



HAL
open science

Photodégradation de contaminants organiques de l'eau par l'intermédiaire d'une phénalénone supportée

Maya Aimeur

► To cite this version:

Maya Aimeur. Photodégradation de contaminants organiques de l'eau par l'intermédiaire d'une phénalénone supportée. Sciences de la Terre. Université de Limoges; Université Saad Dahlab de Blida (Algérie), 2020. Français. ⟨NNT : 2020LIMO0075⟩. ⟨tel-03850227⟩

HAL Id: tel-03850227

<https://theses.hal.science/tel-03850227v1>

Submitted on 13 Nov 2022

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.



HAL Authorization

Université de Limoges
ED 614 - Chimie, Environnement, Géosciences, Agrosociences (CEGA)
Laboratoire PEIRENE EA 7500

Université de Blida 1
Laboratoire Eau Environnement et Développement Durable (EEDD)

Thèse préparée en cotutelle pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges et de l'Université de Blida 1
Spécialité Sciences pour l'Environnement

Présentée par
Maya Aimeur Moussaoui

Soutenue le 12 Novembre 2020

**Photodégradation de contaminants organiques de l'eau par
l'intermédiaire d'une phénalénone supportée**

Thèse dirigée par Michel BAUDU et Faiza ZERMANE

JURY :

Rapporteurs :

M. Hakim Lounici, Professeur, Université de Bouira
M. Patrick Mazellier, Professeur, Université de Bordeaux

Examineurs :

M. Youcef Boucheffa, Professeur, USTHB Alger
M. Omar Bouras, Professeur, Université de Blida 1
M. Khalil Hanna, Professeur, ENSC Rennes
M. Nicolas Villandier, Maître de conférences, Université de Limoges
M. Michel Baudu, Professeur, Université de Limoges
Mme. Faiza Zermane, Professeur, Université de Blida 1



Le temps met tout en lumière

Thalès

Remerciements

Ce travail de thèse a été mené dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre l'université de Blida en Algérie et l'université de Limoges en France, financée par le partenariat Franco-Algérien Hubert Curien PHC Tassili.

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Omar BOURAS, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire EEDD à l'université de Blida, M. Michel BAUDU et M. Vincent SOL de m'avoir accueilli au sein du GRESE devenu par la suite PEIRENE à l'Université de Limoges.

Je remercie mes deux directeurs de thèse : Mme. Faiza Zermane pour sa confiance et ses encouragements dès le début de l'aventure à Blida ainsi que son implication pour la mise en place du PHC tassili qui m'a permis de poursuivre l'aventure à Limoges. M. Michel BAUDU également pour sa confiance, ses encouragements, sa disponibilité et son soutien sans faille durant tout mon séjour Limougeaud.

Mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du Jury : M. Hakim LOUNICI et M. Patrick MAZELLIER pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie M. Youcef BOUCHEFFA, M. Omar BOURAS, M. Khalil HANNA et M. Nicolas VILLANDIER d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je remercie le partenariat Hubert Curien PHC Tassili pour le financement de cette thèse.

Un grand merci aux équipes techniques et administratives de l'université de Blida et l'université de Limoges.

Mes sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire PEIRENE sans qui cette thèse aurait eu un goût différent.

Enfin je dédie ce travail de thèse à mes parents qui m'ont toujours soutenue et qui continuent encore à le faire aujourd'hui...à ma belle-mère et mon beau père parti trop tôt...à toute ma famille et mes amis...à mes enfants Samy et Rayan et à mon cher mari Lamine dont le soutien inconditionnel a permis la concrétisation de ce projet...cette thèse est aussi la tienne...

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Nomenclature

Notation	Signification	Unité
ΔP	Perte de charge à travers le lit	Pa
μ	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s
a_s	Surface spécifique de la particule	$m^2 \cdot g^{-1}$
c	Célérité de la lumière	$m \cdot s^{-1}$
C	Concentration	$g \cdot L^{-1}$
C_0	Concentration initiale	$g \cdot L^{-1}$
C_d	Coefficient de la force de traînée	-
C_{in}	Concentration à l'entrée du réacteur	$g \cdot L^{-1}$
C_{out}	Concentration à la sortie du réacteur	$g \cdot L^{-1}$
d	Diamètre de la particule	m
d_{10}	10% des particules ayant un diamètre inférieur au d_{10}	m
d_{90}	10% des particules ayant un diamètre supérieur au d_{90}	m
d_{eff}	Diamètre effectif	m
d_s	Diamètre surfacique équivalent	m
d_v	Diamètre volumique équivalent	m
E	Energie des photons	J photons ⁻¹
$E(t)$	Distribution du temps de séjours	s^{-1}
F_A	Poussée d'Archimède	N
F_f	Force de traînée	N
F_{in}	Flux de matière entrant	$g \cdot s^{-1}$
F_{out}	Flux de matière sortant	$g \cdot s^{-1}$
g	Constante de pesanteur	$m \cdot s^{-2}$
h	Constante de Planck	J.s. photons ⁻¹
H	Hauteur du lit de particules	m
K	Perméabilité du lit de particule	m^2
k	Constante cinétique d'ordre 1	min^{-1}
N	Quantité de matière	g
P	Poids	N
ϕ	Compacité du lit	-
Q	Débit	$L \cdot h^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	-
S	Surface du lit de particules	m^2
S_p	Surface de la particule	m^2
t	Temps	s
u	Vitesse relative du fluide par rapport au solide	$m \cdot s^{-1}$
U_f	Vitesse du fluide	$m \cdot s^{-1}$
U_l	Vitesse terminale de chute des particules	$m \cdot s^{-1}$
U_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation	$m \cdot s^{-1}$
V	Volume du lit de particules	m^3
V_p	Volume de la particule	m^3
V_R	Volume du réacteur	L
x	Porosité interne	-
ε	Porosité externe	-
λ	Longueur d'onde	nm
ρ	Masse volumique du fluide	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_s	Masse volumique de la particule	$kg \cdot m^{-3}$

τ	Temps de séjour théorique	s
Φ_s	Facteur de sphéricité des particules par rapport à la surface	-

Liste des publications et communications

- **Publications dans des revues internationales**

Aimeur, M., Godard, J., Baudu, M., Bregier, F., Villandier, N., and Zermane, F. (2021). Photodegradation of tebuconazole in a fluidized bed reactor mediated by phenalenone supported on sand. *Chemical Engineering Journal* 410, 128332.

Godard, J., **Aimeur, M.**, Villandier, N., Zermane, F., Bregier, F., Sol, V., and Baudu, M. (2021). Photodegradation of tebuconazole mediated by a novel hybrid phenalenone based photosensitizer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 408, 113124.

Aimeur, M., Baudu, M., Zermane, F., Joussein, E., and Bouras, O. (2021). Evaluation of the use of free or supported phenalenone based on natural halloysite for phenol photodegradation in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 404, 112904.

- **Communications dans des conférences internationales**

Aimeur M., Zermane F., Bergeron A., Baudu M. Potentiel d'utilisation de la phénalénone et mécanisme de photodégradation de polluants organiques dans l'eau. 13ème congrès international du GRUTTEE. 18-20 Février 2020, Rennes, France. Communication orale.

Aimeur M., Zermane F., Baudu M. Photodegradation of water organic micropollutants by hybrid photosensitizer based on natural Halloysite. 17th conference on chemistry and the environment. June 16-20, 2019, Thessaloniki, Greece. Communication orale.

Aimeur M., Zermane F., Baudu M. Elaboration of hybrid photosensitizer based on natural clays for water micropollutants photodegradation. International conference on clay science and technology. July 1-5, 2019, Paris, France. Communication poster.

- **Communication dans une conférence nationale**

Aimeur M., Zermane F., Lacemon J., Baudu M. développement d'un matériau à base de photosensibilisateur et d'argile pour la photodégradation du 4-nitrophénol. Séminaire national de Génie des procédés. 07-08 Novembre 2018. Université de Blida, Algérie. Communication poster.

Table des matières

Introduction générale.....	14
Chapitre I. Bibliographie	19
I.1. Les photosensibilisateurs et la photosensibilisation	20
I.1.1. Généralités	20
I.1.2. Principe.....	22
I.1.2.1. Les photoréactions de type I	26
I.1.2.2. Les photoréactions de type II	26
I.1.3. Types de photosensibilisateurs	28
I.1.3.1. Les photosensibilisateurs inorganiques.....	28
I.1.3.1.1. Les semi-conducteurs	28
I.1.3.1.2. Les complexes de métaux de transition	29
I.1.3.2. Les photosensibilisateurs organiques.....	29
I.1.3.2.1. Les colorants organiques	30
I.1.3.2.2. Les hydrocarbures aromatiques	30
I.1.3.2.3. Les tétrapyrrolles.....	34
I.2. Photosensibilisateurs et traitement des eaux	39
I.2.1. Photosensibilisateurs utilisés	39
I.2.2. Photo-oxydation en milieu homogène	41
I.2.3. Photo-oxydation en milieu hétérogène.....	45
I.3. Les Argiles	49
I.3.1. Généralités	49
I.3.2. L’halloysite et la kaolinite	52
I.4. Les photoréacteurs	58
I.4.1. Conception et critères de configuration.....	58
I.4.2. Types de photoréacteurs	58
I.4.3. Les lits fluidisés	66
I.4.3.1. Principe.....	66
I.4.3.2. Caractéristiques des particules et du lit de particules	69
I.4.3.3. Description théorique de la fluidisation des particules	72
I.5. Conclusion chapitre I	75
Chapitre II. Evaluation de l’utilisation de la phénalénone pour la photodégradation du phénol en solution aqueuse	77
II.1. Introduction chapitre II.....	78
II.2. Partie expérimentale	81
II.2.1. Introduction	82
II.2.2. Materials and Methods	85
II.2.2.1. Preparation of the hybrid photosensitizer.....	85
II.2.2.2. Photodegradation experiments	85
II.2.2.3. Quantitative determination of organics.....	88
II.2.2.4. Data analysis	88
II.2.3. Results and discussion	89
II.2.3.1. Characterization of the hybrid photosensitizer.....	89
II.2.3.2. pH effect	91
II.2.3.3. Irradiation control	92
II.2.3.4. Optimization.....	94

II.2.3.4.1. O ₂ transfer.....	94
II.2.3.4.2. Effect of the PN/phenol molar ratio	95
II.2.3.4.3. Effect of the support	95
II.2.3.5. Identification of the mechanism	97
II.2.4. Conclusion	101
II.3. Conclusion chapitre II	102
Chapitre III. Synthèse de la phénalénone supportée sur le sable et son évaluation pour la photodégradation du tébuconazole	104
III.1. Introduction chapitre III	105
III.2. Partie expérimentale	107
III.2.1. Introduction.....	108
III.2.2. Materials and Methods.....	110
III.2.2.1. Products.....	110
III.2.2.2. Preparation of phenalenone-functionalized sand.....	110
III.2.2.2.1. Sand activation	110
III.2.2.2.2. Silanization of activated sand	111
III.2.2.2.3. Grafting of the PN derivatives	111
III.2.2.2.4. Material characterization.....	112
III.2.2.3. Photodegradation experiments	112
III.2.2.3.1. Irradiation apparatus.....	112
III.2.2.3.2. Quantitative determination of organic compounds.....	113
III.2.2.3.3. Data analysis	114
III.2.3. Results and discussion	114
III.2.3.1. Preparation and characterization of sand-grafted phenalenone	114
III.2.3.2. Effect of the PN/TEB molar ratio under homogeneous conditions	121
III.2.3.3. Effect of PN grafting on sand	123
III.2.3.4. PN-Sand A lifetime	126
III.2.3.5. Identification of the photodegradation mechanism.....	128
III.2.4. Conclusion	129
III.3. Conclusion chapitre III.....	131
Chapitre IV. Photodégradation du tébuconazole en réacteur à lit fluidisé par l'intermédiaire de la phénalénone supportée sur le sable.....	133
IV.1. Introduction chapitre IV.....	134
IV.2. Partie expérimentale	136
IV.2.1. Introduction.....	137
IV.2.2. Materials.....	139
IV.2.2.1. Catalytic material.....	139
IV.2.2.1.1. Preparation of PN-sand.....	139
IV.2.2.1.2. Material characterization	140
IV.2.2.2. Reactors.....	143
IV.2.2.2.1. Laboratory device	143
IV.2.2.2.2. Fluidized bed pilot unit.....	143
IV.2.2.3. Photodegradation experiments	146
IV.2.2.3.1. Photodegradation experiments in the laboratory.....	146
IV.2.2.3.2. Photodegradation experiments in the fluidized bed reactor	146
IV.2.2.3.3. Quantitative determination of the tebuconazole	147
IV.2.2.3.4. Description of the kinetic in batch reactor	148

IV.2.2.4. Modeling considerations	149
IV.2.2.4.1. Bed expansion	149
IV.2.2.4.2. Hydrodynamic considerations	151
IV.2.3. Results.....	152
IV.2.3.1. Photooxidation of tebuconazole in laboratory photoreactor	152
IV.2.3.1.1. Effect of the emission band of the LEDs.....	152
IV.2.3.1.2. Kinetic study.....	153
IV.2.3.2. Fluidized bed reactor	156
IV.2.3.2.1. Bed expansion model	156
IV.2.3.2.2. Reactor hydrodynamics	157
IV.2.3.3. Photooxidation of tebuconazole in a fluidized bed reactor	158
IV.2.3.3.1. Kinetics in discontinuous reactor	158
IV.2.3.3.2. Kinetics in an opened reactor	160
IV.2.4. Conclusion	162
IV.3. Conclusion chapitre IV	163
Conclusion générale	165
Références bibliographiques.....	170

Table des illustrations

Figure I-1: Diagramme de Jablonski illustrant les transitions entre les états électroniques de niveaux d'énergie différents d'une molécule organique (Wardle, 2009).	23
Figure I-2. Structure chimique de la phénalénone.	31
Figure I-3 : Spectre d'absorbance de la phénalénone dans de l'eau.	32
Figure I-4 : Spectre UV-Visible pour une porphyrine base libre (a) et une porphyrine métallée (b) (Marets, 2015).	35
Figure I-5: Représentation d'une phtalocyanine de zinc.	36
Figure I-6: Spectre d'absorbance d'une phtalocyanine de zinc hydrosoluble.	36
Figure I-7: Voies de synthèse des phtalocyanines à partir de différents précurseurs (Ongarora, 2012).	38
Figure I-8 : Mécanisme de photoxydation du phénol (Gerdes et al., 1997).	42
Figure I-9 : Structure de la kaolinite et de l'halloysite (Bauluz, 2015).	52
Figure I-10: Photoréacteur annulaire (Héquet et al., 2000).	60
Figure I-11: Photoréacteur à circulation avec des lampes placés autour du réacteur (Rezaei et al. 2017).	61
Figure I-12: Photoréacteur solaire à lit fluidisé avec recirculation de flux (Shet and Vidya, 2016).	61
Figure I-13: Schéma de fluidisation d'un lit fixe de particules granulaire (http://enseeiht.fr).	66
Figure I-14: Bilan des forces exercées sur une particule dans un lit fluidisé.	67
Figure I-15: Perte de charge en fonction de la vitesse du fluide.	68
Figure II-1. Reactor settings for the phenol photodegradation experiments.	86
Figure II-2. Absorbance wavelength of PN in water.	87
Figure II-3. TEM observation of raw halloysite.	90
Figure II-4. XRD patterns of raw halloysite both before and after PN adsorption - Qtz and Crs refer to quartz and cristobalite, respectively.	90
Figure II-5. Photodegradation of 5.5×10^{-5} M of phenol in the presence of 5.5×10^{-5} M of free PN at various pH values under UV irradiation.	92
Figure II-6. Effect of intensity and irradiation type on 5.5×10^{-5} M of phenol in the presence of 5.5×10^{-5} M of free PN at pH 12 under UV and visible irradiation.	94
Figure II-7. Photodegradation of 5.5×10^{-5} M of phenol in the presence of 5.5×10^{-5} M of free PN and supported PN on halloysite PN-HNTs, with an equivalent of 5.5×10^{-5} M at pH 12 under UV irradiation.	97
Figure II-8. Photodegradation of 5.5×10^{-5} M of 4-nitrophenol in the presence of 5.5×10^{-5} M of free PN at various pH.	98
Figure II-9. Phenol photodegradation of 5.5×10^{-5} M in the presence of 5.5×10^{-5} M free PN, O_2 , 0.2 M of sodium azide, 0.2 M of propan-2-ol or nitrogen bubbling at pH 12 under UV irradiation.	100

Figure III-1. Synthetic pathways of CuAAC and thiol-ene click reactions.	116
Figure III-2. UV-visible spectra of N ₃ -sand, PNP adsorbed on sand, PN-Sand A and PN in H ₂ O.....	119
Figure III-3. SEM images of PN-Sand x10 000, and EDX analysis of sand (A) and PN-sand (B)	120
Figure III-4. Effect of the molar ratio R=PN/TEB on TEB photodegradation under air saturation with UV (A) and visible (B) irradiation.....	122
Figure III-5. Time course of TEB photodegradation (initial concentration 6.5 x 10 ⁻⁸ M) under air saturation in presence of i) 5 × 10 ⁻⁵ M of PN (free PN) ii) an equivalent of 3.9 x 10 ⁻⁵ M of PN-Sand A iii) 10 g.L ⁻¹ of raw sand (Sand adsorption) under UV (A) or visible irradiation (B) and PN-Sand A in the dark (PN-Sand A adsorption).	124
Figure III-6. First order plot of 6.5 × 10 ⁻⁸ M TEB photodegradation in presence of 3.9 x 10 ⁻⁵ M of PN-Sand A under air saturation with UV and visible irradiation.	125
Figure III-7. Removal curve of 6.5 × 10 ⁻⁸ M of TEB in presence of 3.9 x 10 ⁻⁵ M of PN supported (PN-Sand A) under air saturation with UV (A) and visible irradiation (B).....	127
Figure IV-1. SEM images of PN-Sand x10 000 of sand (A) and PN-sand (B).	141
Figure IV-2. UV-visible, diffuse reflectance spectra of the PN-sand.....	142
Figure IV-3. Reactor settings for the TEB photodegradation experiments.	143
Figure IV-4. Fluidized bed reactor settings for the TEB photodegradation experiments	145
Figure IV-5. Concentration decrease of 20 µg.L ⁻¹ of TEB in batch reactor using 10g.L ⁻¹ of PN-sand under both blue (435 nm-465 nm) and purple (380 nm-440 nm) LED irradiation.	152
Figure IV-6. Concentration decrease of 20 µg.L ⁻¹ of TEB in batch reactor with varying PN-sand loadings at 10, 20 and 30 g.L ⁻¹ under blue LED irradiation (435 nm-465 nm)) (A), and linearized representation of kinetic (in dotted line, 95% confidence interval) (B).	154
Figure IV-7. Kinetic plot of the photodegradation of 20 µg.L ⁻¹ of TEB in the presence of 30 g.L ⁻¹ of PN-sand loading under blue LED irradiation (435 nm-465 nm) during 3 cycles (in dotted line, 95% confidence interval).....	156
Figure IV-8. Measurement of bed expansion with velocity in the column, along with the relevant model.	157
Figure IV-9. Concentration decrease of 20µg.L ⁻¹ of TEB in the fluidized bed batch reactor in the presence of 30 g.L ⁻¹ of PN-sand loading under blue LED irradiation (435 nm-465 nm) within 3 cycles in the fluidized bed pilot unit.....	159
Figure IV-10. Photodegradation of 20µg.L ⁻¹ of TEB in an open fluidized bed reactor for an inlet concentration of 18.6 µg.L ⁻¹ , a recirculating flow rate of 440 L.h ⁻¹ and an inlet flow rate of 4.2 L.h ⁻¹ (A) and 1.1 L.h ⁻¹ (B).....	161

Table des tableaux

Tableau I-1: Résumé des processus de relaxation montrés dans la figure 1 d'après (Wardle, 2009). ...	24
Tableau I-2: Rendement quantique de l'oxygène singulet généré par la PN dans différents solvants (Schmidt et al., 1994).	33
Tableau I-3: Rendement quantique de l'oxygène singulet généré par la PN dans différentes fraction Eau/méthanol (Schmidt et al., 1994).....	33
Tableau I-4: Propriétés photophysiques de quelques phtalocyanines rapportés par (DeRosa et al., 2002b).	37
Tableau I-5: Exemples de photosensibilisateurs et leur usage dans le traitement des eaux.	40
Tableau I-6 : Photo transformation du 4-Cp pour les conditions données (Ozoemena et al., 2001).....	43
Tableau I-7: Quelques photosensibilisateurs associés à différents matériaux supports.	46
Tableau I-8: Classification des différents types d'argile (Shichi and Takagi, 2000).	51
Tableau I-9: Termes utilisées pour l'halloysite rencontrée dans la littérature (Bauluz, 2015).	53
Tableau I-10: Images MEB et MET montrant la différence de morphologies d'une halloysite tubulaire, et une halloysite sphéroïdale ainsi qu'une kaolinite d'après (Bauluz, 2015).	54
Tableau I-11: Catalyseurs à base d'halloysite testés pour la décomposition d'antibiotiques et de pesticides d'après (Papoulis, 2019).....	56
Tableau I-12: Exemples de photoréacteurs utilisés dans les applications environnementales d'après (Marcelino and Amorim, 2019).	62
Tableau I-13: Exemples de photoréacteurs à lits fluidisés utilisés dans différentes études pour l'élimination de polluants organiques d'après (Bello et al., 2017).	64
Table II-1. Kinetic constants of the effect of two irradiation intensities (reactor type), the PN/phenol molar ratio and irradiation type on phenol photodegradation.	95
Table III-1. Click reaction conditions (a) CuSO ₄ .5H ₂ O, sodium ascorbate, MeOH:H ₂ O 1:1, 24 h, r.t. (b) AIBN, THF, 24 h, 70 °C) and visual results of the reactions.	117
Table III-2. Photodegradation kinetic constant of 6.5×10^{-8} M TEB in presence of 3.9×10^{-5} M of grafted PN (PN-Sand A) under air saturation and estimation of total sorption rate within 3 cycles under UV and visible irradiation.	128
Table III-3. Concentration decrease of 6.5×10^{-8} M of TEB in the presence of 3.9×10^{-5} M of PN supported (PN-Sand A), under air saturation, in the presence of 0.2 M of sodium azide and isopropanol, 0.1 M of p-benzoquinone, or N ₂ condition under UV irradiation, and their related kinetic constants.	129
Table IV-1. Physical properties of the PN-sand.....	142
Table IV-2. Mean residence time (MRT) and evaluation of short-circuiting in the fluidized bed reactor for an inlet flow of 8.64 L.h ⁻¹ and for three recycling flows (300 to 440 L.h ⁻¹)	158

Introduction générale

La présence de différents types de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques est due essentiellement à l'intensification de l'activité humaine et de l'industrialisation sous toutes ses formes. Par conséquent la gestion des ressources en eau est devenue une priorité pour un grand nombre d'usages notamment la potabilisation. Si des opérations de prévention sont possibles et nécessaires notamment par une évolution des pratiques, elles doivent être couplées à du traitement des contaminants à la source.

De nombreuses méthodes de dépollutions des eaux existent telles que l'adsorption, les procédés membranaires et de l'oxydation, avec le développement ces dernières années des technologies d'oxydation avancée qui font appel pour une part importante à la photocatalyse. Les travaux sur l'oxydation photocatalytique et sur les technologies pour le traitement des eaux ne cessent de progresser afin de s'adapter aux substances dites émergentes. Le plus souvent des molécules organiques, qu'on ne détectait pas il y a quelques années (faut notamment de mesures), et qui sont issues de l'agriculture ou de l'industrie pharmaceutique ou agroalimentaire. Le traitement de ces substances dites émergentes est souvent difficile à réaliser par les méthodes conventionnelles (oxydation simple, coagulation floculation, adsorption) qui ne peuvent garantir un résultat suffisant. Parmi les traitements envisageables en oxydation avancée, la photocatalyse est à la base de techniques très prometteuses pour l'élimination de polluants émergents, celle-ci permet une oxydation complète de la plupart des molécules organiques, engendre très peu de sous-produits et opérationnelle à température ambiante ou sous pression atmosphérique.

Les procédés photocatalytiques les plus classiques, peuvent être en phase homogène tel que le couplage d'oxydants comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou l'ozone (O_3) associés à une irradiation UV, ou basés sur une réaction de Fenton (photo-Fenton) (Vogna et al., 2004). L'oxyde de titane (TiO_2) reste la référence en catalyse en phase hétérogène pour le traitement

d'effluent (Mills and Le Hunte, 1997). L'utilisation de semiconducteurs comme le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc (ZnO) pour la photodégradation de polluants organiques dans l'eau a été largement rapporté dans la littérature (Wetchakun et al., 2019). Cependant, leur utilisation est limitée aux irradiations UV ($\lambda < 365$ nm), si bien que des études se sont intéressées au développement de leurs performances en élargissant leurs bandes d'absorbance dans la région visible du spectre par l'ajout par exemple de métaux (Huo et al., 2014) ou de photosensibilisateurs organiques (Diaz-Angulo et al., 2019).

Les procédés photocatalytiques utilisant des intermédiaires organiques, ont aussi été utilisés pour la photodégradation de différents types de polluants organiques dans l'eau en phase homogène, ou supportés sur des supports inorganiques en phase hétérogène. Ils apparaissent comme étant de bons substituants aux semi-conducteurs (Neves et al., 2019). En effet, les photosensibilisateurs tel que le bleu de méthylène, le rose Bengale, les porphyrines, les phtalocyanines et la phénalénone, sous irradiations lumineuses, sont capables de générer de l'oxygène singulet, très efficace pour la dégradation de molécules organiques.

La phénalénone (PN) est considérée comme la référence universelle de production d'oxygène singulet avec un rendement quantique proche de l'unité dans la plupart des solvants et même dans l'eau (Schmidt et al., 1994). Cependant, contrairement à d'autres photosensibilisateurs dont le rendement quantique en oxygènes singulet est plus faible, celle-ci n'a jamais été utilisée dans un contexte de traitement de l'eau pour la photodégradation de polluants organiques. Dans ce type d'étude, la phénalénone est plutôt utilisée comme référence de quantification de l'oxygène singulet.

Ayant un spectre d'absorbance compris entre 300 et 450 nm, son utilisation dans le spectre du visible est tout à fait envisageable, en effet l'excitation de la phénalénone est indépendante de la bande d'émission de la source d'irradiation si celle-ci est comprise entre (335 et 436 nm) (

Schmidt et al., 1994). De plus, récemment la phénalénone a été associée au TiO₂ avec un élargissement de son activité dans le visible (Diaz-Angulo et al., 2019).

Nous nous sommes donc fixés comme objectif de valider l'utilisation de ce photosensibilisateur pour la dégradation de composés organiques susceptibles de se retrouver dans des eaux usées. Pour cela, nous avons choisi, dans un premier temps, d'étudier la photodégradation d'un composé de référence, le phénol, ensuite un fongicide de la famille des triazoles qui sont largement utilisés dans des activités agricoles comme la vigne. L'objectif technologique étant d'intégrer le photocatalyseur dans un procédé de traitement de grands volumes d'eau, nous avons adopté une utilisation en catalyse hétérogène et donc recherché des alternatives pour associer la phénalénone à un support. Deux choix ont été fait : l'utilisation de l'adsorption sur un matériau largement disponible, une argile, et le greffage sur un support classique et neutre, du sable. Ce dernier support, doit permettre la mise en œuvre en réacteur d'un matériau catalytique stable et facile à séparer. Par sa facilité de mise en œuvre et en particulier dans la modulation de l'irradiation des particules, nous avons choisi de développer la technique en réacteur à lit fluidisé biphasique. Le matériau catalytique sera donc préparé pour satisfaire à cette technologie : stabilité mécanique, taille et densité. La validation d'un certain nombre de paramètres du procédé de dépollution sera réalisée par changement d'échelle en passant des réacteurs de laboratoires à une échelle pilote de plusieurs dizaines de litres.

Le manuscrit est composé de 4 chapitres précédés d'une introduction générale.

Le Chapitre I est une étude bibliographique abordant principalement les principes fondamentaux des réactions de photosensibilisation, les différents types de photosensibilisateurs et leurs applications ainsi que les types de supports utilisés en photocatalyse hétérogène et enfin la conception et la mise en œuvre de réacteurs à lit fluidisés.

Le but étant d'identifier le positionnement d'utilisation de la PN en photocatalyse pour la

photodégradation de polluants organiques dans l'eau, de comprendre les réactions de photosensibilisations et de mettre en place une stratégie de développement du procédé adapté à notre contexte.

Le chapitre II sera consacré à la validation de l'utilisation de la PN en solution aqueuse pour la photodégradation de polluants organiques dans l'eau d'une part mais aussi de son utilisation supportée sur des nanotubes d'halloysites (HNTs) par voie d'adsorption. Nous présenterons les cinétiques de photodégradation du phénol en phase homogène et en phase hétérogènes et nous rapporteront aussi l'influence des conditions opératoires telles que le pH, le type et l'intensité d'irradiation le ratio molaire PN/phénol, le but étant d'optimiser le système réactionnel pour une élimination effective du phénol. Nous aborderons aussi le mécanisme réactionnel impliqué lors de l'utilisation de la PN en solution aqueuse.

Le chapitre III sera consacré à l'immobilisation de la PN sur du sable par synthèse chimique et son utilisation pour la photodégradation en phase hétérogène du tébuconazole (fongicide modèle). Le matériau a été obtenu par greffage chimique dans la cadre d'une collaboration interne au laboratoire. Nous présenterons les résultats de la caractérisation du matériau obtenu ainsi que les cinétiques de photodégradation du tébuconazole en phase homogène et hétérogène afin d'évaluer la performance et la durabilité du support dans le temps pour une mise en œuvre en réacteur à lit fluidisé. Le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la photodégradation du tébuconazole utilisant la PN greffée sur du sable est également présenté.

Le chapitre IV sera consacré l'étude de la photodégradation du tébuconazole en réacteur à lit fluidisé utilisant la PN greffée sur le sable. Nous présenterons, dans ce chapitre, les conditions de fonctionnement d'un réacteur à lit fluidisé utilisant l'irradiation LEDs (Light Emitting Diodes) pour une émission dans le visible. Une étude a été réalisée à deux échelles avec les cinétiques de photodégradation du tébuconazole en réacteur batch de laboratoire d'une part et

en réacteur à lit fluidisé fermé d'autre part. Ce changement d'échelle doit permettre de vérifier la transposition possible des paramètres cinétiques et déterminants de la réaction du laboratoire vers une unité opérationnelle. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus lors de la photodégradation du tébuconazole en réacteur à lit fluidisé ouvert, ainsi que les éléments d'un modèle couplant la cinétique chimique à l'hydrodynamique de notre réacteur.

Une conclusion générale termine ce manuscrit. Elle reprend les principaux résultats obtenus et propose des perspectives à ce travail.

Chapitre I. Bibliographie

I.1. Les photosensibilisateurs et la photosensibilisation

I.1.1. Généralités

L'impact de la lumière sur la matière a été pressenti par l'homme depuis l'antiquité. Ce pressentiment était basé principalement sur l'expérience. La lumière du soleil a été utilisée pour le traitement des maladies de la peau sur plusieurs siècles et la méthode était appelée héliothérapie. En effet, il y a plus de 3500 ans, dans l'Égypte ancienne et l'Inde, les guérisseurs utilisaient l'ingestion d'extraits de plantes ou de graines en plus de la lumière solaire pour traiter la leucodermie.

L'observation de phénomènes induits par la lumière a conduit le désir naturel de l'être humain à les comprendre, ce qui a donné naissance progressivement à la photochimie, la photophysique et la photobiologie.

Ce travail concerne particulièrement la photochimie, cette branche de la chimie qui étudie l'interaction de la lumière et de la matière, ses effets chimiques et autres radiations électromagnétiques. Cette interaction lumière-matière peut être une étape d'une réaction chimique, quand la lumière est absorbée, ou comme étape catalytique si celle-ci est réémise pour réagir à nouveau.

L'utilisation de la photosensibilisation comme une partie de cette spécialité et à des fins de traitement de l'eau, connaît un regain d'intérêt de la part des chercheurs ces dernières années. En effet la photosensibilisation s'appuie sur la particularité qu'ont certaines molécules d'absorber la lumière du visible, et par conséquent elles peuvent être excitées directement par le rayonnement solaire, qui est une énergie disponible et durable. De plus, leur utilisation permettrait l'élimination de polluants récalcitrants difficiles à éliminer par les méthodes de traitement classiques, et limiterait la génération de produits intermédiaires souvent toxiques pour la faune et la flore.

Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), la photosensibilisation est définie comme « le processus par lequel une altération photochimique ou photophysique se produit dans une entité moléculaire à la suite de l'absorption initiale du rayonnement par une autre entité moléculaire appelée photosensibilisateur (PS) ». Les photosensibilisateurs (PS_S) sont donc des molécules qui sous l'effet d'irradiations lumineuses ultraviolet (UV) ou visibles sont capables d'absorber le rayonnement et sont par conséquent excités à un état d'énergie plus élevé, permettant le transfert de l'énergie excédentaire au composé cible (Reddy and Kim, 2015). Ils peuvent être des produits chimiques synthétiques ou naturels (Li et al., 2017a).

Les photosensibilisateurs organiques tels que le bleu de méthylène, le rose Bengale, la phénalénone, les porphyrines et les phtalocyanines sont très utilisés en photothérapie dynamique. Sous l'effet de la lumière, ces photosensibilisateurs sont capables de générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS) et plus spécialement de l'oxygène singulet causant ainsi la mort des cellules cancéreuses. Ce type de molécules est aussi étudié dans le cadre de traitements anti-infectieux, mais aussi en application environnementale pour l'élimination de pathogènes et l'oxydation de polluants organiques (Thandu et al., 2015).

Cependant, la réactivité de certains photosensibilisateurs tels que la phénalénone, envers les polluants organiques est peu documentée. Dans ce travail de thèse, nous nous intéresserons principalement à la photodégradation de polluants organiques par l'intermédiaire de la phénalénone.

I.1.2. Principe

Au cours du processus de photosensibilisation, une réaction photochimique se produit induisant la transformation de la matière du fait de son interaction avec la lumière. L'énergie nécessaire à cette transformation est fournie par les photons impliqués E (J photons⁻¹), et elle peut être quantifiée en utilisant la relation de Planck :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{J photons}^{-1}) \quad (\text{I-1})$$

Où :

h : la constante de Planck ($6,6261 \cdot 10^{-34}$ J s photons⁻¹)

c : la célérité de la lumière (m.s⁻¹)

λ : la longueur d'onde du rayonnement considéré (nm)

Quand une molécule est excitée à un niveau d'énergie plus élevé « état non naturel », elle acquiert une quantité d'énergie. Cette énergie se dissipe lors du retour de la molécule de l'état excitée à l'état fondamental, on parle alors de désactivation, celle-ci peut être radiative ou non radiative. Ces transitions, sont représentées conventionnellement par le diagramme de Jablonski (Figure I-1) et les processus de relaxation sont résumés dans le Tableau I-1.

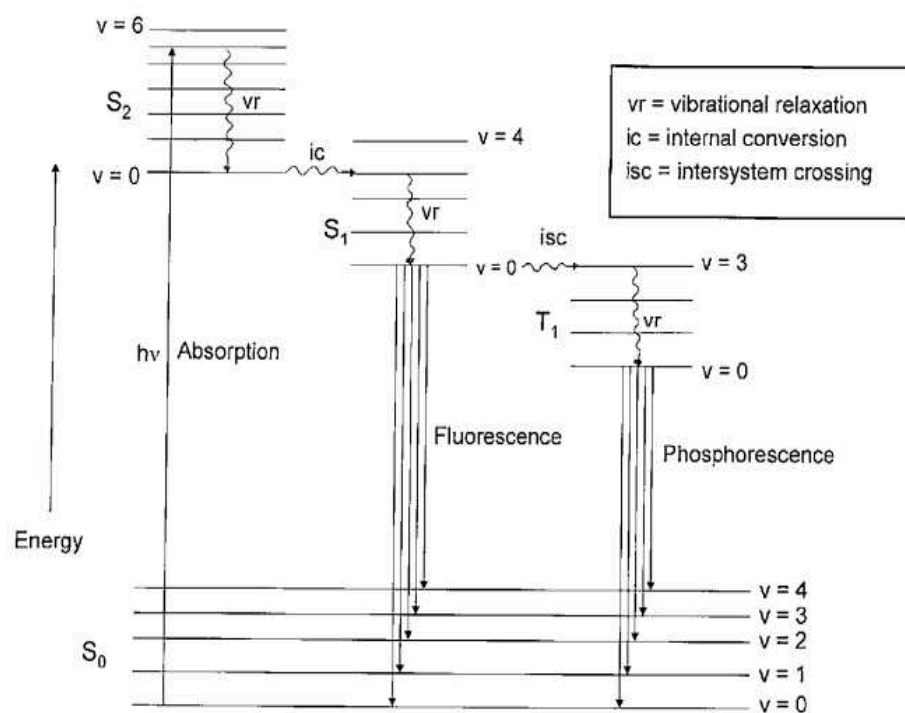


Figure I-1: Diagramme de Jablonski illustrant les transitions entre les états électroniques de niveaux d'énergie différents d'une molécule organique (Wardle, 2009).

Tableau I-1: Résumé des processus de relaxation montrés dans la figure 1 d'après (Wardle, 2009).

Processus de relaxation	Détails
Relaxation vibrationnel (vr)	Implique le passage d'un état vibrationnel excité à un état $V=0$, le tout dans un état électronique stable. Quand les molécules sont excitées, elles rentrent en collision avec d'autres molécules comme celles d'un solvant par exemple $S_2(V=3) \rightarrow S_2(V=0)$. L'excès d'énergie vibrationnelle est dissipé sous forme de chaleur.
Conversion interne (ic)	Implique une transition entre des états vibrationnels ayant la même énergie totale (iso énergétique) et de même multiplicité et ce sans émission de radiation. La conversion interne entre états excités est beaucoup plus rapide que la conversion interne vers $V=0$
Conversion intersystème (isc)	La transition intramoléculaire est interdite par le spin et il n'y a pas d'émission de radiation entre les états iso énergétiques et de multiplicité différente par exemple : $S_1 \rightarrow T_1$
Fluorescence	Emission de photon. La fluorescence implique une transition radiative entre des états de même multiplicité (spin permis). Généralement, du plus bas niveau vibrationnel du plus bas état excité singulet S_1 . $S_1(v=0) \rightarrow S_0 + hv$
Phosphorescence	Emission de photon. La phosphorescence implique une transition radiative entre des états de multiplicités différentes (interdite par le spin). Généralement, du plus bas niveau vibrationnel état excité triplet T_1 . $T_1(v=0) \rightarrow T_1 + hv$

Cette interaction lumière-matière se manifeste par trois phénomènes de base liés à la transition d'électrons entre deux états d'énergies. Ces trois transitions sont l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée (Wardle, 2009).

L'absorption est décrite comme étant un phénomène dans lequel un photon possédant une énergie égale à la différence d'énergie entre deux états électroniques, l'utilise pour déplacer un électron de l'état fondamental à un état d'énergie plus élevé (état excité). Lors de cette transition, le photon est complètement détruit et l'énergie électromagnétique est absorbée et transformée en énergie électronique, laquelle peut être restituée par la molécule lors des transitions vers d'autres états électroniques d'énergies moindres.

Le phénomène d'absorption de la lumière est décrit par les lois de Grotthus et Draper et la loi de Stark-Einstein.

La loi de Grotthus et Draper stipule que seule la lumière absorbée par une entité chimique peut provoquer une réaction, alors que la loi de Stark-Einstein, stipule que pour chaque photon absorbé, seulement une seule molécule est excitée, ce qui permet d'établir une relation linéaire entre le nombre de photons absorbés et le nombre de molécules excitées. Cependant, cette loi est limitée par la puissance de l'intensité d'irradiation appliquée sur un système chimique. En effet, elle n'est plus valable pour des sources d'irradiation telles que les lasers où une absorption simultanée ou séquentielle de deux photons ou plus peut se produire.

L'émission spontanée se produit lorsqu'une molécule dans l'état excité (niveau d'énergie élevé) émet un photon possédant une énergie égale à la différence entre les deux états, et cela sans l'influence d'autres molécules. La lumière produite lors de l'émission spontanée est dite lumière incohérente.

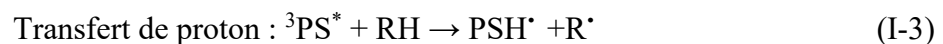
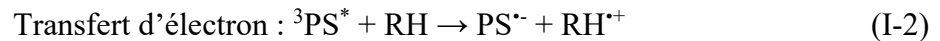
L'émission stimulée se produit lorsqu'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux états, réagit avec une molécule ou un atome excité. La lumière produite lors de l'émission stimulée est dite lumière cohérente et c'est ce qui est utilisée dans les lasers.

Lors du processus de photosensibilisation, les photoréactions passent par deux types de mécanismes, soit le mécanisme de type I, impliquant un transfert d'électron à partir du

photosensibilisateur excité au substrat ou à l'oxygène, soit à travers le mécanisme de type II, dans lequel le transfert d'énergie entre le photosensibilisateur et l'oxygène produit l'oxygène singulet, ou bien les deux types de mécanisme à la fois (Thandu et al., 2015).

I.1.2.1. Les photoréactions de type I

Le mécanisme photoréactionnel de type I, implique un transfert d'électron (I-2) ou un transfert d'hydrogène (I-3) entre le photosensibilisateur (PS) à l'état excité et le substrat (RH). Des radicaux et des ions radicalaires sont alors formés, conduisant à la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) :



Les radicaux PSH[•] et PS^{•-} formés peuvent réagir sur un nouveau substrat ou sur l'oxygène moléculaire à l'état fondamental triplet (³O₂). Cette dernière réaction permet à la fois la formation d'agents oxydants (ROS) et la régénération du PS (I-4) et (I-5) :



L'anion superoxyde O₂^{•-} peut conduire à la formation de radicaux hydroxyles [•]OH.

I.1.2.2. Les photoréactions de type II

Le mécanisme photoréactionnel de type II, conduit après l'excitation du photosensibilisateur, à la production d'oxygène singulet (¹O₂) via un transfert de l'énergie d'excitation du PS à l'état triplet vers l'oxygène moléculaire également à l'état fondamental triplet (I-6) et (I-7) :



L'oxygène singulet ne peut être généré, que par des PSs dont la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité triplet, est supérieure à l'énergie nécessaire à l'oxygène pour passer à l'état singulet. L'oxygène singulet a une durée de vie très courte de quelques μs . Celle-ci est dépendante du solvant utilisé. Malgré cette courte durée de vie, ce dernier est extrêmement réactif (Van Lier and Spikes, 1989). Cette forte réactivité, pourrait être due au fait que l'oxygène singulet réagisse dans un environnement proche de son lieu de formation (Moan and Berg, 1991).

Récemment, il a été rapporté lors de l'utilisation de photosensibilisateurs organiques comme le rose Bengale et la phénalénone, dans un contexte de réaction de photodégradation de certaines molécules organiques en milieu aqueux, que le mécanisme de type I était plus favorable que le mécanisme de type II, souvent supposé lors de l'utilisation du rose bengale, à cause de trois paramètres principaux :

- La permittivité élevée de l'eau, avec une valeur de $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}=80.16$ comparée à celle de solvants polaires comme l'acétonitrile qui est de $\epsilon_{\text{ACN}}=35.94$.
- Une faible concentration en O_2 dans l'eau (0,29 mM) contre une concentration plus élevée en O_2 dans l'acétonitrile de (1.9 mM).
- Une durée de vie de l'oxygène singulet dans l'eau plus faible (2 μs) contre (68 μs) dans l'acétonitrile (Martinez-Haya et al., 2018).

Par conséquent les photosensibilisateurs capables de générer de l'oxygène singulet peuvent contribuer par un mécanisme de type I dans la photodégradation des polluants organiques mais il reste difficile d'anticiper un mécanisme de photodégradation.

Plusieurs paramètres peuvent influencer les réactions de photosensibilisation pour la photodégradation de polluants organiques dans l'eau, tels que, la concentration initiale en PS, la teneur en oxygène du milieu ou encore le pH (Gmurek et al., 2011). D'autres paramètres tels que le type de photosensibilisateur employé, la nature des groupes substituants et le degré de sulfonation dans les phtalocyanines par exemple, ainsi que le mode d'application du système (en suspension ou immobilisé), peuvent être tout aussi importants.

I.1.3. Types de photosensibilisateurs

Il existe plusieurs groupes de molécules absorbants les irradiations lumineuses de type UV ou visible, qui ont montré une capacité à générer des espèces réactives de l'oxygène, on peut les regrouper en deux grands groupes : les photosensibilisateurs inorganiques et les photosensibilisateurs organiques.

I.1.3.1. Les photosensibilisateurs inorganiques

I.1.3.1.1. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) soumis à des irradiations UV sont connus pour leurs capacités à générer des radicaux hydroxyles, pour la photodégradation de composés organiques (Wetchakun et al., 2019). En revanche la production d'oxygène singulet à partir de ces semi-conducteurs a été très peu étudié. Yamamoto et al., (2000) ont réexaminé la production de ces espèces oxygénées à partir du TiO_2 et du ZnO irradiés aux UV. L'oxydation de l'oléate de méthyle par l'oxygène singulet est connue pour donner des 9- et 10-hydroperoxydécénoates. La prédominance des 9- et 10-hydroperoxydes comme produits de réaction détectables par chromatographies en phase gazeuse, prouve l'importante formation d'oxygène singulet par ces semi-conducteurs. Dans cette réaction c'est

le ZnO qui a montré un rendement quantique plus élevé pour la production de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$).

I.1.3.1.2. Les complexes de métaux de transition

Certains complexes inorganiques se sont également révélés être des PS_s efficaces, comme les complexes de métaux de transition du ruthénium Ru (II). Ces derniers ont une absorption relativement forte dans les régions UV-visible du spectre. Ils ont aussi de longues durées de vie d'émission à partir des états de transfert de charge du métal à ligand triplet.

De nombreux complexes de Ru (II) permettent l'extinction d'oxygène dans des solutions aérées. En outre, il est thermodynamiquement possible pour de nombreux complexes de di-imine de Ru (II) de sensibiliser l'oxygène.

De nombreux PS_s à base de Ru se sont révélés être des producteurs efficaces de $^1\text{O}_2$, plus efficaces que le bleu de Méthylène, et comparable au Rose Bengale qui est largement utilisé. Les complexes de métaux de transition du Ru ne sont pas seuls dans leur capacité à photosensibiliser l'oxygène. La trempe des états excités luminescents des complexes polypyridyliques de chrome Cr (III) a également fait l'objet d'études pendant quelques années (Jamesian et al., 1981)

I.1.3.2. Les photosensibilisateurs organiques

Ce sont des photosensibilisateurs très efficaces car ils possèdent des états triplets d'énergies appropriées pour la sensibilisation de l'oxygène. Ce type de photosensibilisateurs peut être divisé en trois sous-groupes, les colorants organiques, les tétrapyrrolles et les hydrocarbures aromatiques.

I.1.3.2.1. Les colorants organiques

On distingue plusieurs types de colorants organiques qui peuvent absorber le rayonnement lumineux. Le bleu de méthylène qui est un colorant de phénothiazinium, se caractérise par une forte absorbance dans la gamme de longueur d'onde de 550 à 700 nm. Le rose Bengale et l'éosine qui sont des colorants xanthènes, ont une forte absorption dans la zone verte du spectre visible entre 480-550 nm. Ils produisent de l'oxygène singulet à des rendements quantiques élevés (Redmond et al. 1999). l'augmentation du nombre et la masse atomique des substituants halogènes présent sur le squelette du xanthène provoque un décalage maximal du pic vers le rouge. Les dérivés de tétra-iodo xanthène, comme le rose Bengale et l'érythrosine B, sont généralement des photosensibilisateurs plus efficaces que d'autres dérivés halogénés (DeRosa et al., 2002a).

I.1.3.2.2. Les hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques tels que les naphthalènes, les anthracènes et les biphényles ont été étudiés pour leur capacité de photosensibilisation. Il a été démontré qu'il y avait une compétition entre les interactions de transfert de charge et la voie de transfert d'énergie, celle-ci, était plus importante pour les biphényles que pour les naphthalènes (McGarvey et al., 1992).

La capacité de photosensibilisation des quinones joue un rôle important dans les processus biologiques. Gutiérrez et al., (1997) ont obtenu des rendements quantiques élevés pour la production de l'oxygène singulet à partir d'une gamme de dérivés quinoniques, anthraquinoniques. Ces auteurs ont pu démontrer que ces composés étaient d'excellents sensibilisateurs pour l'oxygène singulet dans des solvants aprotiques ainsi que des extincteurs modérés de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) par désactivation physique.

- ***La phénalénone***

La phénalénone (PN) appelée aussi périnaphthénone ou 1H-phénalèn-1-one est une cétone aromatique dont la structure chimique est présentée en Figure I-2. Elle a été largement utilisée comme un sensibilisateur d'oxygène singulet et décrite comme étant photo-stable avec des rendements quantiques en oxygène singulet proche de l'unité dans la plupart des solvants qu'ils soient apolaires ou polaires comme l'eau. Elle est pour cette raison considérée comme la référence universelle pour la détermination du rendement quantique de production d'oxygène singulet. (Schmidt et al., 1994) .

Les dérivés de la PN se retrouvent dans les plantes et les fruits. La présence des dérivés phényl-phénalèn-1-one qui sont des phytoalexines antifongiques puissants dans les végétaux joue un rôle important dans leur protection contre les pathogènes. En effet ces dérivés peuvent agir comme des photosensibilisateurs producteurs d'oxygène singulet et utilisant l'énergie solaire pour mettre en place leur défense (Sandoval-Altamirano et al., 2018).

L'activité de la PN en photothérapie dynamique et en désinfection de l'eau est bien documentée (Thandu et al., 2015). Sa réactivité pour la photodégradation de molécules organiques a été étudiée dans des études pour la détermination de mécanismes réactionnels pour des molécules comme le cycloxydim (Monadjemi et al., 2012), le tryptophane (Lorente et al., 2014) ou le diclofénac et le paracétamol (Martinez-Haya et al., 2018).

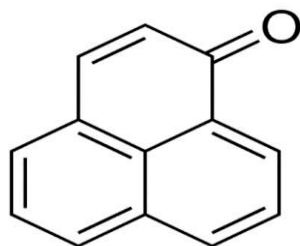


Figure I-2. Structure chimique de la phénalénone.

Le rendement quantique de l'oxygène singulet généré par la sensibilisation de la PN est indépendant de sa concentration pour des valeurs allant jusqu'à $2,7 \times 10^{-3}$ M. Il est aussi indépendant de la longueur d'onde d'excitation si celle-ci est comprise entre 337 et 436 nm (Schmidt et al.1994).

La Figure I-3 représente le spectre d'absorbance de la phénalénone dans l'eau.

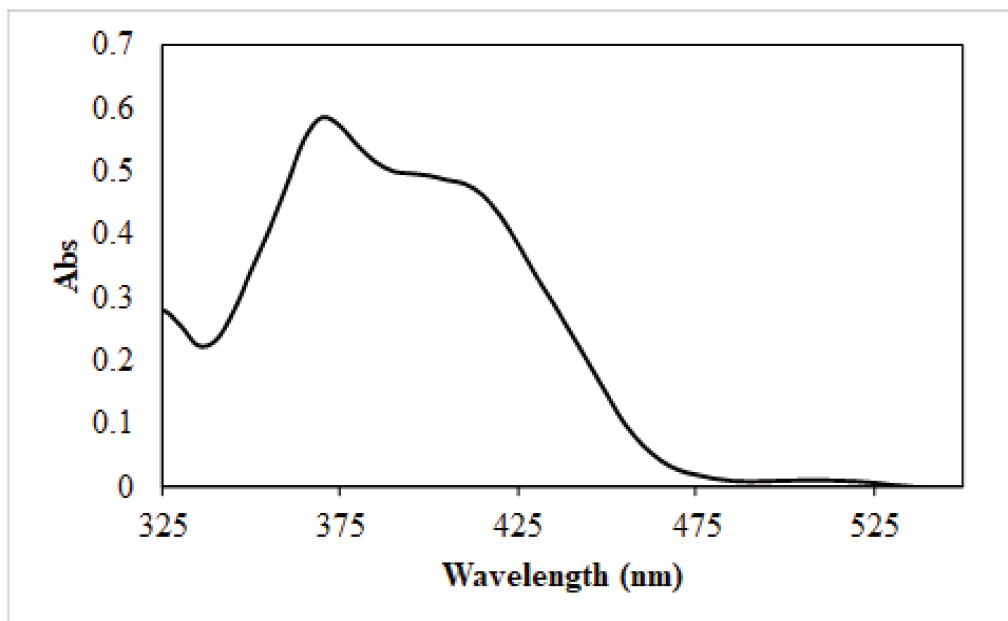


Figure I-3 : Spectre d'absorbance de la phénalénone dans de l'eau.

La variation du rendement quantique avec les solvants est minimale comme le montre le Tableau I-2 .

Tableau I-2: Rendement quantique de l'oxygène singulet généré par la PN dans différents solvants (Schmidt et al., 1994).

Solvant	$\frac{v_c^s}{v_c^{ACN}}$
ACN	1.00
MOH	0.95±0.02
ACT	1±0.02
POH	0.94±0.03
THF	0.96±0.02
BRB	0.96±0.02
CHL	0.97±0.02
IOH	0.94±0.03
TOL	0.99±0.02
BNZ	0.98±0.02
TET	0.97±0.02
CHX	0.95±0.02

Comme le montre le Tableau I-3, la PN génère de l'oxygène singulet dans de l'eau saturée en O₂ ou dans des mélanges eau/méthanol avec le même rendement que dans le méthanol (Schmidt et al., 1994).

Tableau I-3: Rendement quantique de l'oxygène singulet généré par la PN dans différentes fraction Eau/méthanol (Schmidt et al., 1994).

H₂O in MOH (Vol.%)	$\frac{v_c^s}{v_c^{MOH}}$
0	1.00
20	0.98±0.03
50	1.01±0.03
80	1.02± 0.03
90	1.01± 0.03
100	1.01± 0.03

I.1.3.2.3. Les tétrapyrrolles

Les photosensibilisateurs tétrapyrrolyques comme les porphyrines et les phtalocyanines ont reçu une attention particulière de la part des chercheurs ces dernières années, leurs présence dans le milieu naturel, en plus de leurs faible cytotoxicité dans l'obscurité, font d'eux des candidats idéaux pour les applications biologiques comme en photothérapie dynamique (Li et al., 2017a) et en applications environnementales, grâce à leurs propriétés photo physiques et photochimiques. En effet, plusieurs études ont concerné leurs utilisations dans un contexte d'oxydation de polluants organiques en traitement de l'eau (Gerdes et al., 1997 ; Ozoemena et al., 2001).

Ces photosensibilisateurs sont connus pour leurs capacités à absorber plusieurs longueurs d'ondes dans la région de l'UV-visible. Les deux plus importantes bandes d'absorbance sont la bande de Soret dans le bleu et la bande-Q dans le rouge (Figure I-4) qui représentent les composants importants de la lumière solaire. Les tétrapyrrolles se caractérisent aussi par une longue durée de vie de l'état triplet, d'un rendement quantique relativement élevé et ils peuvent être métallés au centre par la plupart des métaux du tableau périodique. Aussi, ils peuvent être substitués par différents groupements fonctionnels, ce qui peut leur conférer des propriétés photo physiques différentes à ajuster selon le besoin de leur application (DeRosa et al., 2002b).

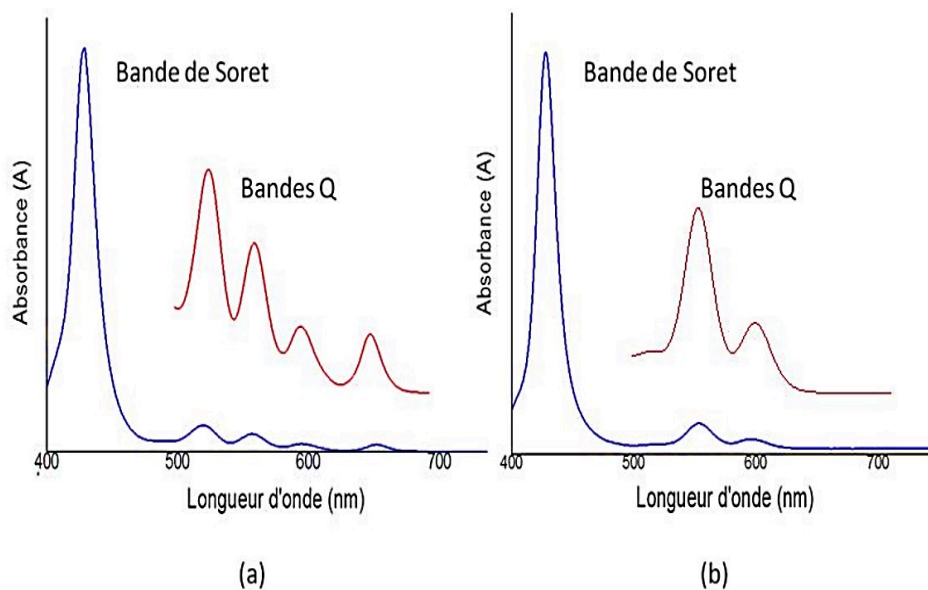


Figure I-4 : Spectre UV-Visible pour une porphyrine base libre (a) et une porphyrine métallée (b) (Marets, 2015).

Les phtalocyanines ont des coûts de synthèse moindres que les porphyrines et sont donc des molécules pouvant être utilisées dans des applications où les molécules ciblées sont en grandes quantités comme c'est le cas en environnement.

Les phtalocyanines, sont des dérivés du squelette de porphyrine ; c'est une classe importante de macrocycles intensément colorés (Leznoff and Lever, 1996). Les phtalocyanines diffèrent des porphyrines par les atomes d'azote individuels qui lient leurs unités pyrroles. En plus elles sont plus stables que les porphyrines, elles peuvent être métallées par la plupart des métaux et plusieurs groupements peuvent être substitués afin de mieux maîtriser leurs réactivités. La Figure I-5 représente une phtalocyanine métallée au centre par du zinc.

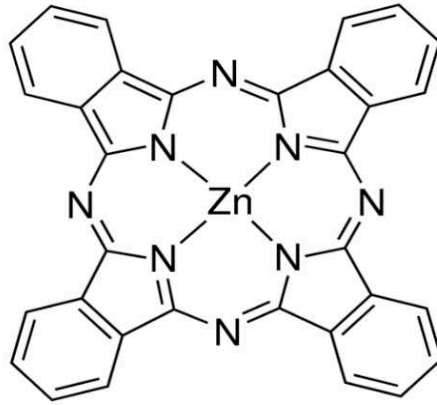


Figure I-5: Représentation d'une phtalocyanine de zinc.

La conjugaison prolongée, apportée par les anneaux benzéniques périphériques, renforce l'absorption à des longueurs d'onde plus grandes. La plus grande longueur d'onde où elles absorbent est dans le rouge (bande Q), ce qui se rapproche de la longueur d'onde d'émission du soleil, la Figure I-6 représente le spectre d'une phtalocyanine de zinc hydrosoluble.

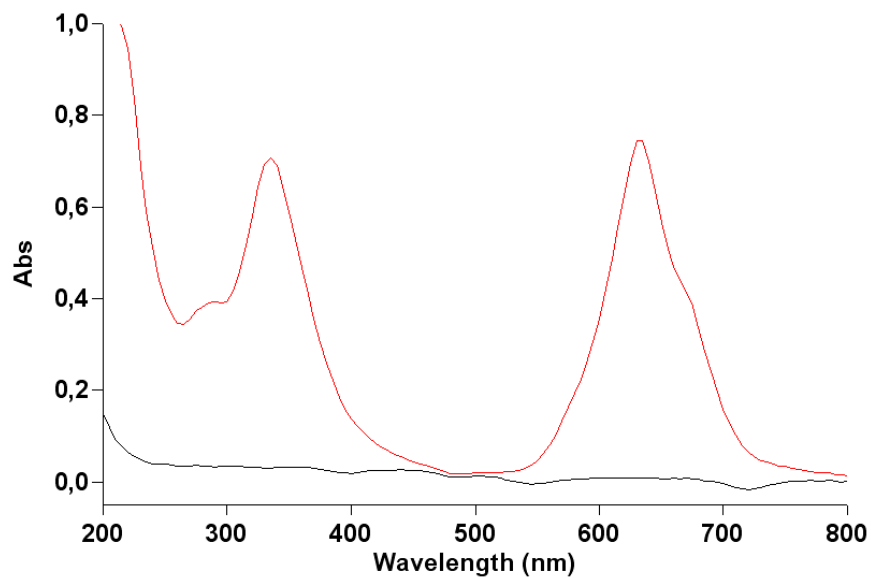


Figure I-6: Spectre d'absorbance d'une phtalocyanine de zinc hydrosoluble.

Sous l'effet d'irradiation lumineuse visible, les phtalocyanines sont capables de générer de l'oxygène singulet, les rendements quantiques de production de l'oxygène singulet (ϕ_{Δ}) et des états triplets (ϕ_T) ainsi que sa durée de vie à l'état triplet $\tau_T(\mu\text{s})$ diffèrent selon le type de phtalocyanines et le solvant, comme le montre le Tableau I-4.

Les phtalocyanines contenant des ions métalliques diamagnétiques comme le Zn^{2+} ou le Al^{3+} se caractérisent par une longue durée de vie de l'état triplet et un rendement quantique de production d' $^1\text{O}_2$ relativement élevé, deux caractéristiques importantes pour un bon photosensibilisateur, comme le montre l'exemple de la phtalocyanine tetrasulfonate de zinc (AnPcTS), celle-ci se caractérise par une durée de vie élevée de l'état triplet (245 μs) et un rendement quantique de production de l' $^1\text{O}_2$ relativement élevé (0.45), alors que les complexes avec des ions paramagnétiques de transitions comme le CuPcTS ont une durée de vie plus courte de 0,06 et un rendement quantique (ϕ_{Δ}) nulle.

Tableau I-4: Propriétés photophysiques de quelques phtalocyanines rapportés par (DeRosa et al., 2002b).

Complex	λ_{max}	$\log \epsilon$	$\tau_T (\mu\text{s})$	Φ_T	Φ_{Δ}
Pc	698	5.21	140	0.14	0.16 (CH ₃ OD)
PcTS ⁴⁻	702		170	0.22	0.17 (CH ₃ OD)
CuPc	678	5.34	0.035	0.7	0
ZnPcTS	690	5.47	245	0.56	0.45
CuPcTS	670		0.06	0.92	0

Selon leur type, les phtalocyanines peuvent présenter une activité et une stabilité photocatalytique différente, qui est dépendante du pH, de leurs sensibilité à s'hydrolyser et leurs tendances à former des agrégats (Gerdes et al., 1997).

Contrairement aux photosensibilisateurs de 1^{ère} génération, soit les porphyrines et hématorphyrines naturelles, les phtalocyanines sont très peu présentes dans la nature. Elles

font partie des photosensibilisateurs de 2^{ème} génération qui ont été développés pour résoudre les inconvénients que présentaient ceux de la 1^{ère} génération, comme leur faible absorbance dans le rouge et leur cytotoxicité dans l'obscurité (Allison et al., 2004). Elles sont synthétisées de différentes manières. Leurs voies de synthèse à partir de différents précurseurs sont bien décrites avec des rendements plus importants avec les anhydrides phtaliques. C'est cette voie qui est utilisée pour leurs productions à l'échelle industrielle. La Figure I-7 regroupe ces différentes voies de synthèse.

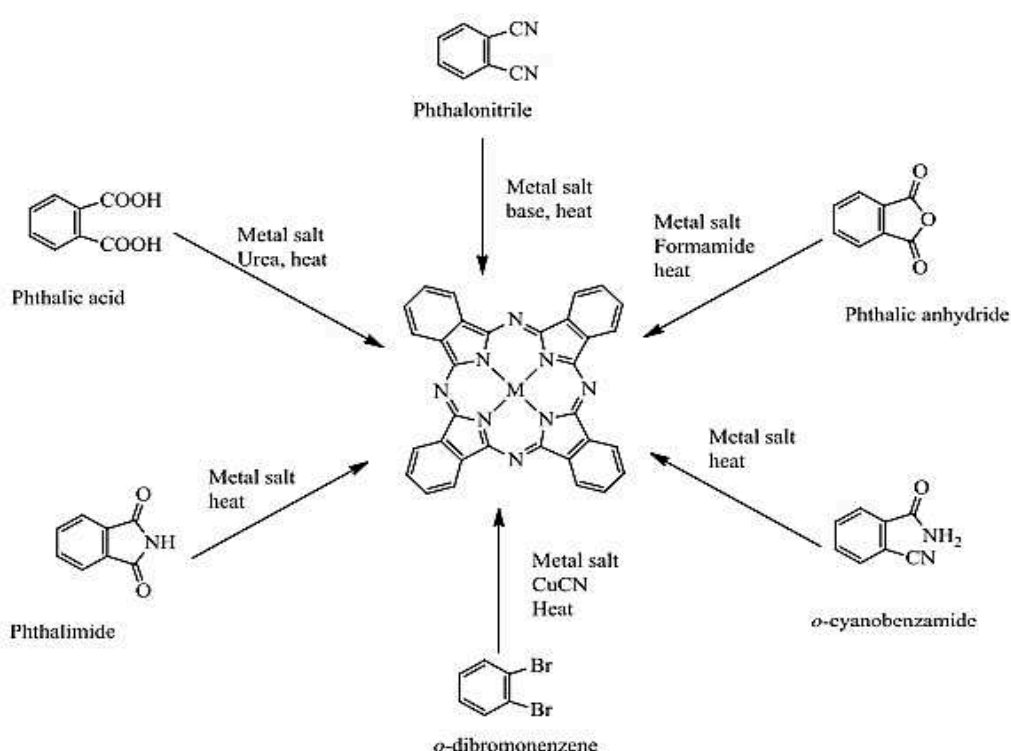


Figure I-7: Voies de synthèse des phtalocyanines à partir de différents précurseurs (Ongarora, 2012).

De façon générale, quel que soit le type de photosensibilisateur utilisé, il doit présenter les propriétés suivantes (DeRosa et al. 2002a):

- Avoir un coefficient d'absorption élevé dans la région spectrale d'excitation de la source d'irradiation;

- Un état triplet d'énergie approprié (95 kJ mol^{-1}) pour permettre un transfert d'énergie efficace à l'état fondamental de l'oxygène;
- Un rendement quantique élevé de l'état triplet (supérieur à 0,4) et des longues durées de vie de l'état triplet (supérieur à $1 \mu\text{s}$), car l'efficacité du PS dépend des propriétés photophysiques de son état triplet excité le plus bas.
- Une photostabilité élevée.

Il est à noter que dans la littérature le terme photosensibilisateur est utilisé pour les catalyseurs organiques et le terme photocatalyseur est plutôt réservé pour les catalyseurs inorganiques, cependant le terme photosensibilisateur a déjà été employé pour les catalyseurs inorganiques et vice versa. Afin de faciliter la lecture, pour le reste du manuscrit le terme photosensibilisateur sera employé pour les catalyseurs organiques et le terme photocatalyseur pour les catalyseurs inorganiques et le terme catalyseur sera employé de manière générale ou quand les deux types seront abordés en même temps.

I.2. Photosensibilisateurs et traitement des eaux

I.2.1. Photosensibilisateurs utilisés

Les photocatalyseurs métalliques comme le TiO_2 ou le ZnO pour la photodégradation de polluants organiques sont largement étudiés, mais ces derniers sont photoexcités dans la région de l'UV seulement, ce qui présente une limite à leur utilisation. Afin de développer leurs performances dans le visible aussi, des études se sont intéressées à élargir leur bande d'absorbance en y déposant par exemples des métaux (Naraginti et al., 2015; Shet et Vidya, 2016).

L'usage de photosensibilisateurs réagissant à la lumière du soleil comme énergie disponible et durable, pourrait être une solution alternative ou complémentaire à l'utilisation des

photocatalyseurs. A cet effet, on retrouve plusieurs études dans la littérature utilisant différents photosensibilisateurs pour l'oxydation de polluants organiques, ou la désinfection de l'eau, comme le montre les exemples du Tableau I-5. Ces photosensibilisateurs sont présents soit libres en solution en photo-oxydation homogène ou supportés sur différents matériaux en photo-oxydation hétérogène. Ces deux types de photo-oxydations feront l'objet des paragraphes suivants.

Tableau I-5: Exemples de photosensibilisateurs et leur usage dans le traitement des eaux.

Photosensibilisateur	Polluant	Référence
Porphyrines Métalloporphyrines Porphyrine d'étain	et Phénol n-butylparabène Microcystines	(Pepe et al., 2005a) (Yoo et al., 2016) (Gmurek et al., 2011)
Phtalocyanines Métallophtalocyanines	2,4,6-trichlorophénol Phénol n-butylparabène	(Li et al., 2017b) (Pepe et al., 2005a) (Gmurek et al., 2011)
Rose Bengale	Escherichia Coli Carbendazime et plusieurs benzimidazoles 2-substitués Ethylbenzène Matière organique naturelle et phosphate	(Benabbou et al., 2011) (Escalada et al., 2006) (Alcántara et al., 2000) (Brame et al., 2014)
Bleu de méthylène	Diclofénac Métoprolol Propranolol Sulfamethoxazole	(Ye et al., 2017)
Phénalénone	Acétaminophène Diclofénac	(Martinez-Haya et al., 2018)

I.2.2. Photo-oxydation en milieu homogène

Lors de ce processus, les photosensibilisateurs sont utilisés libres directement en solution. Dans ce contexte, plusieurs études se sont intéressées à la photodégradation de polluants organiques tels que les phénols, les médicaments ou les pesticides. L'efficacité de ces procédés et les mécanismes intervenants ont été étudiés par plusieurs auteurs.

L'oxydation des molécules phénoliques par différents types de photosensibilisateurs, a été largement étudiée et présentée dans la littérature. Gerdes et al. (1997) ont étudié la photo-oxydation du phénol, du 2-,3-, et 4-monochlorophenols dans des solutions aqueuses en présence d'oxygène et de plusieurs types de photosensibilisateurs : (Al (III), Zn (II), Ga (III) complexes de 2,9,16,23-tetrasulphophtalocyanines ; 5,10, 15,20-tetrakis (4-carboxy-phenyl) porphyrine, diimide tetra carboxylique chargé positivement, rose Bengale, et le bleu de méthylène. Ces photosensibilisateurs ont montré une activité fortement dépendante du pH, des tendances à s'hydrolyser et à s'agréger. La présence d'un détergent a permis de corriger cette agrégation, en ne conservant que la forme monomérique du composé. En effet une baisse de l'activité photo oxydative est observée avec la diminution du pH et ceci à cause de la diminution de la concentration en ions phénolate. Le phénol étant moins réactif que les phénolates dans le processus photo-oxydatif. Un fort ralentissement des cinétiques de photodégradation du phénol a été observé à un stade avancé du processus d'oxydation qui pourrait être due à l'inhibition du photosensibilisateur par l'apparition de produits intermédiaires. Le produit final de la photooxydation du phénol en solution neutre a été identifié comme étant la p-benzoquinone alors qu'à pH 13., ce sont les acides furamiques et maléiques ainsi que le dioxyde de carbone qui ont été détectés. Ainsi, ces auteurs ont été les premiers à proposer un mécanisme de photodégradation du phénol à travers un mécanisme de type II en se basant sur un bilan massique (Figure I-8).

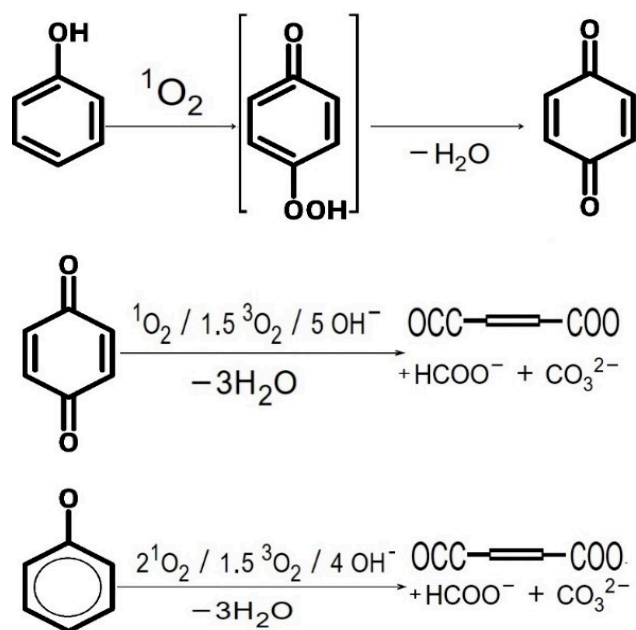


Figure I-8 : Mécanisme de photoxydation du phénol (Gerdes et al., 1997).

Dans leur étude sur la photodégradation de polychlorophénols par des phtalocyanines sulfonés en solution aqueuse, Ozoemena et al., (2001) ont confirmé que c'est un mécanisme de type II impliquant l'oxygène singulet qui est responsable de la photodégradation du phénol. Ce type de mécanisme est réduit lorsque l'on passe du phénol au p-chlorophenol, trichlorophénol et pentachlorophenol alors que le mécanisme radicalaire de type I augmenterait. Dans cette même étude les auteurs ont rapporté que la vitesse de photodégradation du 4-chlorophénol et le rendement (Φ_{4-Cp}) de sa photo-oxydation diminuait avec la diminution du rendement quantique de production d'oxygène singulet (Φ_{Δ}) du photosensibilisateur à l'exception du ZnOCPC (Tableau I-6). Cette baisse d'activité est probablement due à sa dégradation et cela malgré son rendement quantique relativement élevé (0,52) et sa forme monomérique, qui présentait un meilleur taux de photodégradation, comparé aux espèces ZnPcS₄ qui avaient tendance à s'agréger. En revanche, les complexes AlPc étaient relativement stables et leur dégradation n'influaient pas sur leur capacité photosensibilisatrice.

Tableau I-6 : Photo transformation du 4-Cp pour les conditions données (Ozoemena et al., 2001).

Photosensitization data for 4-Cp transformation in the presence of the various sensitizers (S) under $\lambda = 670$ nm irradiation^a

S	4-Cp photooxidation		ϕ_{Δ}	Degradation of S (%) ^b
	Rate, $10^7 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\phi_{4\text{-Cp}}$		
ZnPcS _{mix}	4.07	0.0140	0.48	35
AlPcS _{mix}	2.7	0.0097	0.38	0
ZnOCPc	1.68	0.0059	0.52	51
AlPcS ₄	0.93	0.0040	0.18	0
AlOCPc	<0.5	<0.002	0.12	1.3
ZnPcS ₄	<0.5	<0.002	<0.01	0.5

^a Conditions: pH 10, $[4\text{-Cp}] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

^b After 3 min of irradiation with visible light.

Dans cette même étude, il a été rapporté que la photodégradation du 4-Cp diminuait avec la diminution du pH. Cette baisse de réactivité est due à la diminution de la concentration en ions phénolates comme rapporté précédemment.

Le mécanisme de type II prédomine dans la photo-transformation du 4-Cp en benzoquinone pour des faibles concentrations en 4-CP de l'ordre de 10^{-5} M, et la contribution du mécanisme de type I devient appréciable pour des concentrations élevées en 4-CP de l'ordre de 10^{-3} M.

Escalada et al. (2006) ont étudié la photodégradation du fongicide incolore carbendazime (méthyl 2-benzimidazolecarbamate) et de plusieurs benzimidazoles 2-substitués (SBZ) dans une solution aérée eau-méthanol irradiée par la lumière visible. Dans cette étude le rose Bengale (RB) et le pigment naturel riboflavine (Rf) ont été utilisés en tant que photosensibilisateurs. Les résultats ont montré que la dégradation de chaque SBZ dépendait de sa structure chimique et du PS utilisé. En présence de RB, la dégradation s'opère toujours par un mécanisme à médiation

par l'oxygène moléculaire singulet grâce à un processus très efficace, déduit de la comparaison des constantes de vitesse d'extinction de l' O_2 . En présence de Rf, l'irradiation par la lumière visible de chaque SBZ étudié a produit une série de processus compétitifs qui dépendaient des concentrations relatives de Rf et de SBZ. Ces processus comprennent la désactivation des états singulet et triplet excités de la riboflavine par le SBZ et la génération à la fois de l' 1O_2 et de l'anion radicalaire superoxyde ($O_2^{\cdot-}$). Ce dernier est généré par transfert d'électrons des différentes structures de riboflavine (Rf) excitées à l'oxygène dissous. Le résultat global est la photodégradation du SBZ et la photoprotection du PS.

La photosensibilisation au bleu de méthylène (BM) par irradiation de lumière rouge a été évaluée. Ye et al., (2017b) ont étudié l'effet des paramètres opérationnels sur la performance de ce processus d'élimination des médicaments. Les quatre médicaments utilisés comme composés modèles étaient le diclofénac, le métoprolol, le propranolol et le sulfaméthoxazole avec des concentrations initiales maintenues à environ 1 mg.L^{-1} . Les constantes de vitesse de dégradation et les conditions pour une élimination totale des composés, ont été examinées. Les paramètres opérationnels suivis étaient la concentration initiale en BM, la concentration initiale en médicaments, le taux d'aération et pour le diclofénac le paramètre pH également. Les résultats obtenus montraient que la dégradation de ces médicaments a été favorisée par l'augmentation de la concentration initiale en BM à des valeurs supérieures à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, et stable pour des concentrations de l'ordre de 2 mg.L^{-1} . En revanche, la concentration initiale en médicament et le taux d'aération n'avaient pas d'effets significatifs.

Afin de déterminer le type de mécanisme approprié dans la photodégradation de polluants organiques, Martinez-Haya et al., (2018) ont étudié la photodégradation du diclofénac et de l'acétaminophène dans l'eau à des concentrations de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en présence de rose bengale et de phénalénone à 10 mg.L^{-1} . Ces deux photosensibilisateurs largement étudiés ont un rendement

quantique proche de l'unité. Cette étude a été menée dans deux photoréacteurs différents : un photoréacteur de Luzchem modèle (LSC- 4V) avec une source lumineuse émettant à 420 nm pour la phénalénone et un photoréacteur construit dans leur laboratoire, avec une lumière en spirale de 2.5 m émettant à 515 nm pour le rose bengale. Des solutions de 16 mL contenant les deux polluants en présence d'un des photosensibilisateurs ont été irradiées en présence d'O₂ ou de N₂. Les résultats montraient que la contribution du mécanisme de type I l'emportait au mécanisme de type II à cause de plusieurs paramètres cités dans le (paragraphe I.1.2.2). La cinétique rapide obtenue corrobore cette confirmation qui est également valable pour la phénalénone, même si cette dernière est moins communément utilisée mais avec un rendement quantique de production d'oxygène singulet plus élevé. Par conséquent, le type de mécanisme intervenant lors de la photodégradation de la matière organique utilisant des photosensibilisateurs avec un rendement quantique élevé en oxygène singulet, doit être étudié avec une grande prudence.

Le problème majeur rencontré lors des réactions de photosensibilisations pour la photodégradation de polluants organiques en phase homogène, est l'agrégation des photosensibilisateurs. Cette agrégation, induit un changement dans leurs propriétés photophysiques ainsi que leur extinction. L'ajout d'un tensioactif de charge opposée à celle du photosensibilisateur a été proposé comme solution par Gerdes et al. (1997) comme cité précédemment, mais aussi l'association des photosensibilisateurs à différents matériaux supports en est une autre, et c'est ce qu'on abordera dans la section suivante.

I.2.3. Photo-oxydation en milieu hétérogène

L'association de photosensibilisateurs à des matériaux supports permet d'éviter leurs agrégations mais facilite également leurs séparations par simple filtration en fin de process, ce qui facilite leurs réutilisations.

Des matériaux de nature très différente ont été utilisés pour le traitement des eaux (Tableau I-7), avec dans la majorité des cas, des matériaux inorganiques, comme des argiles, du sable ou la Zéolite. Leur utilisation a fait l'objet d'études, en photochimie pour l'oxydation de polluants organiques en traitement de l'eau ou la détection de polluants dans l'air tels que des pesticides ou des dérivés de phénol. Les supports organiques ont été très peu étudiés.

Tableau I-7: Quelques photosensibilisateurs associés à différents matériaux supports.

Photosensibilisateur	Support	Référence
Porphyrine de cobalt (II)	Matrice sol-gel pour	(Delmarre et al., 2000)
Complexes de porphyrines et de phtalocyanines	Résine	(Héquet et al., 2000)
Plusieurs types de porphyrines et de phtalocyanines	Résines échangeuses et/ou sur de la silice aminopropyle	(Pepe et al., 2005b)
Phtalocyanine d'aluminium	Bentonite	(Xiong et al., 2005a)
Métallo porphyrines	Nanotubes/nanoscrolls d'halloysite naturelle	(Machado et al., 2008)
5,10,15, 20-tetrakis(4-N-methylpyridyl) porphyrin iron(III) chloride	Montmorillonite K10, FeP-K10	(Barros et al., 2008)
tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP)	Sable mésoporeux	(Jeong et al., 2011)
Plusieurs types de métallo porphyrines	Silice	(Ucoski et al., 2011)
Porphyrine de fer (III)	Halloysite brute	(Machado et al., 2013)
Porphyrine de manganèse (III)		
Deux types de porphyrines de manganèse la [Mn(T4MPyP)] Ac5 (MnP1) et la [Mn(Br8T3MPyP)]Cl5 (MnP2)	Supports inorganiques tels que le sable enrobé de magnétite et des nanotubes d'halloysites brutes	(Ucoski et al., 2015)
Rose bengale	Nanotubes d'halloysite	(Bielska et al., 2015a)
Tetraphenylporphyrin de cuivre (CuTPP)	Zéolite A	(Nadeem et al. 2016)
5,10,15,20-sulphonato-phenyl-porphyrine de zinc (ZnTSPP) et 4,8,18,22-tetra-sulphonato-phthalocyanine de zinc (ZnTSPc)	Chaines de polymères de certains dérivés de cellulose comme la microcristalline de cellulose.	(Ion, 2017)
Porphyrine (H2TF5PP)	Silice	(Neves et al., 2019)

Plusieurs études sont abordées dans le cadre d'application de ces matériaux composites dans le photo-traitement de l'eau. Héquet et al. (2000) ont supporté sur une résine des complexes de porphyrines et de phtalocyanines afin d'étudier la photodégradation de l'atrazine qui a été choisi comme modèle de pesticides. L'irradiation a été menée sous une lampe à mercure dopée au thallium avec une filtration des UV par le pyrex ($\lambda > 290\text{nm}$). Avec ces conditions, le meilleur temps de demi-réaction a été rapporté à 200 minutes pour la phtalocyanine de fer qui est apparue comme la plus efficace. Pepe et al. (2005b) ont utilisé plusieurs types de porphyrines et de phtalocyanines greffées sur des résines échangeuses et/ou sur de la silice aminopropyle. Après optimisation des ratios de greffage, leur efficacité a la photo-oxydation du phénol a été évaluée, avec une irradiation par la lumière visible d'une intensité de 900W/m^2 . La comparaison a été effectuée à partir du temps de demi-vie du substrat. Sous ces conditions c'est la méso tetra(4-sulfonatophenyl) porphine qui avait donné le meilleur résultat photo catalytique.

La bentonite modifiée par un tensioactif cationique, le bromure de cétyl triméthyl ammonium (CTMA), est connue pour être un sorbant efficace pour les polluants organiques dans l'eau. Afin de régénérer la bentonite modifiée, une phtalocyanine d'aluminium (AIP) qui permet une production élevée d'oxygène singulet, a été insérée avec succès dans l'espace inter lamellaire de la bentonite (Xiong et al., 2005a). Sous irradiation par la lumière visible avec $\lambda > 450\text{nm}$ en milieu aqueux et aéré, le photosensibilisateur composite présentait une activité remarquable pour la dégradation d'une série de polluants récalcitrants phénolés soit : le phénol, le 4-chlorophénol, le 4-nitrophénol, le 2,4-dichlorophénol et le 2,4,6-trichlorophénol. L'activité photocatalytique a été augmentée avec l'augmentation de la sorption du substrat sur le catalyseur. L'insertion de l'AIP dans l'argile organique a entraîné une légère expansion des espacements basaux de l'argile de 1,82 à 2,15 nm. Cependant, la capacité de sorption a été considérablement réduite. La charge optimale d'AIP était d'environ de 0,25% en poids. Le

résultat avait démontré que la bentonite modifiée par un tensioactif offrait une zone hydrophobe pour l'enrichissement des contaminants organiques et un environnement flexible pour la destruction des polluants adsorbés, par l'oxygène singulet généré. Ces auteurs ont montré qu'à la suite de quatre répétitions de l'expérience, la vitesse de sorption et de dégradation du 2,4,6-trichlorophénol diminuait progressivement, en raison de la formation et de la sorption de certains intermédiaires à la surface du catalyseur.

Dans leurs études Machado et al. (2008) ont décrit l'immobilisation de métallosporphyrines dans des nanotubes/nanoscrolls d'halloysite naturelle ainsi que la dégradation photocatalytique de substrats organiques. Le meilleur résultat d'immobilisation a été obtenu avec la porphyrine de fer (III).

Bielska et al. (2015a) ont réussi à incorporer le rose bengale dans les nanotubes d'une halloysite sans modifier sa structure cristalline. Ce matériau a été utilisé pour la photo décomposition du 4-n-nonylphenol (NP). Les résultats ont montré que le matériau obtenu était un adsorbant efficace pour les composés hydrophobes, et aussi un bon producteur d'oxygène singulet, réunissant ainsi les propriétés de chacun des constituants en un seul support. La photodégradation du 4-n-nonylphenol (NP) avec le matériau hybride préparé a été plus efficace qu'avec le rose bengale seul en solution. Ces auteurs ont pu montrer que l'halloysite contenant seulement $0,412 \text{ mg.g}^{-1}$ de Rose Bengale était un photosensibilisateur efficace pour l'élimination du 4-n-nonylphenol (NP) en solution aqueuse.

Nadeem et al. (2016) ont proposé l'insertion de tétraphénylporphyrine de cuivre (CuTPP) dans les pores d'une Zéolite A, pour la photodégradation du colorant Orange II. Une irradiation lumineuse dans l'UV avait permis l'élimination de 35% du colorant à pH neutre et à température ambiante.

Ion (2017) a rapporté que certaines porphyrines pouvaient être piégées dans les chaînes de certains dérivés de cellulose comme la microcristalline de cellulose et que leur application pour la photodégradation du o-nitrophénol était efficace. Neves et al. (2019) ont supporté une porphyrine (H2TF5PP) sur de la silice et ont étudié la photodégradation du métoprolol. Les résultats obtenus lors de la photodégradation en phase hétérogène étaient similaires à ceux obtenus en phase homogène avec 60% et 90% d'abattement respectivement après 12 heures d'irradiation. Cette perte d'efficacité en phase hétérogène est vite compensée par la possibilité de récupération du photosensibilisateur et la non-utilisation de solvant pour sa dilution. Ce photosensibilisateur hybride (H2TF5PP-silica) a été testé aussi dans une matrice complexe d'un effluent réel et les résultats avaient montré qu'il n'y avait pas de baisse d'activité.

Parmi ces matériaux, les argiles sont des matériaux disponibles, abondants et économiques. Ce sont ainsi de bons candidats pour supporter les photosensibilisateurs en donnant naissance à des matériaux hybrides organo-inorganiques alliant le pouvoir adsorbant des argiles et le pouvoir photo-oxydant des photosensibilisateurs. La section suivante abordera ces matériaux et leurs caractéristiques.

I.3. Les Argiles

I.3.1. Généralités

Les argiles sont considérées comme les matériaux les plus connus de l'être humain, par leur utilisation très ancienne, qui remonte à plusieurs civilisations ; c'est notamment le matériau de base pour la fabrication de la porcelaine (kaolin). Ce matériau naturel et abondant connaît un intérêt croissant de la part des chercheurs, mais aussi des industriels. En effet, les argiles ont une structure et des spécifications uniques, les rendant capables d'adsorber des composés organiques et inorganiques, en vue d'utilisations dans différents domaines et applications.

Les argiles ont vu leurs applications s'élargir à plusieurs domaines. Dans le traitement de l'eau, elles sont utilisées principalement dans l'élimination des polluants organiques ou inorganiques, en effet elles sont capables d'adsorber différents ions métalliques et métaux lourds, et plusieurs études concernant l'élimination de ces composés dans l'eau ont été rapportés (Yadav et al., 2019; Mnasri-Ghnimi et al., 2019; Stepanov et al., 2019). Elles peuvent tout aussi fixer différents composés organiques à l'intérieur de leurs feuillets, ces composés peuvent être neutres, ioniques ou polaires non ioniques comme les alcools et les cétones. Cette intercalation se fait la plupart du temps par agitation et transfert en solution aqueuse du composé organique vers l'argile en suspension (Shichi and Takagi, 2000).

Elles sont aussi utilisées dans le photo-traitement de l'eau comme matériau support à différents types de photosensibilisateurs, dans le but de résoudre les inconvénients liés à leurs utilisations en phase homogène et de développer ainsi des procédés complémentaires aux procédés classiques d'élimination de polluants récalcitrants de l'eau. Quelques exemples sont rapportés dans le Tableau I-7 de la section I.2.3.

Il existe plusieurs types d'argiles, leur classification est basée principalement sur le type de feuillet et sa composition. Le Tableau I-8 représente les différents types d'argiles, leur compositions, leur type de feuillet ainsi que leur schéma structurel (Shichi and Takagi, 2000).

Tableau I-8: Classification des différents types d'argile (Shichi and Takagi, 2000).

Clay	Ideal composition $M_{int}(M_{oct})(M_{tetra})O_1(OH)_m \cdot nH_2O^a$	Layer type	Schematic structure ^b
1:1			
Kaolinite group (charge density ~ 0 per unit)			
Kaolinite	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH_4)$	Diocahedral	
Halloysite	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH_4) \cdot 2H_2O$	Diocahedral	
Serpentine group (charge density ~ 0 per unit)			
Serpentine	$(Mg_6)(Si_4)O_{10}(OH)_8$	Triocahedral	
2:1			
Pyrophyllite group (charge density ~ 0 per unit)			
Pyrophyllite	$(Al_2)(Si_4)O_{10}(OH)_2$	Diocahedral	
Talc	$(Mg_3)(Si_4)O_{10}(OH)_2$	Triocahedral	
Smectite group (charge density: $x \sim 0.2-0.6$ per unit)			
Montmorillonite	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Diocahedral	
Beidellite	$M_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Diocahedral	
Nontronite	$M_x(Fe_{2-3}^{3+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Diocahedral	
Saponite	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Triocahedral	
Hectorite	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Triocahedral	
Vermiculite group (charge density: $x \sim 0.6-0.9$ per unit)			
Diocahedral vermiculite	$M_x(Al_{2-y}Fe_y^{3+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Diocahedral	
Triocahedral vermiculite	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Triocahedral	
Mica group (charge density: $x \sim 0.6-1$ per unit)			
Mica (muscovite)	$K(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Diocahedral	
Illite	$K_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$	Diocahedral	
Biotite	$K[(Mg, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Al, Ti)(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2]$	Triocahedral	
Chlorite group			
Cookeite	$[LiAl_2(OH)_6][(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$	Diocahedral	
Clinochlore	$[Mg_2Al(OH)_6][(Mg_3)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$	Triocahedral	
Chamosite	$[Fe_2Al(OH)_6][(Mg_3)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$	Triocahedral	
Channel type			
Sepiolite	$M_{(x+y+2z)/2}^{2+}(Mg_{3-y-z}M_y^{3+}\square_z)(Si_{12-x}M_x^{3+})O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$		
Palygorskite	$M_{(x-y+2z)/2}^{2+}(Mg_{3-y-z}M_y^{3+}\square_z)(Si_8-xM_x^{3+})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$		

^a M_{int} : intercalated metal cations; M_{oct} : cations occupying octahedral position; M_{tetra} : cations occupying tetrahedral position.

^b \square : tetrahedral sheet; \square : octahedral sheet; $-$: OH surface; \odot : H_2O ; \oplus : interlayer cation.

L'halloysite et la kaolinite du sous-groupe des kaolins sont des argiles qui connaissent un regain d'intérêt particulier ces dernières années. Le développement de procédés utilisant ces argiles ne cesse de croître et cela dans différents domaines.

I.3.2. L'halloysite et la kaolinite

L'halloysite et la kaolinite sont des phyllosilicates très abondantes de type 1:1, ce qui signifie que chaque feuillet est composé de motifs Si-O tétraédrique et de motifs Al-OH de forme octaédrique. Elles appartiennent au sous-groupe des kaolin et sont similaires, de par leurs structures ; compositions et genèse, mais avec une teneur variable de l'eau dans l'espace interfoliaire (Joussein et al., 2005). La formule chimique de la kaolinite est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ alors que celle de l'halloysite est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n=0$ pour l'halloysite 7Å et $n=2$ pour l'halloysite 10Å. La Figure I-9 montre leurs structures.

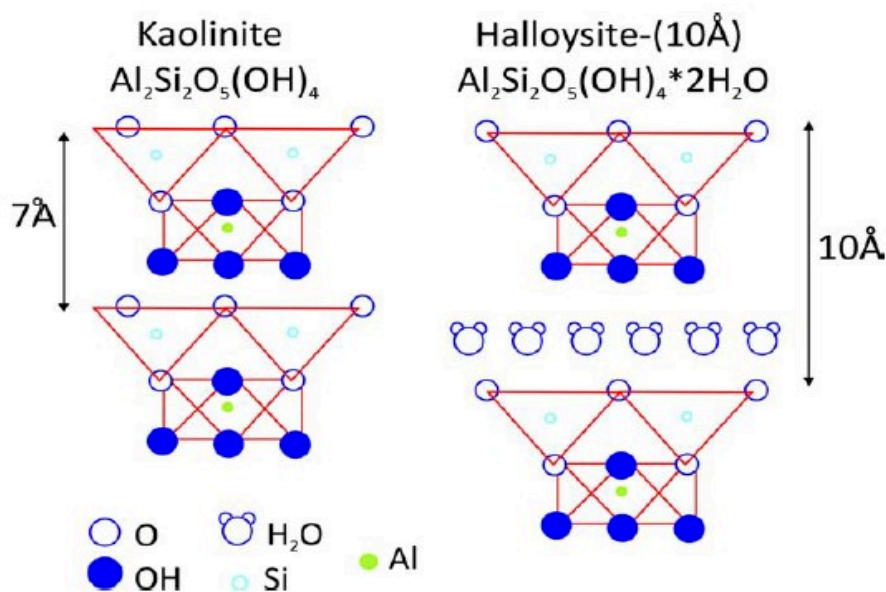


Figure I-9 : Structure de la kaolinite et de l'halloysite (Bauluz, 2015).

L'halloysite a deux formes, une forme hydratée avec une couche d'eau dans le feuillet 1:1 appelée halloysite 10 Å, et une forme déshydratée appelée halloysite 7 Å, selon la nomenclature recommandée par l'AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles). D'autres

nomenclatures ont été proposées pour les deux formes de l'halloysite ce qui peut être source d'ambiguïté, ces termes sont rapportés dans le Tableau I-9. La forme 10 Å de l'halloysite est plus réactive, celle-ci peut se transformer en Halloysite 7 Å si elle est déshydratée. Cette déshydratation dépend des conditions de stockages, du taux d'humidité et de la chaleur et souvent elle est irréversible (Joussein et al., 2005).

Tableau I-9: Termes utilisées pour l'halloysite rencontrée dans la littérature (Bauluz, 2015).

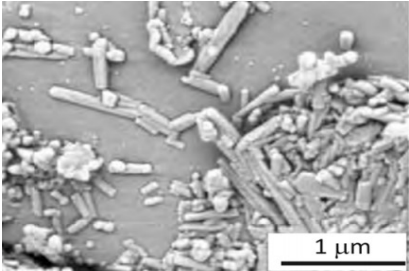
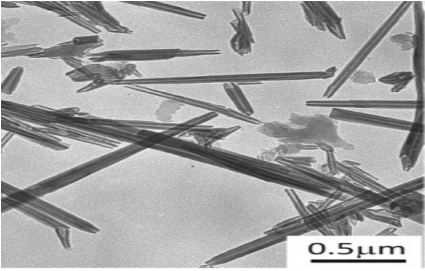
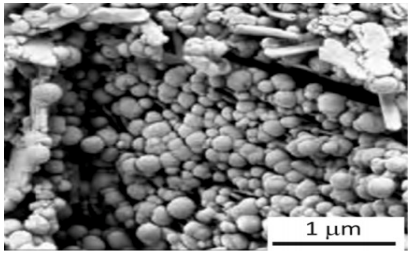
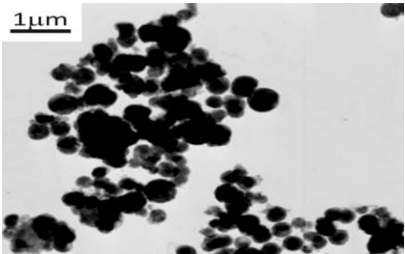
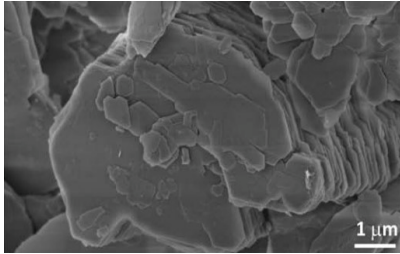
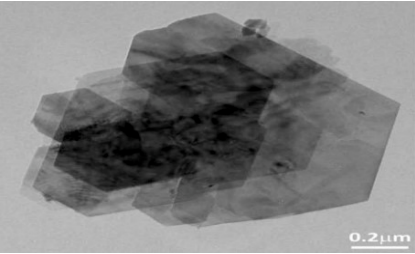
1	2	3	4	5
7 Å-halloysite or halloysite-(7 Å)	metahalloysite	dehydrated halloysite	halloysite	halloysite
10 Å-halloysite or halloysite-(10 Å)	halloysite	halloysite	hydrated halloysite or hydrohalloysite	endellite

En plus de leur contenance variable en eau, ces deux argiles se caractérisent par une surface spécifique et une proportion variable en oxydes de fer. En effet l'halloysite a une surface spécifique de l'ordre de 50-60 m².g⁻¹ et dans certains cas 139 m².g⁻¹ contre 5-39 m².g⁻¹ pour la kaolinite (Joussein et al., 2005). Leur contenance en Fe₂O₃ peut aller jusqu'à 12,8% en Fe₂O₃ pour l'halloysite contre 7% pour la kaolinite (Bauluz, 2015).

Afin de différencier la kaolinite de l'halloysite, la morphologie est le critère clé. En effet la kaolinite présente une morphologie plate, alors que l'halloysite peut avoir une morphologie tubulaire, sphéroïdale ou tabulaire. La morphologie tubulaire de l'halloysite reste la plus dominante, ses tubes peuvent être plus ou moins longs et fins, courts et gros ou bien émergent à partir d'autres tubes. La longueur des tubes de l'halloysite peut aller de 0,02 à 30 µm et leur largeur de 0,05 à 0,2 µm (Bauluz, 2015).

Le Tableau I-10 montre la différence des morphologies entre les halloysites tubulaires et sphéroïdales ainsi qu'une kaolinite à travers des images obtenues par MEB et MET.

Tableau I-10: Images MEB et MET montrant la différence de morphologies d'une halloysite tubulaire, et une halloysite sphéroïdale ainsi qu'une kaolinite d'après (Bauluz, 2015).

Argile	Image MEB	Image MET
Halloysite Tubulaire		
Halloysite sphéroïdale		
Kaolinite		

Quant à leurs applications, la kaolinite est utilisée dans différents domaines industriels par exemple dans la fabrication de ciments, céramiques, produits chimiques, catalyseurs. Alors que l'halloysite prend une place de plus en plus importante dans des usages technologiques comme dans le domaine des nanotechnologies. Sa morphologie et ses propriétés uniques qu'on ne retrouve dans aucun autre kaolin, en font clairement un avantage pour le développement de procédés tels que la capture de composés ou la libération contrôlée de composés.

Récemment de nombreuses études dans le domaine de la photochimie se sont intéressées à l'halloysite. Il faut savoir que l'halloysite n'est pas un matériau photocatalytique, mais l'effet synergique de ses propriétés, comme sa surface spécifique et son pouvoir adsorbant font d'elle un matériau qui en association avec des photosensibilisateurs, augmenterait leurs propriétés photocatalytiques (Papoulis, 2019).

L'halloysite a suscité un réel intérêt des chercheurs dans le domaine de la photochimie, cette dernière décennie. Des travaux d'incorporation de photosensibilisateurs tétrapyrrolyques à l'halloysite ont déjà été rapportés en 2008 par Machado et al. (Paragraphe I.2.3), mais à la suite de la publication de travaux par Papoulis et al. (2010) concernant l'incorporation de l'oxyde de titane (TiO_2) pour la première fois à l'halloysite, afin d'améliorer ses propriétés photocatalytiques. Les études associant des photocatalyseurs à l'halloysite se sont intensifiées alors que celles concernant l'incorporation de photosensibilisateurs à l'halloysite sont moins nombreuses. L'intégration de ces catalyseurs à la structure de l'halloysite a permis de mieux les disperser, car ces derniers ont tendance à former des agrégats en solution. Ces matériaux hybrides ont été utilisés pour la décomposition de plusieurs types de substances inorganiques ou organiques, telles que des médicaments ou des pesticides.

Le Tableau I-11 regroupe différents types de catalyseurs à base d'halloysite proposés par différents auteurs, ainsi que leurs voies de synthèses, testés avec succès pour la photodégradation catalytique d'antibiotiques et de pesticides (Papoulis, 2019).

Tableau I-11: Catalyseurs à base d'halloysite testés pour la décomposition d'antibiotiques et de pesticides d'après (Papoulis, 2019).

Catalyseur	Synthèse	Polluant	Référence
TiO₂/ions métalliques/halloysite	TiO ₂ /halloysite préparé par la méthode sol-gel et le Metal/ TiO ₂ /halloysite par imprégnation	Tétracycline Ciprofloxacine Chloromycétine Rifamicyne	(Huo et al., 2014)
CdS/C/Halloysite	Méthode pyrolytique en une seule étape	Tétracycline	(XING et al., 2014)
CdS/halloysite	Méthode hydrothermale avec croissance des nanoparticules de CdS sur la surface de l'halloysite	Tétracycline	(Xing et al., 2015)
Rose bengale/Halloysite	Adsorption	4-n-nonylphenyl	(Bielska et al., 2015)
Halloysite/activated halloysite/ TiO₂	Activation chimique de l'halloysite	Aniline	(Szczepanik and Słomkiewicz, 2016)
TiO₂/g-C₃N₄/halloysite	Méthode sol-gel et calcination	Ciprofloxacine	(Wu et al., 2018)
TiO₂/halloysite	Dispersion de TiO ₂ en solution et traitement hydrothermale à 180 °C pendant 5h	Tébuconazole	(Panagiotaras et al., 2018)

Les travaux de Bielska et al. (2015) attirent particulièrement notre attention, car la majorité des autres matériaux associés à l'halloysite sont des photocatalyseurs type semi-conducteurs entraînant des méthodes de synthèses coûteuses, alors que ces auteurs ont réussi à incorporer le rose Bengale dans les nanotubes d'halloysite sans modifier sa structure cristalline, et cela par simple procédé d'adsorption avec le transfert du soluté en solution vers l'argile en suspension.

Auparavant Machado et al. (2008) avaient immobilisé des métalloporphyrines sur l'halloysite par un processus de pressurisation qui consistait à mettre dans une solution d'éthanol, la méthalloporphyrine et l'halloysite brute. Le système était scellé dans une capsule en Teflon® et placé dans un réacteur en acier et le tout a été maintenu dans un four à 130 °C pendant 48h. Le catalyseur a été ensuite récupéré par centrifugation. Ucoski et al. (2015) avait utilisé ce même système de pressurisation pour immobiliser une porphyrine de manganèse sur une halloysite brute.

D'autres procédés d'incorporation de catalyseurs à différents matériaux supports relativement simples et peu coûteux ont été rapportés dans la littérature tels que les procédés sol-gel (Ucoski et al., 2011), ou le greffage par modification de surface et création de liaison covalente entre le support et le catalyseur (Sanchez et al., 1999).

L'association de catalyseurs à l'halloysite a permis d'éviter leurs agrégations et l'extinction de leur activité photocatalytique. De façon générale, il a été démontré que l'activité photocatalytique était améliorée dans la majorité des associations catalyseur/supports (Papoulis, 2019), cependant quelques cas d'études ont rapporté le contraire. Certains auteurs ont noté que celle-ci a été réduite (Neves et al., 2019), notamment à cause de phénomènes de transport et de diffusion des substrats et des produits intermédiaires. Malgré cela, cette limite est compensée par la possibilité de réutilisation du catalyseur. Il a été rapporté aussi, que parfois de faibles quantités de catalyseurs suffisaient pour mener à bien une réaction photocatalytique en comparaison aux concentrations en solution.

Ces réactions photocatalytiques sont menées dans différents dispositifs appelés photo réacteurs qui feront l'objet de la section suivante.

I.4. Les photoréacteurs

I.4.1. Conception et critères de configuration

La conception d'un photoréacteur dépend principalement de l'application à laquelle il est destiné, du mode de mise en contact de la solution avec le catalyseur et du positionnement de la source d'irradiation. Le catalyseur associé à des supports inertes peut être soit mis en suspension, soit immobilisé et la source d'irradiation ainsi que son spectre d'émission, doit correspondre au mieux au spectre d'absorbance du catalyseur. D'autres critères doivent aussi être pris en considération, comme la géométrie du réacteur, la taille du catalyseur, le type et la distribution du polluant, le transfert de masse et la dynamique du fluide, le contrôle de la température, la protection de la lampe et du circuit électrique, les cinétiques et les mécanismes réactionnels et bien évidemment les conditions opératoires telles que le pH et l'oxygénation du milieu (Mazierski et al., 2016). Dans la section qui suit, nous aborderons les types de photoréacteurs utilisés en traitement de l'eau.

I.4.2. Types de photoréacteurs

Les photoréacteurs utilisés en traitement de l'eau peuvent être classés en deux groupes selon la distribution du catalyseur :

Les réacteurs à suspensions (Slurry reactors) : dans ce type de réacteur le catalyseur est libre en suspension dans la solution aqueuse. Dans le cas des réacteurs ouverts, les réacteurs à lits fluidisés peuvent être envisagés, où les catalyseurs immobilisés sur un support inerte en forme de particules, grains ou poudre, sont portés en expansion grâce au passage d'un fluide ascendant (liquide ou gaz). Ce réacteur permet de travailler en système ouvert sans utiliser un séparateur de phases.

Les réacteurs à lit fixe (fixed bed reactors) : dans ce type de réacteur le catalyseur est immobilisé sur un support rigide inerte, on retrouve aussi dans cette catégorie les catalyseurs immobilisés sur la surface de films, cette configuration est nommée réacteur à film fixe ou fixed-film-reactor (Marcelino and Amorim, 2019).

Pour les systèmes de photo-oxydation, le premier type de réacteur (slurry reactor) serait plus efficace (Chong et al., 2009), à cause de sa grande surface de réaction, entraînant une grande oxydation et par conséquent une dégradation efficace. En revanche la séparation du catalyseur à la fin du procédé est difficile et nécessite une unité de séparation, ce qui constitue une limite en soi, c'est une des raisons pour laquelle plusieurs études s'intéressent à supporter ces catalyseurs dans des conditions compatibles avec une séparation statique.

On distingue plusieurs configurations de photoréacteurs liées notamment au système de circulation du fluide ainsi qu'au positionnement de la source lumineuse. Les réacteurs peuvent être fermés (batch) ou ouverts avec une éventuelle recirculation. La source lumineuse peut être naturelle (irradiation solaire) ou artificielle avec une lampe placée à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur. La difficulté majeure de ces photoréacteurs reste l'efficacité de l'irradiation.

Dans la littérature on retrouve plusieurs configurations de photoréacteurs comme les photoréacteurs annulaires (Chong et al., 2009; Sarkar, et al., 2017; Héquet et al., 2000), qui sont des réacteurs avec une lampe immergée au centre, ce qui leur confère une bonne distribution de la lumière et un grand volume de réaction et ainsi un meilleur rendement par rapport à d'autres configurations. La Figure I-10 présente un exemple de photoréacteur annulaire utilisé par Héquet et al., (2000) pour une étude de la photodégradation de l'atrazine.

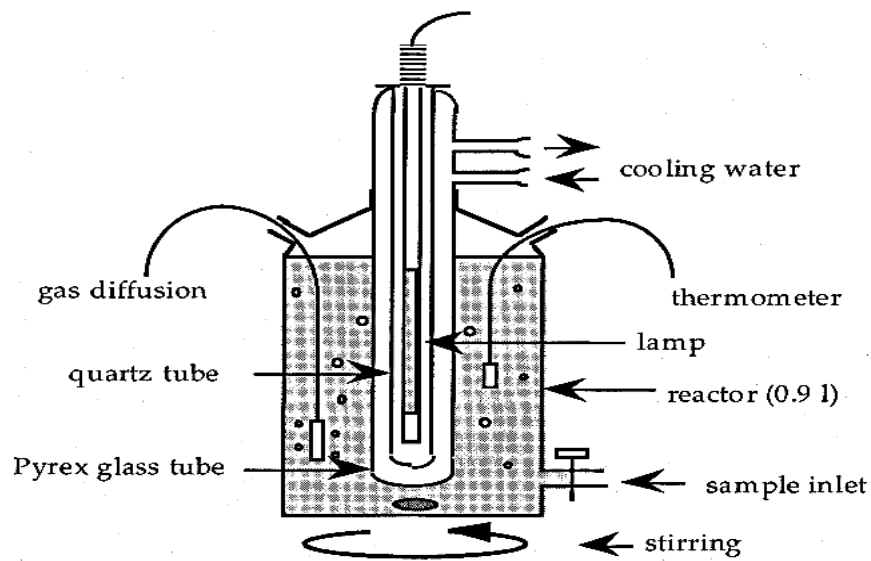


Figure I-10: Photoréacteur annulaire (Héquet et al., 2000).

Rezaei et al. (2017) ont utilisé un réacteur à recirculation avec des lampes placées autour du réacteur pour étudier l'impact de la matière organique naturelle sur la dégradation du 2n4-dichlorophenoxy acide acétique en lit fluidisé (Figure I-11). Ce type de réacteur est souvent utilisé dans les tests en laboratoire car il est facile à mettre en œuvre. Cependant sa configuration n'est pas optimale, car il présente une perte du flux lumineux.

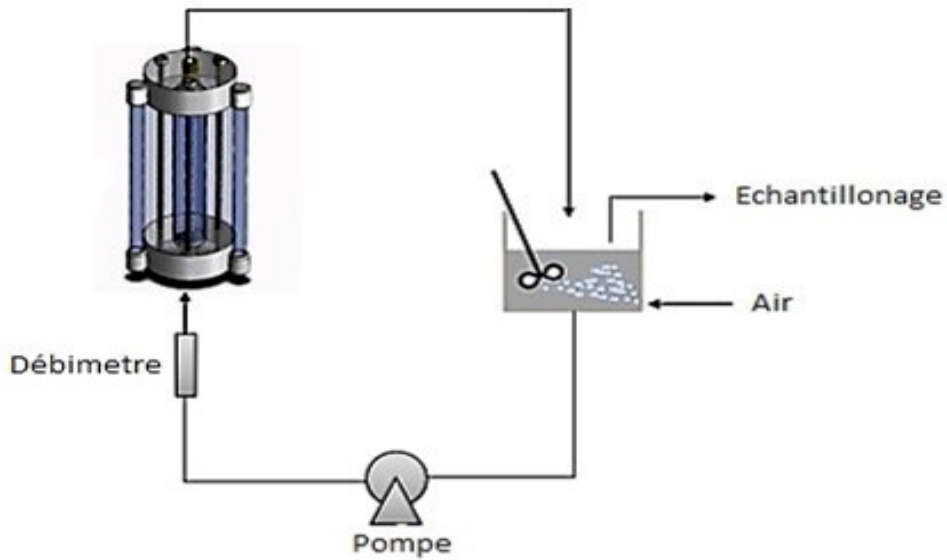


Figure I-11: Photoréacteur à circulation avec des lampes placés autour du réacteur (Rezaei et al. 2017).

Le photoréacteur solaire a été utilisé par Shet et Vidya (2016) pour la dégradation du phénol en lit fluidisé, mais sous irradiation solaire (Figure I-12).

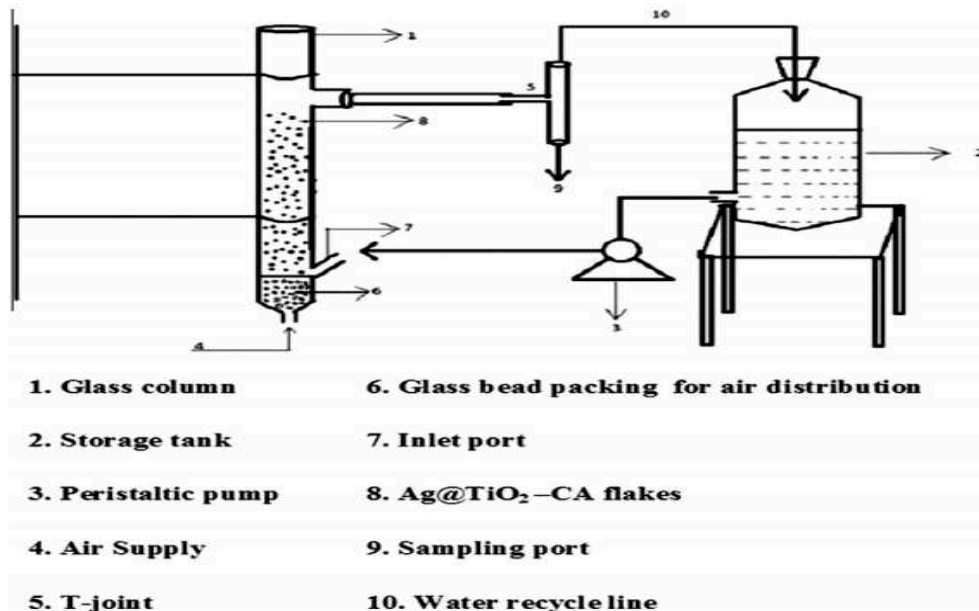


Figure I-12: Photoréacteur solaire à lit fluidisé avec recirculation de flux (Shet and Vidya, 2016).

La plupart des réacteurs utilisés dans le traitement de l'eau, sont cylindriques, annulaires avec des catalyseurs libres ou supportés. La majorité des études concernant l'impact du design de photoréacteurs ont été conduite avec des semi-conducteurs. Le Tableau I-12 montre quelques exemples de configuration avec des applications environnementales.

Tableau I-12: Exemples de photoréacteurs utilisés dans les applications environnementales d'après (Marcelino and Amorim, 2019).

Procédé	Type de photoréacteur	Référence
Dégradation de pesticides par photocatalyse solaire en utilisant des billes de polystyrène enrobées de TiO₂	Photoréacteur à lit fixe	(Sivagami et al., 2014)
Dégradation de polluants organiques dans les eaux usées en utilisant du TiO₂ dopé par l'azote et supporté sur des billes de verre	Photoréacteur à lit fixe à fond plat et large	(Vaiano et al., 2015)
Photodégradation de pesticides dans une eau usée synthétique en utilisant un procédé d'irradiation UV-A et visible (ZnO/H₂O₂ ; Fe/TiO₂/ H₂O₂)	Photoréacteur annulaire	(Banić et al., 2016)
Traitement d'une eau usée issue d'une raffinerie de sucre par photocatalyse solaire sur film fin et plat composé d'argent imprégné de TiO₂	Photoréacteur type film à l'échelle pilote	(Saran et al., 2016)
Photodégradation de médicaments sous irradiation UV en utilisant du TiO₂ immobilisé sur des anneaux de verre	Photoréacteur à lit fixe	(Manassero et al., 2017)

Afin de développer des réacteurs avec un bon compromis entre l'efficacité du traitement et le cout, d'autres types de photoréacteurs ont été étudiés dans les procédés utilisant la lumière visible artificielle ou l'irradiation solaire, comme :

- Les photoréacteurs membranaires, qui ont reçu un intérêt particulier de la part des chercheurs et industriels. Ces photoréacteurs combinent la photocatalyse aux procédés de séparation membranaire ce qui permet un taux d'élimination élevé de la matière organique (Molinari et al., 2001). Cependant l'absorption des photons n'est pas améliorée dans ce procédé.
- Les photoréacteurs à fibre optique : Ce type de photoréacteur est une variante du photoréacteur à lit immobile, car les catalyseurs sont déposés tout au long des fibres leurs permettant une illumination efficace, avec une distribution uniforme de la lumière. La fibre optique a donc la double fonction de distribution de la lumière et de support du catalyseur (Marcelino and Amorim, 2019).
- Les microphotoréacteurs: Ce sont des photoréacteurs facile à mettre en place qui ont été développé rapidement. Dans ce type de réacteur, la consommation de réactifs et de solvants est réduite. Les temps de réaction sont courts avec un transfert de masse et de chaleur efficace. La sélectivité et le rendement y sont élevés, car le rapport de la surface irradiée au fluide traité est élevé. Le contrôle des paramètres opérationnels y est facile aussi. Il est surtout utilisé en photolyse directe sous irradiation UV (Marcelino and Amorim, 2019).

Les études de la photodégradation de polluants organiques utilisant des photosensibilisateurs ou photocatayseurs ont été menées dans des réacteurs à suspension (slurry reactor), alors que celles menées dans des réacteurs à lits fluidisés utilisent principalement des photocatalyseurs.

Les photoréacteurs à lits fluidisés ont fait l'objet de plusieurs études car les catalyseurs associés à leurs supports sont maintenus en suspension permettant une meilleure distribution de la lumière et un meilleur contact catalyseur/polluant. Le Tableau I-13 liste quelques exemples de photoréacteurs à lits fluidisés utilisés dans des applications environnementales.

Tableau I-13: Exemples de photoréacteurs à lits fluidisés utilisés dans différentes études pour l'élimination de polluants organiques d'après (Bello et al., 2017).

Polluant	Catalyseur et support	Réacteur	Conditions opératoires	Référence
Phénol (85%)	Ag/TiO ₂ Billes de verres	Colonne cylindrique. H : 52cm D : 1.6cm Chargement : 0.25-0.75 g	pH : 3 HRT : 420 min Q : 140 mL/min Qa : 1,5 L/min Lampe UV : 18W	(Shet and Vidya, 2016)
Impact de la matière organique naturelle sur la dégradation du 2,4-dichlorophenoxy acide acétique	Sphères photo catalytiques TiO ₂ (sol-gel) Surface spécifique : 35,27 m ² /g Volume du pore : 0,29 cm ³ :g Taille du pore : 24,99nm	Colonne en quartz H : 15 cm DI : 2.6 cm Chargement : 25 g	Q : 3.6-3.9 L/min (ce qui correspond à une expansion du lit de 400%) 3 lampes UV 5,7 W à 254 nm placées autour du réacteur	(Rezaei and Mohseni, 2017)
Crystal violet et Azure B	ZnO encapsulé dans l'alginate de Taille des billes : 2.5-3.0 mm	Colonne cylindrique en verre H : 25 cm D : 4.5 cm (volume de travail 0.25 L) Chargement : 20 g	Qa : 2L/min 5 lampes UV 125 W , 650 nm T : 25 C	(Couto et al., 2002)
Phénol 100%	TiO ₂ /Co/Ni	Colonne cylindrique en verre H : 30 cm D : 3,16 cm	Qa : 1L /min HRT : 10min Lampe UV 15 W à 254 nm	(Mungmart et al., 2011)

				V : 235 mL	
				Chargement : 2.5-20 g	
Phénol 99%	TiO ₂ / quartz sand	Colonne en verre	H : 60 cm D : 6 cm	pH : 7 T : 30°C Lampe UV 20 W, 254 nm	(Zulfakar et al., 2011)
			Chargement : 0.33 g/L		
Méthyle Orange 65.3%	Spherical activated carbon-supported and Er ³⁺ :YAlO ₃ -doped TiO ₂	Réacteur annulaire	H : 100 cm D : 6 cm	T : 20°C LED : 36 W, 455-533 nm	(Dong et al., 2015)
Crystal violet et Azure B	ZnO encapsulé dans l'alginate	Récipient cylindrique en verre	H : 25 cm D : 4.5 cm	Qa : 2 L/min UV : 125 w, 650 nm T : 25°C	(Couto et al., 2002)
Décoloration : 100%	77- dp : 2.5 – 3 mm		Chargement : 20 g		
TOC : 52-90%					
Trichloroéthylène (TCE) 80%	TiO ₂ / gel de silice	Réacteur annulaire en tube de verre à quartz	HRT : 10 min Ug : 5.1 cm/s	6 lampes blanches (8W, 365nm) 6 lampes germicides (8W, 254 nm)	(Lim and Kim, 2002)
	dp : 220-417 μm				

Les configurations des réacteurs et les conditions opératoires sont différentes d'une étude à une autre. Chaque configuration est propre à une application donnée, et à l'heure actuelle, il reste difficile d'uniformiser les configurations.

I.4.3. Les lits fluidisés

I.4.3.1. Principe

Le phénomène de fluidisation consiste en la mise en suspension de particules à l'état stationnaire, par le passage d'un fluide ascendant qui peut être liquide ou gazeux dans un système dit diphasique, ou bien un mélange liquide-gaz dans un système dit triphasique (Figure I-13). Pour un flux de liquide, les forces gravitaires sont compensées par la poussée d'Archimède et la force de traînée.

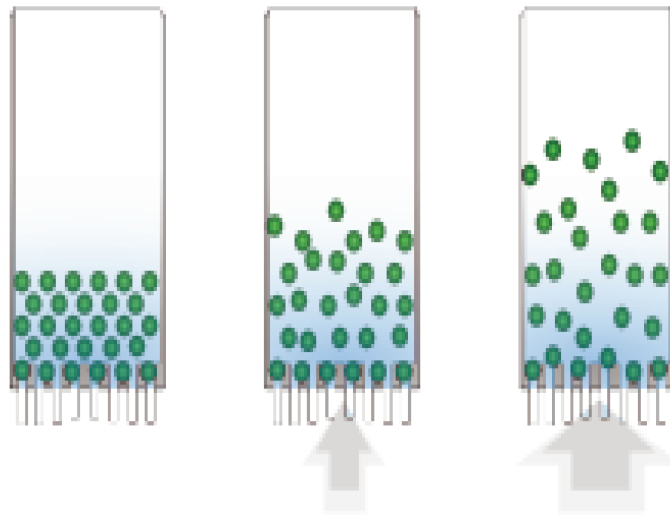


Figure I-13: Schéma de fluidisation d'un lit fixe de particules granulaire (<http://enseeiht.fr>).

Lorsqu'un lit de particules solides est fluidisé, les forces qui s'exercent sur ces particules s'équilibrent. En considérant une particule isolée sphérique (Figure I-14) de volume V , de diamètre d et de masse volumique ρ_s , les forces qui s'appliquent sur cette particule dans un lit fluidisé par un fluide de masse volumique ρ et dans un référentiel terrestre sont :

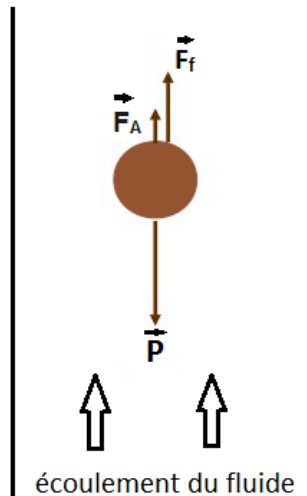


Figure I-14: Bilan des forces exercées sur une particule dans un lit fluidisé.

Le poids \vec{P} . C'est la force exercée par la terre sur tout objet solide, son point d'application est le centre de gravité de la particule en direction verticale vers le bas.

La poussée d'Archimède \vec{F}_A exercée par la pression du fluide sur la partie immergée de la particule. Son intensité est égale au poids du fluide déplacé, son vecteur force est à l'opposé de celui du poids.

La force de traînée \vec{F}_f appelée aussi force de Stokes ou force de frottement/ou friction visqueuse, exercée par le fluide. Son intensité dépend de sa vitesse et est calculée par l'équation (I-8). La force résultante suit le mouvement du fluide et est donc orienté verticalement vers le haut.

$$F_f = \frac{1}{2} C_d S_p \rho u^2 \quad (\text{I-8})$$

où :

C_d : coefficient de la force de traînée.

S_p : surface de la particule (m^2).

ρ : masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$).

u : vitesse relative du fluide par rapport au solide ($m.s^{-1}$).

Le bilan des forces est donc : $P-F_A-F_f = 0$

Soit :

$$V(\rho_s-\rho)g = \frac{1}{2} C_d S_p \rho u^2 \quad (I-9)$$

On peut observer trois régimes lors du passage du fluide à travers le lit de particules. Ces différents régimes peuvent être mis en évidence par la mesure de la perte de charge (ΔP) en fonction de la vitesse du fluide comme le montre la Figure I-15.

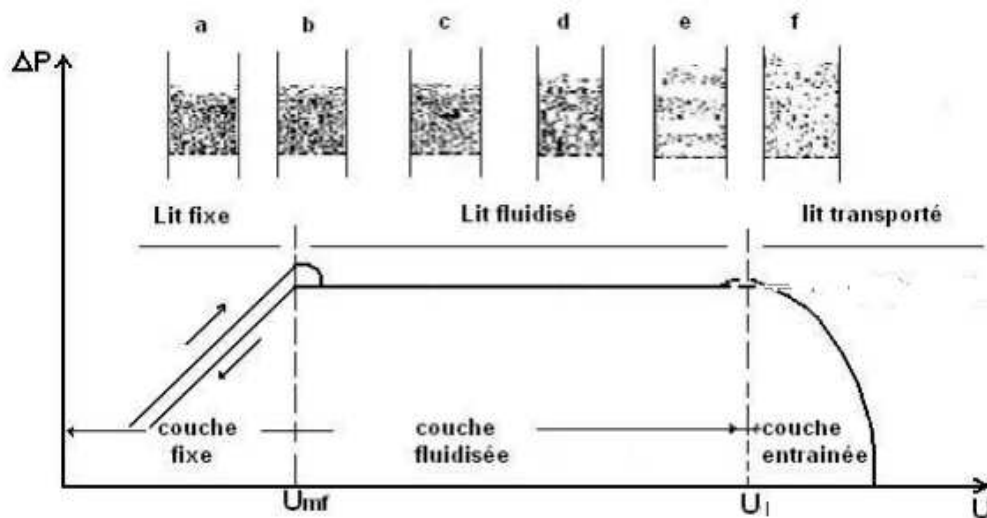


Figure I-15: Perte de charge en fonction de la vitesse du fluide.

Le 1^{er} régime est observé pour de faibles vitesses du fluide, en effet les forces de cisaillement exercées sur les particules sont plus faibles que leurs poids effectif, insuffisantes pour soulever le lit et par conséquent le lit de particules reste à l'état fixe.

Le 2^{ème} régime est observé si la vitesse du fluide atteint la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), le lit est expansé et le poids effectif des particules est compensé par les forces de cisaillement exercées sur les particules.

Le 3^{ème} régime est observé si la vitesse continue de croître après cet état de fluidisation jusqu'à atteindre la vitesse terminale de chute des particules (U_t) et l'entraînement des particules en dehors du réacteur.

Les notions de vitesse minimale de fluidisation et vitesse terminale de chute dépendent des caractéristiques des particules et de la nature du fluide.

Dans notre travail, on s'intéressera particulièrement à la fluidisation diphasique liquide.

I.4.3.2. Caractéristiques des particules et du lit de particules

- Diamètres

La notion de diamètre est propre aux particules sphériques. Si les particules ne sont pas sphériques alors la notion de diamètre volumique équivalent (d_v) est introduite, celui-ci correspond au diamètre d'une sphère qui a le même volume que la particule, il se calcule par l'équation(I-10) :

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}} \quad (I-10)$$

On peut distinguer aussi les notions de diamètre surfacique équivalent (d_s) qui se calcule par l'équation (I-11) :

$$d_s = \sqrt{\frac{4Sp}{\pi}} \quad (I-11)$$

ou bien le diamètre surface-volume équivalent dit diamètre de Sauter (d_{sv}) qui peut être déterminé par l'équation (I-12) :

$$d_{sv} = \frac{6Vp}{Sp} = \frac{d_v^3}{d_s^2} \quad (I-12)$$

On peut tout aussi distinguer les notions de diamètres d_{10} et d_{90} qui correspondent respectivement à 10% des particules ayant un diamètre inférieur au d_{10} , et à 10% des particules ayant un diamètre supérieur au d_{90}

- Facteur de forme

Si la particule n'est pas sphérique, s'ajoute à la notion de diamètre équivalent, la notion de facteur de forme ou facteur de sphéricité (Φ_s), celui-ci est un nombre adimensionnel qui est défini par rapport à la surface. Il se calcule selon l'équation (I-13) :

$$\Phi_s = \frac{\text{Surface de la sphère de volume équivalent}}{\text{Surface de la particule}} = \frac{\pi d_v^2}{4 S_p} = \left(\frac{d_v}{d_s}\right)^2 \quad (I-13)$$

Dans le cas d'une particule sphérique $\Phi_s=1$, sinon $\Phi_s < 1$.

Le diamètre effectif (d_{eff}) est le diamètre corrigé des particules par le facteur de forme. Il est déterminé afin d'assurer l'égalité des pertes de charge en écoulement entre un lit particulaire et un lit de particules de référence (Antonini, 2007). Il est calculé par l'équation (I-14) :

$$d_{\text{eff}} = \Phi_s d \quad (I-14)$$

- Surface spécifique

La surface spécifique (a_s) d'une particule est définie comme étant le rapport de sa surface (S_p) à son volume (V). Elle est calculée selon l'équation (I-15)

$$a_s = \frac{6}{\Phi_s d} = \frac{6}{d_{\text{eff}}} \quad (\text{I-15})$$

- Porosité

La porosité (ε) ou taux de vide d'un empilement de particules est définie comme étant le volume interstitiel rapporté au volume total du lit de particules, elle se calcule par l'équation (I-16) :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\text{Volume occupé par les particules}}{\text{Volume du lit de particules}} \quad (\text{I-16})$$

Si la particule est poreuse, il est nécessaire d'introduire la notion de porosité interne x qui prend en considération le volume inter particulaire et qui se calcule par l'équation (I-17) :

$$x = \frac{\text{Volume géométrique} - \text{Volume réel de la particule}}{\text{Volume géométrique}} \quad (\text{I-17})$$

- Masse volumique

On distingue trois types de masses volumiques :

La masse volumique en vrac d'une poudre (on parle densité apparente) qui est dépendante de l'organisation du lit, elle est définie comme étant le rapport de la masse du lit de particules et le volume total du lit.

La masse volumique vraie (ρ_{vraie}), celle-ci prend en considération les vides interparticulaires et intra particulaire.

La masse volumique mesurée à l'aide d'un pycnomètre en verre ne considère que la masse des particules et leur volume géométrique. Elle correspond à la masse volumique vraie si le matériau est non poreux mais le choix du liquide doit être ajusté pour prendre en compte la

présence de la macroporosité et l'utilisation d'un pycnomètre à gaz est nécessaire en cas d'une microporosité.

I.4.3.3. Description théorique de la fluidisation des particules

Lorsque le lit est fluidisé, les forces qui s'exercent sur un lit de solide s'équilibrent et le bilan des forces s'écrit alors selon la relation (I-18) :

$$\rho_s V g (1 - \varepsilon) = \Delta P S + \rho V g (1 - \varepsilon) \quad (\text{I-18})$$

Avec :

$1 - \varepsilon = \phi$ = compacité du lit.

V = volume du lit = $H S$.

Soit:

$$\Delta P = (\rho_s - \rho) g \phi H \quad (\text{I-19})$$

ΔP = perte charge à travers le lit constante donc ϕH = constante.

Lorsque la vitesse du fluide est faible et que le $Re < 1$, l'écoulement suit la loi de Darcy (I-20) :

$$U = - \frac{K \Delta P}{\mu H} \quad (\text{I-20})$$

Avec :

ΔP : Ecart de la pression hydrostatique.

K : Perméabilité du lit de particule (m^2).

H : Hauteur du lit de particules (m).

μ : Viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Dans le cas d'un régime laminaire ($Re < 1$), on peut décrire la sédimentation d'une particule par la loi de Stokes (I-21) :

$$U_l = (\rho_s - \rho) \frac{g d^2}{18 \mu} \quad (I-21)$$

Pour un écoulement laminaire, on peut écrire l'expression générale de Kozeny-Carman (I-22) :

$$\Delta P = K'' H \frac{(1 - \varepsilon)^3}{\varepsilon^3} S^2 \mu U_f \quad (I-22)$$

Avec :

$K'' = 2$ (pour un facteur de forme = 1)

$\varepsilon = \phi + 1$

$\Delta P = (\rho_s - \rho) g \phi H$

La vitesse de fluidisation peut se calculer alors selon l'équation (I-23) :

$$U_f = \frac{(\rho_s - \rho) g (\phi + 1)^3}{2 \mu S^2 \phi^2} \quad (I-23)$$

La vitesse minimale de fluidisation peut être calculée à partir du rapport entre la vitesse limite et la vitesse de fluidisation avec ($\phi = \phi_0$) selon l'équation I-24.

$$U_{mf} = \frac{18 (\phi + 1)^3 U_l}{2 d^2 S^2 \phi_0^2} \quad (I-24)$$

La loi de Richardson-Zaki permet de relier la vitesse du fluide (vitesse ascensionnelle appliquée dans le réacteur) à la compacité du lit selon l'équation (I-25)

$$U_f = U_l (1 - \Phi)^4 \quad (I-25)$$

Pour une vitesse limite de chute connue (U_1), on peut calculer **la hauteur H du lit** (si le régime laminaire est respecté) en fonction de la vitesse de fluide appliquée selon l'équation (I-26).

$$H = \frac{H_0 \phi_0}{1 - \left(\frac{U_f}{U_1}\right)^{1/4}} \quad (\text{I-26})$$

I.5. Conclusion chapitre I

La photodégradation de polluants organiques de l'eau, tels que les phénols, les pesticides ou les médicaments, a été largement étudiée, que ce soit avec des photocatalyseurs comme le TiO_2 et le ZnO , ou bien avec des photosensibilisateurs, comme la phtalocyanine ou le rose Bengale. En revanche la phénalénone qui est considérée comme la référence universelle de production d'oxygène singulet, avec un rendement quantique proche de l'unité dans la plus part des solvants, a été très peu utilisée dans ce contexte-là.

Les enjeux majeurs des photosensibilisateurs sont de limiter leurs agrégations, mais aussi de pouvoir les isoler aisément de la phase aqueuse à traiter. C'est pourquoi, plusieurs études se sont intéressées à les supporter sur des matériaux inertes afin de répondre à ces inconvénients. L'association de ces photosensibilisateurs à des matériaux supports, peut être réalisé selon plusieurs méthodes, les plus simples sont l'adsorption ou le greffage par liaison covalente. Parmi les matériaux supports utilisés, les argiles qui sont abondantes et disponibles dont particulièrement l'halloysite qui connaît un réel intérêt comme matériau support en photochimie, grâce à ces caractéristiques uniques. Ainsi, nous adopterons deux approches pour notre étude à savoir l'adsorption sur une halloysite et le greffage sur un support neutre.

Plusieurs types de photoréacteurs ont été employés dans la littérature, ils diffèrent d'une étude à une autre, en effet le design et les conditions opératoires sont propres à chaque étude. De façon générale, les réacteurs utilisés dans le traitement de l'eau, sont des réacteurs annulaires à suspension et de forme cylindrique.

Les photoréacteurs à lits fluidisés ont été employés dans le cas où les catalyseurs étaient sous forme de grains ou de poudres, et ont été utilisés surtout avec des photocatalyseurs comme le TiO_2 . Cette configuration permet d'envisager un parfait contact entre la solution et le catalyseur supporté en conservant un unique réacteur dans un système ouvert. Nous avons donc choisi un

réacteur annulaire pour les phases d'expérimentation en laboratoire avant de transférer nos expériences de photooxydation vers une unité pilote de type lit fluidisé.

Chapitre II. Evaluation de l'utilisation de la phénalénone pour la photodégradation du phénol en solution aqueuse

II.1. Introduction chapitre II

La contamination de l'eau par des molécules organiques est le résultat des divers rejets issus de l'intensification de l'activité industrielle principalement dans les secteurs de l'industrie pharmaceutique (produits et sous-produits issus des usages en médecine humaine et vétérinaire), de la production textile notamment en Algérie et d'une manière mondiale des activités agricoles (produits phytosanitaires).

Parmi les procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse constitue une voie prometteuse pour le développement de procédés de traitement de nombreuses molécules organiques hydrosolubles contaminant les eaux. Cette méthode qui est opérationnelle à température ambiante et sous pression atmosphérique permet une oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques (Herrmann et al., 1993). Plusieurs études ont été consacrées à l'utilisation de photocatalyseurs comme le TiO_2 dans la dégradation de polluants organiques (Wetchakun et al., 2019) alors que d'autres se sont intéressées plutôt à l'utilisation de photosensibilisateurs organiques qui sous l'effet de la lumière sont capables de générer de l'oxygène singulet efficace pour une oxydation de polluants organiques. Des études ont concerné des molécules photosensibilisatrices comme le rose Bengale (Bielska et al., 2015), les phtalocyanines (Gerdes et al., 1997), les porphyrines (Neves et al., 2019) et la phénalénone (Martinez-Haya et al., 2018). Cette dernière a été rarement utilisée dans un contexte de traitement de l'eau, et pourtant contrairement aux autres photosensibilisateurs, elle est connue pour être la référence universelle en production d'oxygène singulet avec un rendement quantique proche de l'unité dans la plupart des solvants organiques et même dans l'eau. La phénalénone est également une molécule photostable (Schmidt et al., 1994). De récentes études l'ont utilisée comme référence dans la détermination du mécanisme réactionnel impliqué en solution aqueuse dans des réactions de photosensibilisations pour la photodégradation de médicaments (Martinez-Haya et al., 2018). Aussi, couplée au TiO_2 par voie d'adsorption pour

la détermination du rôle des espèces réactives de l'oxygène pour la photodégradation du Diclofénac avec un élargissement de l'activité photocatalytique dans la région visible du spectre (Diaz-Angulo et al., 2019).

Dans ce premier chapitre, nous avons souhaité évaluer l'effet catalytique de la phénalénone libre ou supportée sur une halloysite naturelle pour la photodégradation de composé organique. Nous avons choisi le phénol, car de nombreuses références concernent sa dégradation par voie, chimique ou photochimique en solution aqueuse. Nous présenterons l'optimisation des conditions opératoires telles que le pH, le type et l'intensité de l'irradiation et le ratio molaire Phénalénone/phénol. Nos résultats sont comparés avec ceux obtenus dans la littérature utilisant des photocatalyseurs ou photosensibilisateurs. Nous avons recherché à supporter la phénalénone sur une phase solide afin de pouvoir la mettre en œuvre dans un réacteur ouvert. Nous avons choisi dans un premier temps un mode de fixation qui soit facile à réaliser sur des matériaux largement disponibles, une argile. L'adsorption sur les argiles nous permettrait de valider la possibilité d'une réaction photoinduite voire de l'améliorer par le support comme mentionné par Bielska et al., (2015). L'halloysite, est une argile tubulaire, ce qui limite la déformation ou la séquestration des molécules adsorbées entre les plans des argiles lamellaires. Cette argile, apparaissait donc plus stable et susceptible de donner lieu à une adsorption de surface.

Les résultats de la catalyse hétérogène seront donc comparés à ceux obtenus avec la phénalénone en solution. Enfin, un mécanisme réactionnel de la photodégradation du phénol en utilisant la phénalénone en mode homogène sera proposé, en utilisant des inhibiteurs d'espèces réactives de l'oxygène tels que l'azide de sodium pour l'inhibition de l' $^1\text{O}_2$ ou le propan-2-ol pour l'inhibition des $\cdot\text{OH}$. Le but de notre étude étant de valider l'utilisation de la phénalénone dans un contexte de traitement de l'eau sans avoir recours à l'ajout de solvants organiques.

L'objectif de ce chapitre est de :

- Valider l'utilisation de la phénalénone pour la photodégradation du phénol en solution aqueuse.
- Optimiser les conditions opératoires : pH, type et intensité d'irradiation, rapport molaire PN/phénol.
- Supporter la PN sur un support abondant et accessible (halloysite) par adsorption.
- Valider la photoactivité de la PN supportée.
- Comparer les résultats de la photodégradation du phénol en phase homogène et en phase hétérogène.

II.2. Partie expérimentale

Cette partie reprend intégralement la publication parue dans le Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry.

Aimeur, M., Baudu, M., Zermane, F., Joussein, E., and Bouras, O. (2021). Evaluation of the use of free or supported phenalenone based on natural halloysite for phenol photodegradation in aqueous solution. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 404, 112904.

Abstract

Our work has focused on evaluating the use of phenalenone (PN) for phenol photodegradation in aqueous solution. This evaluation was conducted using both free and supported (PN) on halloysite nanotubes (HNTs). The photodegradation study took place in an annular photoreactor with ultraviolet (UV) or visible irradiation, whose emission corresponded to PN absorption wavelength. The influence of operating parameters, namely pH, initial phenol and PN concentrations, light intensity, and type of irradiation (i.e. UV, visible), has been examined. Phenol photodegradation was performed in the presence of sodium azide, propan-2-ol and, lastly, nitrogen (N₂) to determine the mechanism pathway. Results reveal pH as the most important parameter affecting phenol photodegradation. A complete phenol transformation could be attained within 120 min under UV irradiation and within 300 min under visible irradiation at pH 12. The PN/phenol ratio alters photodegradation kinetics, especially under UV irradiation. The photodegradation rate was higher with free PN than with a supported photosensitizer. Pseudo-first-order kinetics were observed under both UV and visible irradiation. A type II mechanism proved to be the main pathway in phenol photodegradation, with possible contribution from a type I mechanism.

Keywords: photosensitizer, phenalenone, halloysite, phenol.

II.2.1. Introduction

The intensification of chemical industrial activities, involving pharmaceuticals, pesticides, plastics and synthetic dyes, constitutes the main source of phenolic compounds in wastewater (Acosta et al., 2018). These compounds are characterized by a special aromatic smell and high toxicity for both water fauna and flora. They possess a half-life extending between 2 and 72 days; moreover, due to their stability and solubility in water, their decomposition remains difficult to achieve (Vázquez et al., 2007). Using photosensitizers (PSs), like methylene blue (Ye et al., 2017c), rose bengal (Bielska et al., 2015), phthalocyanines (Pepe et al., 2005b), porphyrins (Ucoski et al., 2011) and phenalenone (PN) (Martinez-Haya et al., 2018), seems to offer a promising approach to water remediation. When excited by light irradiation, PSs can generate singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), which is efficient in oxidizing phenolic compounds (Gerdes et al., 1997). Among such PSs, phenalenone (PN) deserves attention. PN is an aromatic ketone, easily synthesized, and with well-known photophysical properties. However, its use in the context of water treatment is relatively undocumented compared to the other PSs mentioned above. While PN serves as the universal reference in $^1\text{O}_2$ production, its quantum yield lies close to unity in a large range of solvents, including water (Schmidt et al., 1994). We noticed that its use in a water treatment setting has been limited as a reference in $^1\text{O}_2$ quantification or in photophysical studies to determine the mechanisms involved in photosensitized reactions (Martinez-Haya et al., 2018). Moreover, PN is soluble in water (Schmidt et al., 1994), photostable and does not display any of the disadvantages of other photosensitizers, such as aggregation, that can cause changes in their photophysical properties and often require the addition of surfactants in order to keep just the monomeric form of the PS (Gerdes et al., 1997), or handle them on various supports. This feature also streamlines their separation at the end of the process by means of simple filtration, as well as their reuse. Materials of a different composition were introduced, in most cases inorganic, such as silica (Jeong et al., 2011),

zeolites (Nadeem et al., 2016) or clays (Xiong et al., 2005b ;Machado et al., 2013). Use of clay materials have been reported in photochemistry for the oxidation of organic pollutants during water treatment. Clays have specific sorption properties due to their lamellar or tubular structure and crystallochemistry, which makes them capable of adsorbing organic and inorganic compounds for different fields and applications; they can fix various organic compounds between their sheets or on their surface, and these compounds can be neutral, ionic or polar nonionic, like alcohols and ketones. In most cases, this intercalation is carried out by stirring and transferring the organic compound to the clay in suspension into aqueous solution (Shichi and Takagi, 2000). The development of processes using such clay has continued to expand within an array of fields. In water treatment, Xiong et al., (2005) supported aluminum phthalocyanine on bentonite for phenol photooxidation, while Shichi and Takagi,(2000) synthesized an iron porphyrin-montmorillonite K10 composite for azo dye oxidation. In another study by Machado et al., (2008), several metalloporphyrin were deposited onto halloysite nanotubes in order to eliminate organic substrates, then Bielska et al., (2015) used the same clay for 4-n-nonylphenol photodegradation with rose bengal. These authors substantiated rose bengal on halloysite by adsorption in a one-step procedure, as opposed to other authors' reliance on more expensive chemical synthetic methods.

Halloysite is an aluminosilicate described for the first time by Berthier, (1826) as a dioctahedral 1:1 clay mineral belonging to the Kaolin group. The main difference is the specific tubular morphology classically defined as Halloysite NanoTubes (HNTs). The chemical formula is $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ where $n=0$ for the dehydrated halloysite-(7Å) and $n=2$ for the hydrated halloysite-(10Å) (Joussein et al., 2005). Halloysite increased interest of scientific community in recent years due to its special properties (Pاسبakhsh et al., 2013; Zhang et al., 2020), high specific surface area, a good chemical stability and mechanical properties and a high plasticity, which represent a good potential for the nanoscience and nanotechnology alternative to the

expensive carbon nanotubes (Dong et al., 2012). According to this, halloysite applications are reported in several fields, like polymers (Ning et al., 2007; Buruga and Kalathi, 2018), medicine and drug delivery (Bediako et al., 2018; Cheng et al., 2020; Sabbagh et al., 2017), environmental applications such as environmental adsorbents (Song et al., 2020; Szczepanik et al., 2014; Yu et al., 2020) and catalysis (Nowakowska and Szczubiałka, 2017; Papoulis, 2019). Moreover, Papoulis, (2019) has reviewed the application of halloysite based nanocomposites in catalysis for air and water treatment applications. As it is a promising approach, the author has suggested more investigations in these fields with testing various halloysites based materials.

Halloysite has been chosen for purposes of our work program. This clay is abundant and inexpensive; moreover, it has gained popularity as a support material in photocatalysis (Papoulis, 2019). Its unique tubular structure is not found in any other clay (Joussein et al., 2005), thus allowing for direct use without any particular modification (Anastopoulos et al., 2018), unlike other swelling clays.

Many articles have shown that halloysites can have many properties depending on the type of deposit. For example, this will play on the state of hydration, on the morphology and thus on the various physico-chemical properties that result (Joussein, 2016). According to this, we choose to work with a well-known material from New Zealand classically used as reference in a lot of paper for large applications (Joussein, 2016). Briefly, the sample presents a nice tubular morphology with long tubes, clearly pure, and representative of large amount of deposit (in volume) around the world.

The present investigation is aimed at studying the reactivity of phenalenone for phenol photooxidation in aqueous solution (homogeneous photooxidation). As a next step, we justify PN on halloysite, and a study of supported phenalenone reactivity to phenol (heterogeneous photooxidation) is conducted to compare the two types of photooxidation. A mechanism

initiating the photosensitized degradation of phenol using PN in aqueous solution is ultimately proposed.

II.2.2. Materials and Methods

II.2.2.1. Preparation of the hybrid photosensitizer

The successfully supported PN was achieved according to a slightly modified version of Bielska et al.' (2015) protocol. Natural halloysite from New Zealand (Matauri Bay, Imerys) was used without any further purification. The PN was sourced from Sigma Aldrich at a 97% purity. The PN-HNTs preparation was obtained by means of adsorption. A 20-mL volume of 2.7×10^{-4} M PN aqueous solution was continuously stirred with 25 g of halloysite over a 24-hour period in the dark at room temperature. The suspension was then centrifuged and the amount of fixed PN evaluated. The hybrid material derived was dried at 40°C for 24 hours, ground and stored in the dark. In order to evaluate the maximum adsorption capacity of PN on halloysite, PN concentrations varying from 0 to 2.7×10^{-4} M were prepared with a constant suspended PN / halloysite ratio of 0.8. In each case, the PN concentration in the supernatant was analyzed after sample centrifugation. Finally, the halloysite and the hybrid material (PN-HNTs) have been characterized by X Ray Diffraction (XRD) using a Bruker D8 diffractometer operating with Cu K α radiation ($\lambda=0.154$ nm). The samples were prepared as disoriented powders and scanned between $2 - 65^\circ 2\theta$ with a $0.02^\circ 2\theta$ step for 1 s per step.

A desorption test was conducted by stirring a PN-HNTs amount equivalent to a PN concentration of 5×10^{-5} M in aqueous solution for 24 hours.

II.2.2.2. Photodegradation experiments

Photodegradation analyses were performed in an annular reactor (see Figure II-1) with immersed lamps emitting in both the ultraviolet (UV) and visible regions. Since PN has an absorbance spectrum between 300 and 450 nm, we chose two lamps whose spectral distribution

correspond to their combination in covering the PN absorbance spectrum. The UV lamp spectrum (300 - 400 nm) corresponds to the wide PN absorbance spectrum in the UV region, whereas the visible lamp corresponds to the PN absorbance spectrum within the visible region (Figure II-2). The tube holding the lamp was made of quartz for the UV lamp and Pyrex for the visible lamp; in both cases, it featured a double envelope for temperature control. The reactor was continuously stirred and aerated through the gas diffusion input, and samples were extracted from the sampling tap. Two reactors R1 and R2, with a volume of 0.4 and 1 L, were used, with the corresponding irradiation intensity being respectively 500 / 340 lux for UV and 2,650 / 1,780 lux for visible irradiation.

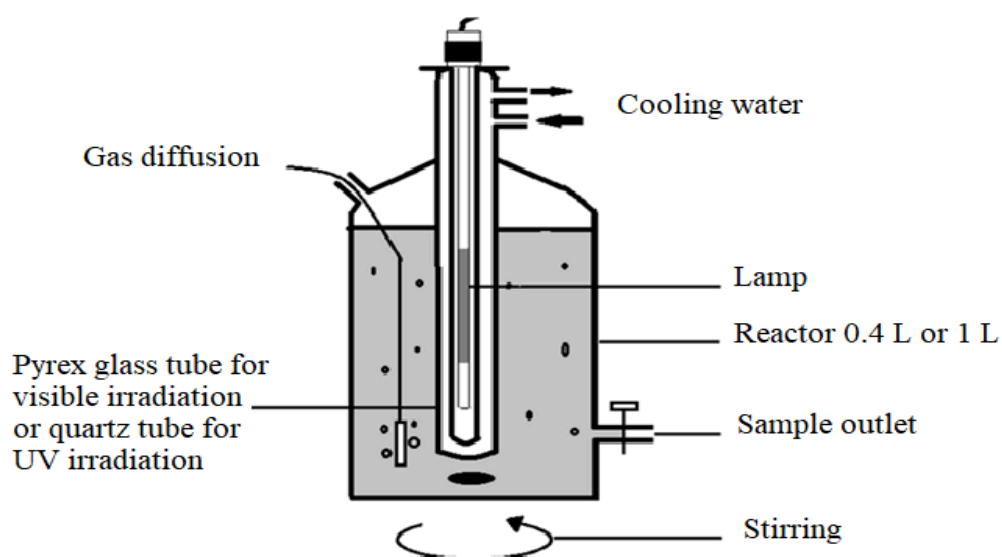


Figure II-1. Reactor settings for the phenol photodegradation experiments.

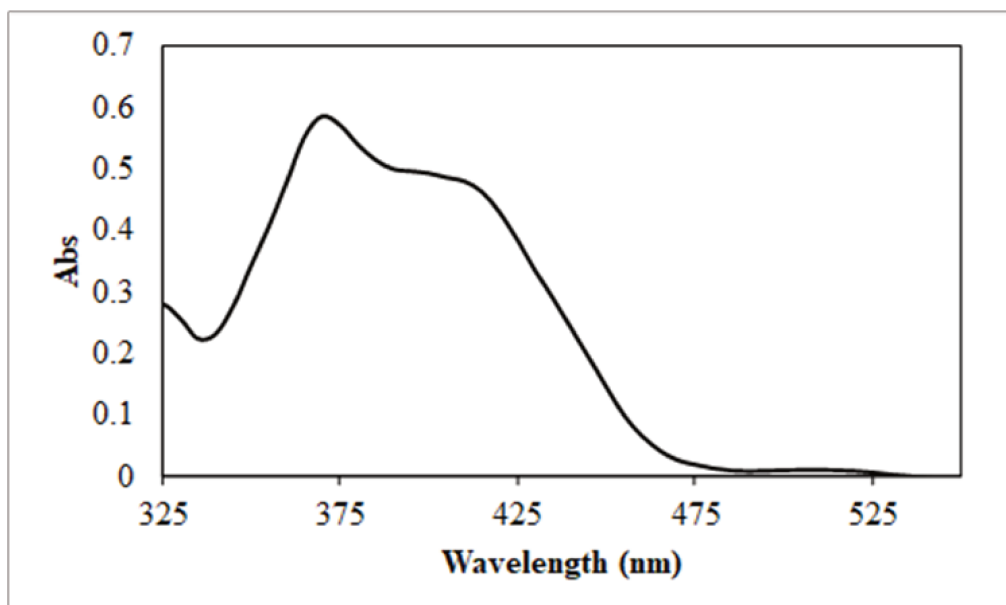


Figure II-2. Absorbance wavelength of PN in water.

The photo stability of phenol, 4-nitrophenol and phenalenone was verified. UV and visible irradiations were separately applied to the solution of each compound. Dark controls containing both phenol and PN at a concentration of 5.5×10^{-5} M were performed.

In homogeneous photooxidation, the irradiated solution was prepared to obtain a final phenol concentration of 5.5×10^{-5} M and a PN concentration of 5.5×10^{-5} M by dissolution in ultra-pure water. The influence of operating parameters, pH (7 and 12), molar ratios $R = \text{PN} / \text{initial phenol concentration}$ ($R = 0.005, 0.01, 0.1, 1, 2$), oxygenation, light intensity and type of irradiation has been assessed. In heterogeneous photooxidation, the experiment was run under the same conditions as in homogeneous photooxidation. The adsorption of phenol on both raw halloysite and PN-HNTs could be verified.

The investigation of mechanisms was conducted in homogeneous photooxidation. The effect of electronic mobility on the benzene ring was determined by irradiation of the 4-nitrophenol solution prepared under the same conditions as phenol. The mechanism pathway was tested in the presence of selective scavengers, i.e. propan-2-ol (0.2 M) for quenching the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and sodium azide (0.2 M) for quenching both the singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) and hydroxyl

radical ($\cdot\text{OH}$) (Neves et al., 2019). The presence of nitrogen was also ensured (Martinez-Haya et al., 2018).

All experiments were performed at 20°C and under atmospheric pressure.

II.2.2.3. Quantitative determination of organics

Analyses of phenol and 4-nitrophenol (purity > 99%) were carried out using the Agilent LC 1220 Infinity liquid chromatography system, equipped with a dual-channel gradient pump, a reverse-phase C 18 analytical column (XBridje C18-3.5 μm -4.6 x 100 mm, Waters) thermostat at 30°C and a photodiode detector. UV spectra were drawn from 200 to 400 nm, and data were recorded at 280 nm for phenol and at 320 nm for 4-nitrophenol, with these values corresponding to their maximum absorbance with an isocratic mobile phase of 20% acetonitrile and 80% ultra-pure grade water, with a 1 mL/min flow rate and 50- μL injection volume.

The subsequent photodegradation and adsorption of phenalenone on halloysite were analyzed with a UV/visible Cary Varian 50 spectrophotometer at 365 nm. Particle morphology was observed by means of transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 2010 instrument. The samples were prepared by evaporating a small droplet of clay suspension onto a carbon TEM grid.

pH and dissolved oxygen measurements were recorded using a Mettler Toledo pH-meter and Hach Lange oximeter. The pH adjustment was introduced with a concentrated solution of NaOH or HCl.

II.2.2.4. Data analysis

The residual percentage remaining in the solution of phenol and 4-nitrophenol after a certain irradiation time was calculated as follows:

$$\text{Residual percentage} = \frac{C}{C_0} \times 100\% \quad (\text{II-1})$$

where C_0 is the initial concentration of phenol or 4-nitrophenol and C their concentration after irradiation.

The data for phenol and 4-nitrophenol photodegradation were adjusted to the first-order kinetic equation, i.e.:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k t} \quad (\text{II-2})$$

where k is the first-order rate constant and t the irradiation time.

The experimental kinetic data obtained were then fitted by a linear regression, namely:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k t \quad (\text{II-3})$$

II.2.3. Results and discussion

II.2.3.1. Characterization of the hybrid photosensitizer

PN was supported on halloysite by adsorption in a one-step procedure. The maximum PN solubility equaled 2.7×10^{-4} M at 20°C. At this level, the equilibrium concentration was 0.28 mmol/l and the PN adsorbed on halloysite was 17.6×10^{-5} mmol.g⁻¹. The tubular structure of halloysite was preserved, as shown on the TEM images (Figure II-3). The inner diameter (lumen pores) ranged from 5 to 30 nm with a high concentration of small pores in accordance with Joussein, (2016), with PN surface adsorption being the most likely mechanism. The desorption test did not detect any PN release from the hybrid material; moreover, no reversible adsorption matched the results obtained by Bielska et al.,(2015) for the sorption of rose bengal supported on halloysite.

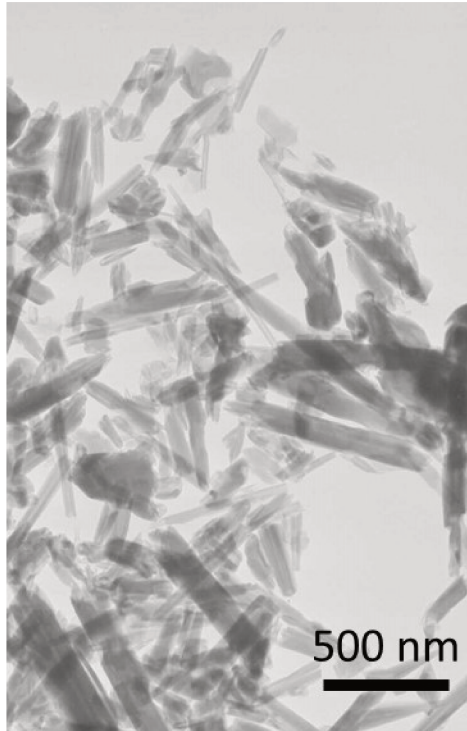


Figure II-3. TEM observation of raw halloysite.

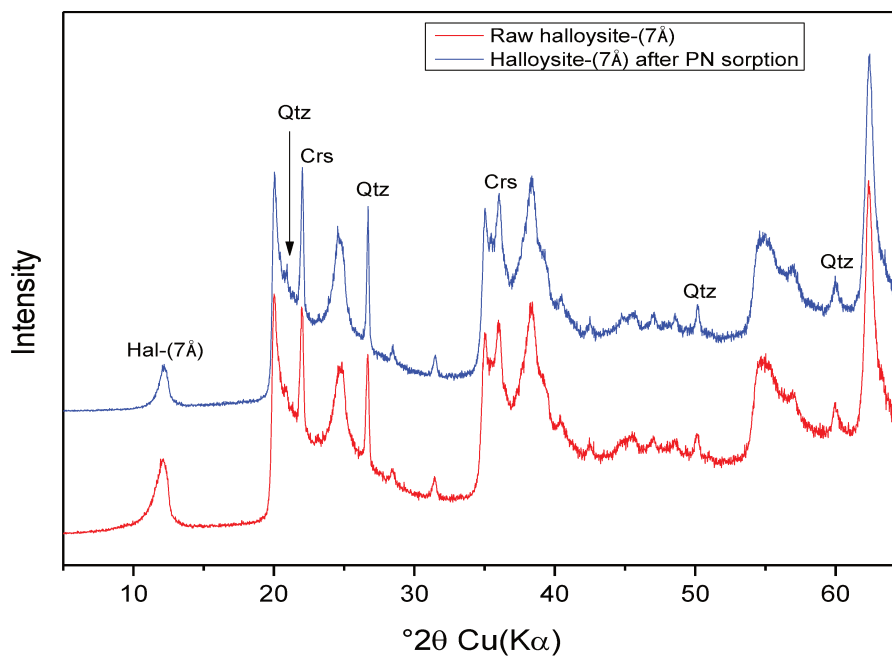


Figure II-4. XRD patterns of raw halloysite both before and after PN adsorption - Qtz and Crs refer to quartz and cristobalite, respectively.

XRD has been carried out to study the potential interactions between organic PN molecules and halloysite materials during sorption (Figure II-4); results clearly show no major modifications have taken place. All the reflections are indeed superimposable, and the absence of a (001) peak shift toward small angles thus keeps it at 7Å (the dehydrated form of halloysite). This determination confirms the fact that the organic PN molecules do not enter the halloysite interlayers, most likely due to: i) the size of PN (5 Å) compared to the interlayer, and ii) the fact that halloysite in its dehydrated form prevents access to the interlayer. However, the slight decrease observed in the (001) reflection may be due to a change in the stacking layers, potentially caused by the presence of organic molecules on the halloysite surface which induces layers stress then a distortion of the clay surface to finally decrease the basal reflection without change in the d_{001} -value. Indeed, it has been reported that when organic molecules like dimethylsulfoxide (DMSO) and stearic acid (SA) are intercalated into halloysite, new reflections appear on the XRD patterns and the basal spacing increase with intercalation (Zhang et al., 2020) to the small XRD angle about 10Å. In this study no new reflection and no shift in the (001) reflection has been observed in the XRD patterns in agreement with TEM data. This fact traduces that the organic molecules is not intercalated in the interlayer of halloysite. Moreover, Mataury Bay sample is (i) a pure sample devoid of impurity such as Fe₂O₃ content (Pاسبakhsh et al., 2013), which is known to affect organic molecules interaction, and (ii) dehydrated (halloysite-(7Å)) then limit the interlayer accessibility for non-polar organic molecules. So according to this, the adsorption mechanism in this case is directly linked to the polarity of the PN molecules onto the surface of clays (Joussein et al., 2005).

II.2.3.2. pH effect

Phenol was photodegraded at pH 7 and pH 12 (Figure II-5). These pH values were chosen based on phenol pKa 9.99 (Roy and Popelier, 2009). Above this value, phenol exists in its phenolate form while below this value, at pH 7, phenol takes on its molecular form. According to the

literature (Gerdes et al., 1997), better reactivity is expected to be observed at pH 12. Before this study began, the phenol was exposed to both UV and visible irradiation at the various pH without free PN, with results revealing the absence of degradation. When introducing PN at pH 7, the phenol degradation remains insignificant, yet within 180 min of irradiation at pH 12, a 97% phenol concentration abatement is observed. This finding is due to the phenolate form at pH 12, which is easier to oxidize, hence in agreement with results obtained in the literature for phenol photooxidation using phthalocyanines (Gerdes et al., 1997).

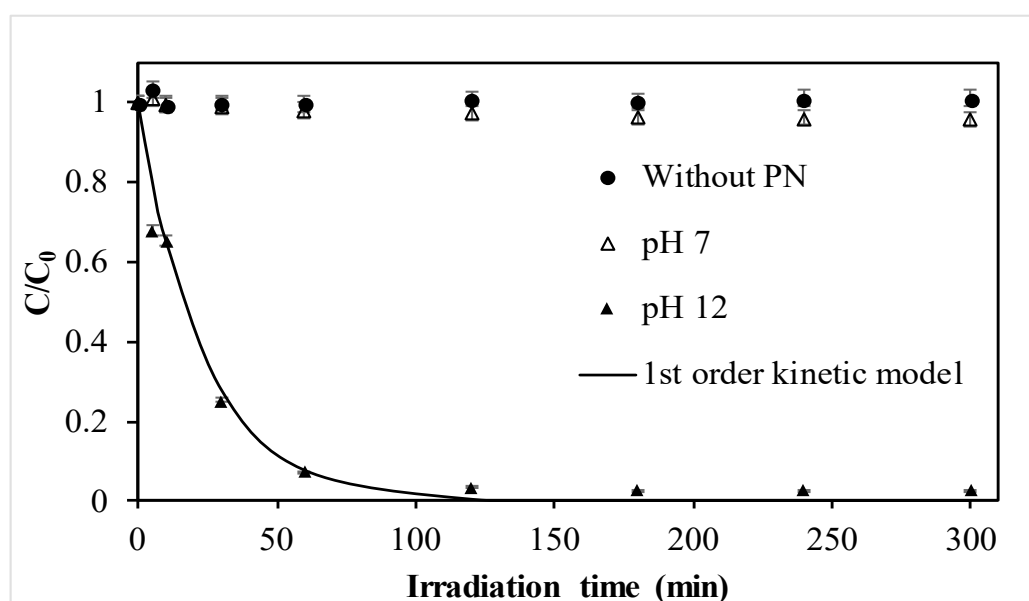


Figure II-5. Photodegradation of 5.5×10^{-5} M of phenol in the presence of 5.5×10^{-5} M of free PN at various pH values under UV irradiation.

II.2.3.3. Irradiation control

During an initial step, we note that the PN stability and UV-visible absorbance spectrum of PN is reached 6 times during 480 minutes of irradiation under the various pH conditions (7 and 12) and irradiation types (UV-visible). Results (not shown here) reveal that for the two pH values and both irradiation types UV and visible, PN is photostable under our experimental conditions.

Next, the effect of irradiation, type and intensity was observed with UV and visible irradiation in both reactors. PN has an absorbance in the UV and visible regions of the spectrum between

300 and 450 nm (Figure II-2). We investigated the excitation wavelength with two specific lamps to investigate PN response in the UV or visible region separately. Results confirm that PN is active under visible irradiation; however, the reaction under visible irradiation is slowed. Complete phenol degradation occurs within 300 min, at a constant rate of $11.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, under visible irradiation. In contrast, complete phenol degradation is observed within 120 min, at a constant rate of $42.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, under UV irradiation. These results can be effectively compared to those obtained in the literature for phenol photodegradation using semiconductors, like titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO). TiO_2 and ZnO are widely used for phenolic compound decomposition and described as being among the most efficient sensitizers for water remediation. Fu et al., (2016) found a phenol degradation rate of 99.3% after a 480-min reaction time at a constant rate of $5.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, while Lee et al., (2019) obtained phenol degradation rates of 75% and 85% within 240 min using a metal-supported porous carbon mixture TiO_2/AC and ZnO/AC , respectively. A first-order kinetic model describing phenol photodegradation under UV and visible irradiation (Table II-1) is classically used in photooxidation processes (Chong et al., 2010). The reaction remains 3.5 times faster under UV irradiation. The effect of irradiation intensity is less pronounced under UV irradiation compared to visible irradiation. The 2,650-lux intensity under visible irradiation (R1 reactor) appears to force a

rather rapid reaction (Figure II-6). The following experiments were therefore conducted in reactor R1.

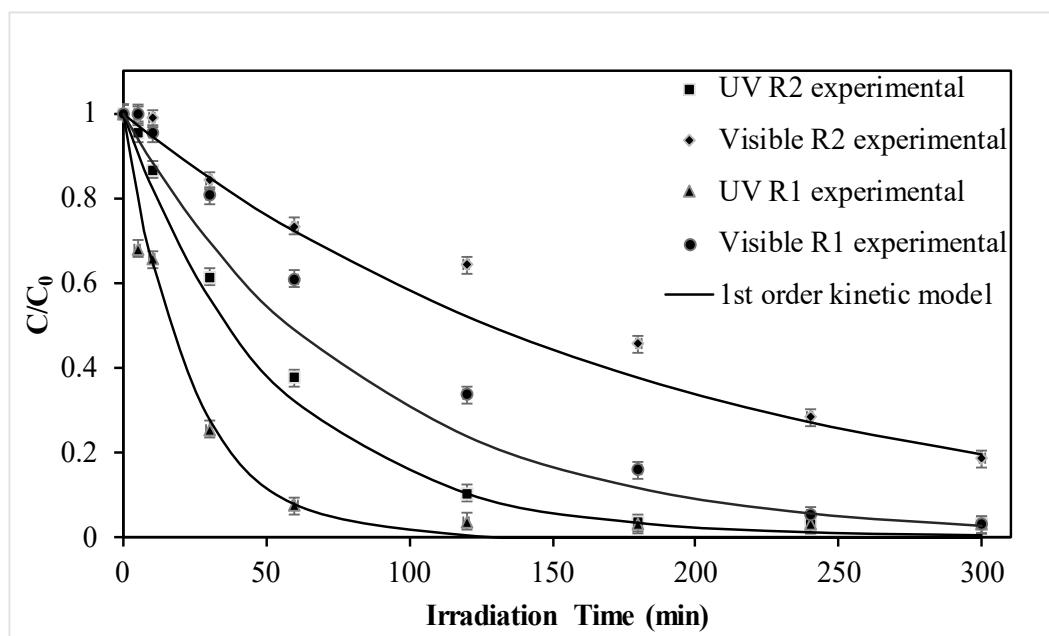


Figure II-6. Effect of intensity and irradiation type on 5.5×10^{-5} M of phenol in the presence of 5.5×10^{-5} M of free PN at pH 12 under UV and visible irradiation.

II.2.3.4. Optimization

II.2.3.4.1. O₂ transfer

To study the effect of dissolved oxygen (O₂) in the medium, phenol photodegradation was examined in the presence of dissolved O₂ with a spontaneous O₂ transfer in the reactor or with continuous aeration. The same kinetics were observed for both conditions. The first case exhibited a decrease in O₂ as the reaction process proceeded. The dissolved oxygen in the medium was sufficient to oxidize phenol, with an O₂ consumption of 2×10^{-4} mol of O₂ within 120 min of reaction, which corresponds to the complete phenol oxidation. Hence, 3.63 mol of O₂ are needed to oxidize 1 mol of phenol, a result that matches the literature in using another photosensitizer. In this case, a type II mechanism involving singlet oxygen production is

recommended (Gerdes et al., 1997); an evaluation of the mechanism pathway will be proposed in the last part of this paper.

II.2.3.4.2. Effect of the PN/phenol molar ratio

Various ratios (R) (0.005, 0.01, 0.1, 1, 2) of PN/phenol (mol/mol) were evaluated. Results reveal an effect of PN concentration on phenol degradation kinetics (Table II-1). When the PN/phenol molar ratio (R) ≥ 1 , phenol photodegradation kinetics are not limited by PN concentration; however, for ratios $R < 1$, the kinetics do become slower and the catalytic reagent production tied to the presence of PN molecules becomes the determinant kinetic factor. The same stoichiometric limit is observed under visible irradiation.

Table II-1. Kinetic constants of the effect of two irradiation intensities (reactor type), the PN/phenol molar ratio and irradiation type on phenol photodegradation.

Reactor type	R (PN/phenol) - UV or visible	k (min ⁻¹ .10 ⁻³)	R ²
R2	1-UV	19 ± 0.3	0.998
R2	1-Visible	5.36 ± 0.2	0.978
R1	1-UV	42.3 ± 1	0.995
R1	1-Visible	11.9 ± 0.4	0.988
R1	2-UV	34.4 ± 1	0.991
R1	2-Visible	11.6 ± 0.4	0.989
R1	0.1-UV	3.6 ± 0.1	0.990
R1	0.01-UV	2.5 ± 0.1	0.972
R1	0.005-UV	0.5 ± 0.02	0.976

II.2.3.4.3. Effect of the support

An evaluation of the use of PN supported on halloysite in phenol photodegradation was conducted under the same conditions as the use of free PN, with an equivalent PN concentration (Figure II-7).

Experiments in the presence of raw halloysite was checked under UV and visible irradiations and no quantified phenol degradation was observed. This result was expected as halloysite is not a photocatalyst and only synergistic effect in case of supported photocatalysts can be expected (Papoulis, 2019).

The hybrid photosensitizer remained in contact with the solution for 20 min to achieve equilibrium. The adsorption of phenol on halloysite was previously verified, and results (not shown here) reveal the absence of phenol adsorption on either the raw halloysite or hybrid photosensitizer material.

The degradation of phenol using supported PN reveals that PN remains photoactive, even though the photodegradation kinetics slow down. The kinetic constant rate decreases from $42.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ with free PN to $34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ under UV irradiation and from $11.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ to $0.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ under visible irradiation. This decrease in the kinetic constant rate can be explained by the rate control step that stems from the formation of singlet oxygen (Bielska et al., 2015). During homogeneous photosensitized reactions in the presence of excess oxygen, the oxidation reactions indeed constitute the first-order process. Yet in heterogeneous photooxidation, only the photosensitizers adsorbed onto the surface are involved in the reaction, and the hybrid photosensitizer surface is constantly saturated with oxygen. Since phenol is not adsorbed on the hybrid photosensitizer, the photosensitized phenol oxidation occurs in solution at the hybrid photosensitizer particle / water interface. This mechanism is in agreement with observations reported by Bielska et al., (2015). The decrease in effective irradiation due to the turbidity resulting from clay dispersion must however be taken into consideration. The diffusion of flow photons is less heavily impacted when applying high energy under UV irradiation and an efficiency loss of only 35% is observed compared to homogeneous photooxidation conditions. These results still compare closely to well-documented semiconductors (item 3.3)

and supporting PN on halloysite offers a good perspective on developing a PN-based photoactive material.

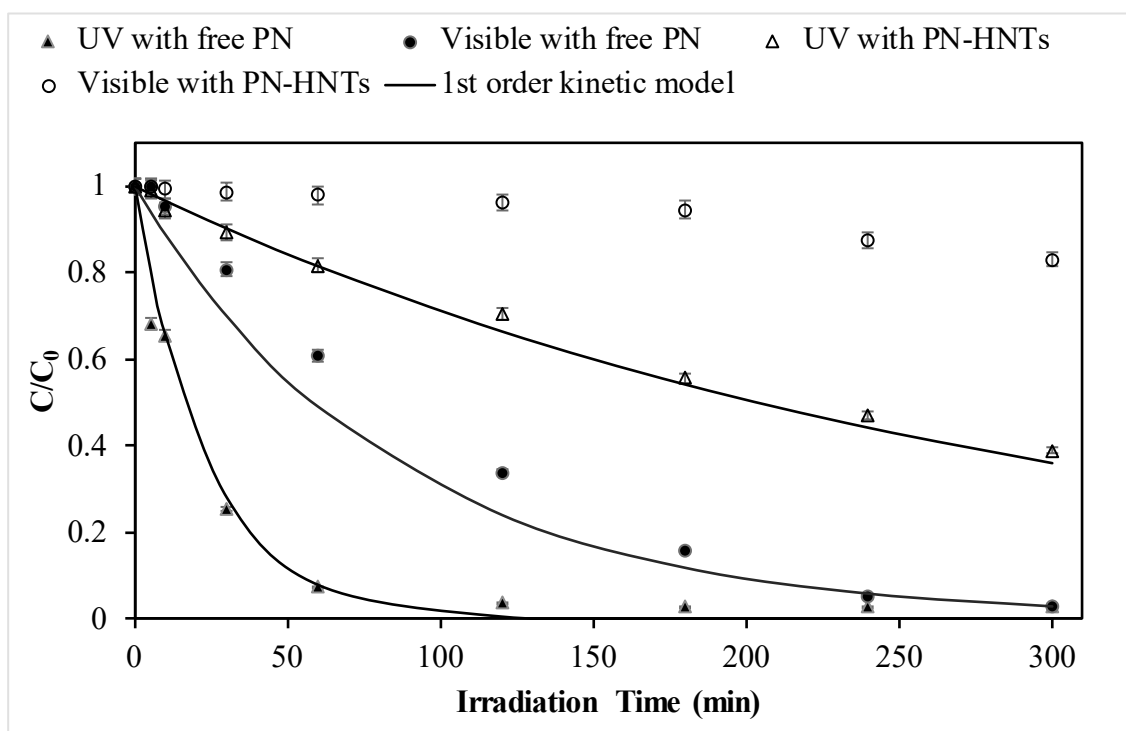


Figure II-7. Photodegradation of 5.5×10^{-5} M of phenol in the presence of 5.5×10^{-5} M of free PN and supported PN on halloysite PN-HNTs, with an equivalent of 5.5×10^{-5} M at pH 12 under UV irradiation.

II.2.3.5. Identification of the mechanism

For a better understanding of phenol photodegradation induced by PN, we have sought to initially evaluate the effect of electronic mobility on the benzene ring. The photodegradation of the substituted phenol, 4-nitrophenol, was studied in the presence of free PN under the same conditions as above (i.e. same molar concentration as phenol and PN). Results reveal that 4-nitrophenol photodegradation exhibits the same behavior as phenol photodegradation. No degradation of 4-NP occurs without the presence of PN at both pH values tested. However, in the presence of PN at pH 12, only 35% of 4-NP degradation is observed (Figure II-8).

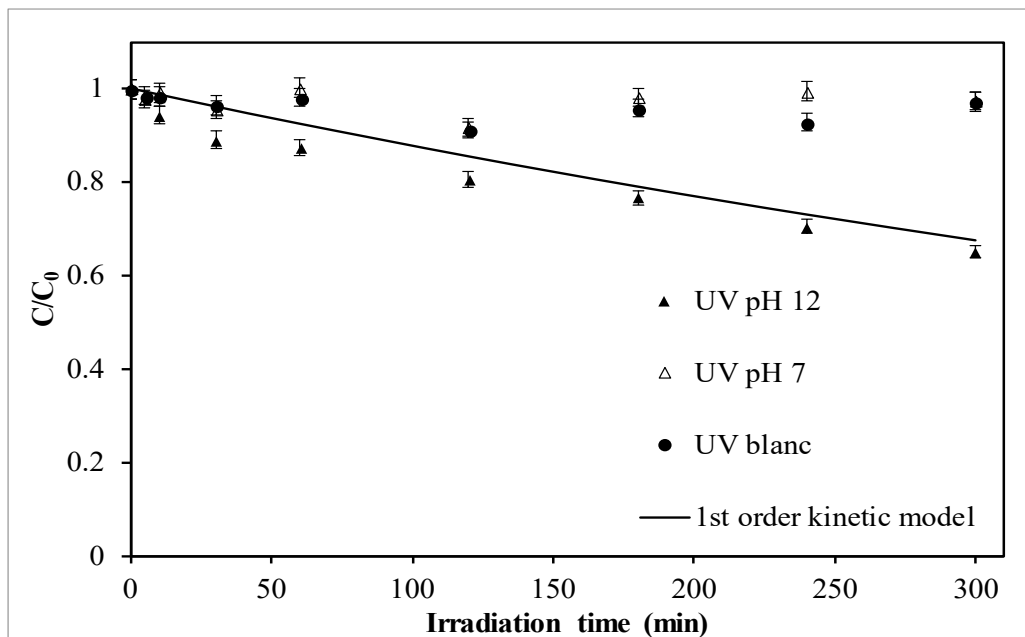


Figure II-8. Photodegradation of 5.5×10^{-5} M of 4-nitrophenol in the presence of 5.5×10^{-5} M of free PN at various pH.

The kinetic constants for both phenol and 4-NP are $42.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $1.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectively at pH = 12. The photodegradation reaction therefore is some 32 times faster for phenol; it would thus seem that the nitro group influences the slowdown in photodegradation kinetics. Like for the pH effect, the negative mesomeric effect of NO_2 with resonance stabilization is detrimental to the photooxidation reaction. In their study on the substituent effects on phenol photodegradation using TiO_2 , Nguyen et al., (2016) observed that the effect of the electron donor (+I) group methyl CH_3 is beneficial to electron mobility and, hence, to o-cresol oxidation, while the chloro group Cl is electron-withdrawing (-I) and should be detrimental to oxidation (yet the authors found the opposite to be true). Moreover, it is well known that electron-withdrawing groups stabilize the phenolate ion, making the phenol more acidic, whereas a strong electron donor destabilizes the phenolate ions in making them less acidic (Roy and Popelier, 2009).

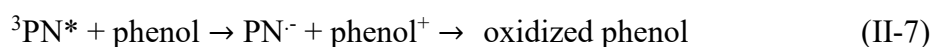
During a second step, the reaction pathway was investigated. The photosensitized reaction activated by singlet oxygen generators was attributed to a reaction between the pollutant and

the singlet oxygen formed (type II mechanism)(Gerdes et al., 1997). In aqueous solution, a type I mechanism implies electron transfer could be more heavily favored than a type II mechanism as a result of, i) the higher water permittivity value ($\epsilon_{H_2O} = 80.16$) compared to polar organic solvents, such as acetonitrile ($\epsilon_{ACN} = 35.94$), ii) the lower O_2 concentration in water (0.29 mM) vs. (1.29 mM) in acetonitrile (Martinez-Haya et al., 2018) and iii) the lower 1O_2 lifetime in water (Schmidt et al., 1994). This study was conducted in the presence of sodium azide which is a scavenger of both 1O_2 and $\cdot OH$, propan-2-ol, a scavenger of just $\cdot OH$ (Neves et al., 2019) and nitrogen (Martinez-Haya et al., 2018). In the presence of sodium azide, the phenol photodegradation is slowed, whereas in the presence of isopropanol, the kinetics are the same as without scavengers (Figure II-9). This result and the observed O_2 consumption (item 4) serve to confirm that singlet oxygen is the main mechanism, induced by energy transfer from the excited triplet sensitizer $^3PN^*$ (II-4) to the molecular triplet oxygen in the ground state for the formation of singlet oxygen (II-5), as the main entity responsible for phenol oxidation (II-6). Singlet oxygen reacts in an environment close to its formation, which could explain this reaction pathway despite its short lifetime in water:



However, with nitrogen bubbling of the solution, a 90% degradation occurs with a constant rate of $8.19 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ of phenol within 300 min of irradiation. On the other hand, phenol photodegradation is slowed in the presence of sodium azide and accelerated without O_2 (N_2 condition). Such behavior demonstrates that besides the type II mechanism, the type I mechanism via electron transfer between phenol and $^3PN^*$ can participate with the mediation

of PN radicals PN^\cdot (II-7), as indicated by. Martinez-Haya et al., (2018) in their study on the photodegradation mechanism of diclofenac and acetaminophen using PN in aqueous solution:



Moreover, under these conditions, the photoinduced electron transfer between ${}^3\text{PN}^*$ and O_2 must be considered (Gerdes et al., 1997) with the formation of PN^\cdot and superoxide anion (O_2^\cdot) (II-8). Phenol can be oxidized by PN^\cdot with the regeneration of PN (II-9) and by O_2^\cdot with possible formation of the hydroperoxyl radical (HOO^\cdot), phenol radical (phenol^\cdot) (II-10,II-11):

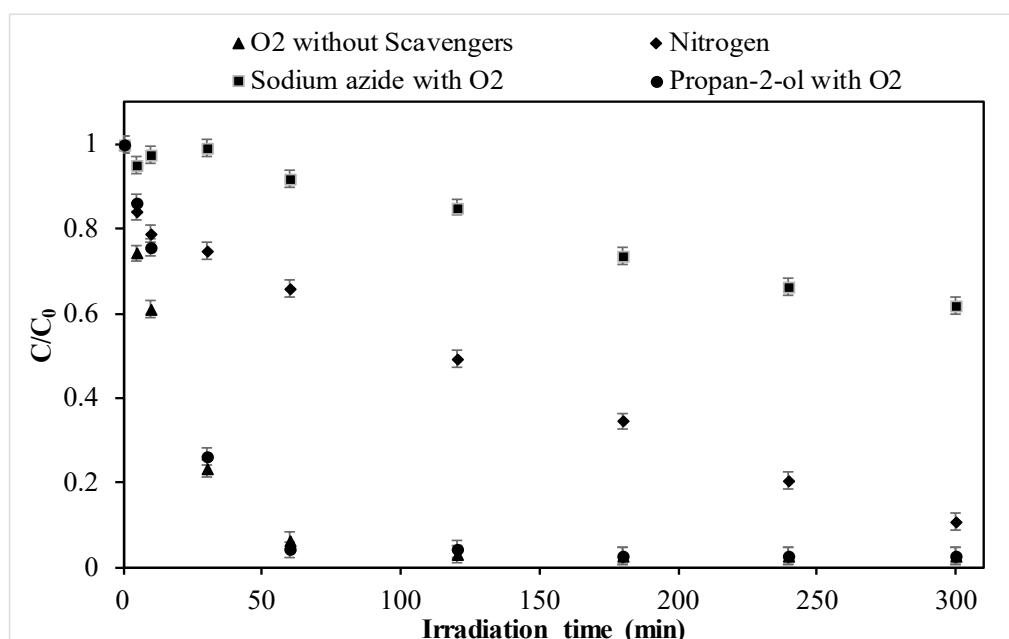
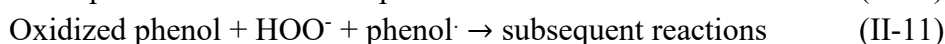


Figure II-9. Phenol photodegradation of 5.5×10^{-5} M in the presence of 5.5×10^{-5} M free PN, O_2 , 0.2 M of sodium azide, 0.2 M of propan-2-ol or nitrogen bubbling at pH 12 under UV irradiation.

II.2.4. Conclusion

pH is the fundamental parameter for phenol photodegradation. Despite PN singlet oxygen quantum yield being independent of excitation wavelength from 335 to 436 nm and of concentrations up to 2.7×10^{-3} M, as reported by Schmidt et al. (2014), the phenol photodegradation reaction using free PN is still slower under visible light and subject to PN concentration. A PN/phenol molar ratio < 1 slows the photodegradation kinetics. PN remains photoactive when supported on halloysite. Use of the hybrid photosensitizer PN-HNTs reduces reaction kinetics, could be due to the turbidity and drop in irradiation. However, this exercise offers a good perspective on developing a new PN-based material for water remediation. The singlet oxygen mechanism was the main pathway for the phenol photodegradation using PN with the contribution of the type I mechanism through PN radicals.

Acknowledgments

The authors would like to express their appreciation for the financial support received from the PHC TASSILI (Hubert Curien Partnership).

II.3. Conclusion chapitre II

Comme la structure du phénol avec des propriétés d'acide faible le laissait envisager, le pH est le paramètre le plus important dans la photodégradation du phénol en utilisant la phénalénone libre en solution aqueuse. La photodégradation du phénol est opérationnelle à un pH basique, le phénol sous sa forme phénolate étant plus facilement oxydable avec des formes mésomères facilitant les formes oxydées et l'éventuelle ouverture du cycle aromatique. Un mécanisme principal de type II impliquant l'oxygène singulet a été confirmé pour la photodégradation du phénol en solution aqueuse, malgré sa faible durée de vie dans l'eau (2 μ s) comparé à celle observée dans les solvants organiques (68 μ s) (Hurst et al., 2002). Celui-ci réagit donc à proximité de son lieu de formation. La photodégradation du phénol en mode homogène était moins rapide sous irradiation visible que sous irradiation UV et dépendante du ratio molaire PN/phénol. En effet pour un ratio molaire PN/phénol < 1, on observait un ralentissement des cinétiques de photodégradation du phénol. De même, un ralentissement de la cinétique de photodégradation du phénol a été observé lors de l'utilisation de la PN-HNTs, ce qui peut être attribué à la turbidité de la solution aqueuse, causée par la dispersion de l'argile, induisant une mauvaise propagation de la lumière.

A l'issue de cette étude, nous avons validé la possibilité d'utiliser la phénalénone pour la photodégradation du phénol dans l'eau avec des résultats comparables avec ceux obtenus en utilisant la phtalocyanine (Gerdes et al., 1997) et avec une performance comparable à celle obtenue en utilisant le TiO₂ ou le ZnO (Fu et al., 2016; Lee et al., 2019). Il a également été montré que supporter la phénalénone sur une argile de type halloysite, permettait de ne pas réduire la photoactivité de la phénalénone.

Cependant, notre but étant de développer un traitement opérationnel en réacteur à lit fluidisé, nous avons besoin d'un matériau granulaire avec des propriétés mécaniques suffisantes pour résister à une agitation vigoureuse, et ayant une densité supérieure à celle de l'eau. Des essais

de mise en œuvre de l'halloysite par granulation ou dépôt sur grains de sable ont été réalisées au laboratoire. En essayant plusieurs protocoles utilisés au laboratoire, dans le cadre de d'autres études, et en utilisant des liants tels que l'éthylcellulose ou le polyacétate de vinyle. Les résultats obtenus qui ne sont pas présentés dans ce manuscrit, ont montré que les matériaux obtenus ne présentaient pas une tenue mécanique suffisante pour une agitation continue en solution aqueuse.

C'est pourquoi, nous avons choisi de supporter la phénalénone directement sur le sable par une voie de synthèse chimique, ce matériau pouvant répondre aux caractéristiques techniques que l'on souhaitait. Cette étape a été réalisée dans le cadre d'une collaboration interne au laboratoire avec l'équipe de chimie organique.

Chapitre III. Synthèse de la phénalénone supportée sur le sable et son évaluation pour la photodégradation du tébuconazole

III.1. Introduction chapitre III

L'utilisation de la phénalénone libre ou supportée sur une halloysite naturelle pour la photodégradation de molécules phénoliques a été validée, et de nouveaux développements ont été envisagés. Si la sorption sur une argile peut présenter une opportunité simple pour de la catalyse hétérogène, il était important dans un contexte d'un traitement de grand volume d'eau, d'envisager un matériau stable pouvant être mis en œuvre dans un réacteur ouvert. La sorption ne peut répondre à une stabilité de la quantité de phénalénone supportée avec l'existence d'un équilibre entre la solution et le solide. Nous avons donc choisi de greffer la phénalénone à un support inerte.

Le matériau préparé doit répondre à des contraintes techniques pour une mise en œuvre en réacteur à lit fluidisé, soit une bonne tenue mécanique et une densité supérieure à celle de l'eau, et une vitesse de sédimentation suffisante (diamètre et densité). Le choix d'un greffage chimique par liaison covalente permettrait d'avoir un matériau stable, avec un meilleur rendement de dépôt du photosensibilisateur. Cette étape de synthèse chimique a été réalisée dans le cadre d'une collaboration interne au laboratoire avec l'équipe de chimie organique de l'université de Limoges. Notre but étant aussi d'opérer aux conditions du pH de l'eau sans avoir à le modifier.

Il était également nécessaire de valider la photodégradation d'un contaminant observé dans des eaux usées. Le choix s'est porté sur un fongicide de la famille des triazoles, le tébuconazole (TEB) connu pour sa persistance dans l'environnement et dont le traitement par les méthodes conventionnelles reste inefficace. De plus, la photocatalyse semble un traitement prometteur pour ce type de molécules (Stamatis et al., 2015). On retrouve le TEB dans des ressources en eaux avec des concentrations pouvant atteindre 5,62 µg/l (Institut national de l'environnement industriel et des risques, Tébuconazole, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 181229 - v3.0,

08/05/2020.). Ce fongicide est également très utilisé dans le traitement des parties aérienne de la vigne et se retrouve dans de nombreuses rivières de la Nouvelle Aquitaine.

Nous étudierons donc dans ce chapitre, la réaction de la phénalénone greffée sur un sable avec le tébuconazole. Nous présenterons trois méthodes de greffage de la phénalénone sur le sable par liaison covalente en utilisant la « click-chemistry » ainsi que leurs caractérisations. Le meilleur matériau PN-Sable a été ensuite utilisé pour l'étude de la photodégradation du tébuconazole. Nous présenterons d'abord les résultats de photodégradation du tébuconazole obtenus en phase homogène en variant le ratio molaire phénalénone/ tébuconazole. Cette première phase constitue une base de départ pour l'utilisation du photosensibilisateur PN-Sable. Nous présenterons ensuite l'effet du type d'irradiation (UV ou visible) sur la photodégradation du tébuconazole en utilisant la phénalénone supportée sur le sable ainsi que l'évaluation de sa réactivité au cours de trois cycles d'irradiations UV et visible. Enfin nous proposerons un mécanisme réactionnel pour la photodégradation du tébuconazole en utilisant des inhibiteurs de ROS en phase hétérogène avec le photosensibilisateur PN-Sable.

L'objectif de ce chapitre est de :

- Valider l'utilisation de la phénalénone pour la photodégradation du tébuconazole en solution aqueuse sans modification du pH.
- Optimiser le ratio PN/TEB et mettre en évidence l'effet du type d'irradiation.
- Supporter la phénalénone par greffage chimique sur du sable.
- Valider l'utilisation du photosensibilisateur obtenu PN-Sable pour la photodégradation du TEB en solution aqueuse.

III.2. Partie expérimentale

Cette partie reprend intégralement la publication parue dans le Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry.

Godard, J., Aimeur, M., Villandier, N., Zermane, F., Bregier, F., Sol, V., and Baudu, M. (2021). Photodegradation of tebuconazole mediated by a novel hybrid phenalenone based photosensitizer. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 408, 113124.

Abstract

The aim of this work is to evaluate the use of phenalenone (PN) grafted to sand in the photodegradation of tebuconazole (TEB). PN was covalently attached to sand via click reactions between functionalized sand and PN derivatives. The photodegradation study was conducted in an annular reactor equipped with immersed UV and visible lamps. In the first step the photodegradation of TEB was studied in presence of free PN. The influence of the molar ratio $R = \text{PN}/\text{TEB}$ was investigated; a maximal effect was observed with R close to 769; beyond this value a shielding effect appeared. The use and the lifetime of the sand-bound PN were studied and the photodegradation mechanism was investigated. Covalent binding of photosensitizer to sand resulted in a 80 nm red shift of the PN absorption band in the visible region along with an important increase in degradative efficiency. PN-Sand was more stable under visible irradiation. The main mechanism was the type II with some contribution of type I.

Key words: Phenalenone; grafting; visible light; photocatalysis; mechanism.

III.2.1. Introduction

Environmental persistence of pesticides presents an increasing concern for several ecosystems as well as for human health. Leaching of agrochemicals to ground water ultimately contaminates many biotopes and drinking water supplies. Tebuconazole (TEB) is a widely used triazole fungicide. Triazoles have been found in several natural water resources at concentrations up to $18 \mu\text{g L}^{-1}$, and TEB concentration in effluents has been recorded up to $0.69 \mu\text{g L}^{-1}$ (Stamatis et al., 2010), while the European Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption gives a limit of $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for one pesticide. TEB is characterized by a long persistence in water and unaffected by conventional wastewater treatments, its degradation by photocatalysis appears as a promising recourse (Stamatis et al., 2015).

Photodegradation processes of water pollutants at industrial scale are only illustrated by the use of ultraviolet light in homogeneous media (Bolton and Cater, 2018). Many works concern chemicals in solution, e.g. the advanced photolysis of isoxazole and isothiazolinones by hydrogen peroxide or ozone under UV irradiation (Russo et al., 2020). Even if they are scalable and easy to set up, these methods in homogeneous media require a steady flow of reactant, which can be hazardous to handle and costly in the long term. Heterogeneous photocatalytic oxidation processes have been developed to recycle the substrate. For example, the widely used semiconductor titanium oxide (TiO_2) has successfully performed the photodegradation of tebuconazole with homogeneous suspensions of TiO_2 particles, either free (Stamatis et al., 2015) or bound to halloysite (Panagiotaras et al., 2018). Also, the photosensitizer/oxidant tandem zinc oxide/sodium persulfate ($\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) has been used for the photodegradation of eight pesticides including tebuconazole in leaching water under natural sunlight (Navarro et al., 2009). However, these methods are not devoid of drawbacks; TiO_2 can only use UV

wavelengths which represent less than 5% of the sunlight spectrum (Pelaez et al., 2012), and ZnO requires a continuous feeding of oxidant.

Organic photosensitizers appear to be good alternatives to semiconductors. Porphyrins, well-known photosensitizers, have been frequently studied for the treatment of pollutants (Neves et al., 2019). By comparison, much less attention has focused on phenalenone, an aromatic ketone whose high singlet oxygen quantum yield ($\Phi_{\Delta} \approx 1$), higher than almost any organic compound and, notably, porphyrins (Fresnadillo and Lacombe, 2016), justifies its excellent photoactivity either free or supported on halloysite against water pollutants like phenol (Aimeur et al., 2021) or medicinal drugs like diclofenac (Martinez-Haya et al., 2018). Therefore, phenalenone is a good candidate for photocatalytic treatment of polluted water, assuming that they are firmly bound to a solid substrate, in order to avoid drawbacks such as continuous feeding as well as water pollution (Neves et al., 2019).

Multiple strategies have been developed to immobilize photosensitizers on solid surfaces, like adsorption (Aimeur et al., 2021) or covalent bonding (Neves et al., 2019). Among the methods used to covalently attach photosensitizers, click chemistry reactions such as copper-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition, are very attractive. Conducted in mild conditions, these reactions proceed in high yield, chemoselectivity and stereospecificity (McDonald et al., 2009). The setting of a batch stirred photoreactor for heterogeneous photodegradation demand that the substrate is dense enough to be easily recoverable by settling. It also must be completely inert in water and resistant to mechanical stirring. Sand is an abundant material that totally fulfills these requirements. Covalent grafting of organic compounds on sand has already been performed to supply antimicrobial (Jiang et al., 2016) or water deoiling media (Bigui et al., 2018), but, to our knowledge, the literature is void of any report on sand derivatization by covalent grafting of a photosensitizer.

In this work, sand was functionalized with three different reactive functions and phenalenone, used as a model photosensitizer, was covalently grafted following different “click-chemistry” protocols, with the aim to develop a photodegradation process for triazole fungicides. The best material was tested for photodegradation of tebuconazole (TEB) as a triazole fungicide model. Photodegradation cycles were done for the validation of the process, and the mechanism of TEB photodegradation was investigated.

III.2.2. Materials and Methods

III.2.2.1. Products

1*H*-Phenalen-1-one (PN, 97% pure) and tebuconazole (TEB, 98% pure) were purchased from Sigma Aldrich and Dr. Ehrenstorfer respectively.

2-(Azidomethyl)-1*H*-phenalen-1-one (PNN₃), 2-((prop-2-yn-1-yloxy)methyl)-1*H*-phenalen-1-one (PNP) and 6-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-1-yl)-*N*-((1-oxo-1*H*-phenalen-2-yl)methyl)hexanamide (PNMal) were synthesized as previously described. (Godard et al., 2020) 3-(Azidopropyl)trimethoxysilane(N₃PTMS) and prop-2-yn-1-yl(3-(triethoxysilyl)propyl)carbamate (PPTES) were synthesized according to Ho et al., (2014). 3-(Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) was purchased from Alfa Aesar (Illkirch, France). All other reactants and solvents were purchased from Alfa Aesar, TCI, Carlo Erba, Fisher Chemical, VWR or Sigma Aldrich and were used without further purification.

III.2.2.2. Preparation of phenalenone-functionalized sand

III.2.2.2.1. Sand activation

Fontainebleau sand (particle size 180-500 μm) was purchased from VWR. The sand is treated according to the procedure described elsewhere for glass surface derivatization (Gunda et al., 2014; Ho et al., 2014). Briefly, 300 g of sand is slowly poured into 150 mL of freshly prepared piranha solution (H₂SO₄/H₂O₂ 3:1) and left 5 h with occasional stirring. The sand is then

vacuum-filtered on a sintered glass funnel and washed with water until neutral pH and washed once with ethanol to remove most the water content. Activated sand is dried at 90 °C before storage in hermetic bottles containing silica gel desiccant bags.

III.2.2.2.2. Silanization of activated sand

A solution of freshly prepared (N₃PTMS, PPTES) or commercial (MPTMS) alkoxy silane (1% v/v in toluene) is added to the activated sand until it is covered with 1 cm of liquid. This mixture is warmed 24 h at reflux without stirring. The sand is filtered on a sintered glass funnel. Interestingly, the filtrate can be reused to silanize a second sand batch. The sand is washed with ethanol then with CH₂Cl₂ and dried 24 h at 90 °C before storage in a hermetic bottle containing silica gel desiccant bags. The obtained sands are slightly (SH-Sand) to very hydrophobic and hard to disperse in water (N₃-Sand and alkyne-Sand).

III.2.2.2.3. Grafting of the PN derivatives

Synthesis of PN-Sand A: 340 mg (1.36 mmol) of PNP is dissolved in 100 mL of MeOH. In parallel, 380 mg (1.5 mmol) of CuSO₄.5H₂O and 1.36 g (6.84 mmol) of sodium ascorbate are dissolved in 100 mL of water. Then, the two solutions are slowly mixed and, after 5 min, 300 g of N₃-Sand are added under mechanical stirring. The sand becomes quickly yellow (15 min), and the reaction is left 6 h. The sand is thereafter filtered, washed with ethanol and then CH₂Cl₂ and dried 6 h at 90 °C.

Synthesis of PN-Sand B: 16 mg (68 μmol) of PNN₃ are dissolved in 5 mL of MeOH. 19 mg (75 μmol) of CuSO₄.5H₂O and 68 mg (342 μmol) of sodium ascorbate are dissolved in 5 mL of water. The two solutions are slowly mixed and, after 5 min, 15 g of alkyne-Sand are added under mechanical stirring. The sand becomes quickly yellow (15 min), and the reaction is left 24 h. The sand is thereafter filtered, washed with ethanol and then CH₂Cl₂ and dried 6 h at 90 °C.

Synthesis of PN-Sand C: 40 mg (0.1 mmol) of PNMal and 15 mg (0.09 mmol) of azobisisobutyronitrile (AIBN) are dissolved in 10 mL of THF, then 20 g of sand are added under mechanical stirring and left 24 h at 60 °C. SH-Sand is thereafter filtered, washed with ethanol and then CH₂Cl₂ and dried 6 h at 90 °C.

III.2.2.2.4. Material characterization

The quantification of the grafted PN on sand was done by the evaluation of the no grafted quantity of PN derivatives on the sand obtained by UV analysis of the filtrate after an extensive washing.

UV-vis spectra of sands were recorded on a double beam spectrophotometer (AnalytikaJena SPECORD 210), using 10 mm quartz cells for the liquid analysis and an integrating sphere for Diffuse Reflectance UV-Visible (DRUV) in solid state.

III.2.2.3. Photodegradation experiments

III.2.2.3.1. Irradiation apparatus

Photodegradation studies were conducted in an annular reactor equipped with immersed lamps emitting UV or visible light (Aimeur et al., 2021).

The central device consisted of a hollow cylinder harboring the lamp (UV or visible lamp), surrounded by an envelop made of quartz (for the UV lamp) or glass (for the visible lamp), allowing the circulation of water in order to keep the reactor temperature at 20 ± 1 °C. The reactor contents (400 mL) were continuously stirred, and samples were taken from the sampling outlet. A forced aeration was applied in order to keep the contents saturated with air. Emission spectra of the UV and the visible light lamps overlapped in order to cover the entire absorption spectrum of PN (300 - 450 nm) (Aimeur et al., 2021). The 8 W UV lamp spectrum (300 to 400 nm) with an emission maximum at 360 nm corresponds to the large absorbance of PN in the UV region, and the 8W visible lamp corresponds to absorbance of PN in the visible region (λ_{\max}

= 410 nm). Photostability of TEB and PN were individually checked under UV and visible irradiation at concentrations of 6.5×10^{-8} M and 5×10^{-5} M, respectively. Controls of TEB and PN stability in the dark were also conducted with the latter concentrations (6.5×10^{-8} M and 5×10^{-5} M, respectively). The irradiated solutions were prepared from stock solutions of TEB (6.5×10^{-7} M) and PN (5.5×10^{-5} M) to obtain the different concentration ratios R (PN/TEB) = 8.5; 258; 769; 1625; 3846 in order to study the effect of concentration loading. Experiments in heterogeneous medium were conducted in the same conditions as for homogeneous photodegradation. An amount of 4 g of the hybrid photosensitizer PN-sand A containing $3.9 \mu\text{mol/g}$ of PN was added to 400 mL of TEB solution at 6.5×10^{-8} M for a final ratio R (PN/TEB) = 600. In the same conditions, experiment in the dark were done as well as a blank test with raw sand.

The irradiated solutions were prepared in ultrapure water (UPW; MilliQ, $> 18.2 \text{ M}\Omega$) at pH 6.5. Lifetime of the grafted sensitizer lifetime was evaluated after three successive cycles under UV and visible irradiation in the same conditions as above after recovery of the PN-sand by filtration.

Some experiments were conducted for the determination of the photodegradation mechanism. In heterogeneous photooxidation, the solutions were irradiated in the presence of: i) nitrogen for a residual O_2 concentration $< 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ (Martinez-Haya et al., 2018); ii) selective scavengers, propan-2-ol (0.2 M) for the quenching of the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), sodium azide (0.2 M) for the quenching of singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), and p-benzoquinone (0.1 M) for the quenching of the superoxide anion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (Mota et al., 2020).

III.2.2.3.2. Quantitative determination of organic compounds

Tebuconazole (purity $> 97\%$) analysis was carried out with HPLC-Qtof. Chromatographic separation was performed with an HPLC 1290 Infinity apparatus (Agilent Technologies, Les Ulis, France) equipped with a Nucleoshell® RP18 plus column (50 mm length, 3 mm internal

diameter) (Macherey-Nagel, Hoerdt, France) thermostated at 30 °C. Detection was effected with a high resolution, accurate mass quadrupole - time of flight mass spectrometer (Agilent 6540 Q-TOF) equipped with an Agilent Jet Stream electrospray ionization source (ESI). A gradient mobile phase of 20 min was used with ultra-pure water, methanol, and 5 mM ammonium formate and formic acid 0.1%. The autosampler temperature was maintained at 4 °C.

Phenalenone photostability was monitored at 365 nm with a Varian Cary 50 UV/Vis spectrophotometer.

III.2.2.3.3. Data analysis

The residual percentage remaining in the solution of TEB after a certain time of irradiation was calculated with C_0 , initial concentration of TEB and C , TEB concentration after irradiation. The data for TEB photodegradation were adjusted to the first order kinetic equation:

$$\frac{dC}{dt} = -k.t \quad (\text{III-1})$$

where k is the first order rate constant and t is the irradiation time

The experimental kinetic data obtained were fitted by a linear regression of:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k.t \quad (\text{III-2})$$

III.2.3. Results and discussion

III.2.3.1. Preparation and characterization of sand-grafted phenalenone

Even if grafting on glass surfaces is well documented (Schlecht and Maurer, 2011), only few methods have been published that describe the covalent attachment of organic compounds on sand, i.e. the condensation of silane or titanate. Both have proved their efficiency, but the last one requires the use of titanium salts that are unstable and expensive. On the other hand, silane derivatives are easy to handle and abundant. For these reasons, and in agreement with the

literature about glass functionalization (Cras et al., 1999; Ho et al., 2014) the reaction of a triethoxysilane derivative in toluene was chosen.

The importance of the activation of the solid phase surface is described in the glass functionalization. The presence of silanol groups on the glass surface is essential for the further triethoxysilane reaction. Various methods of activation exist, based on actions of bases (Gubbuk et al., 2013) or acids (Cras et al., 1999; Gunda et al., 2014). Acidic activation with piranha solution, a mixture of sulfuric acid and hydrogen peroxide, was chosen because of its high oxidizing power, its low viscosity compared with that of pure H₂SO₄ and its relative ease to handle compared to the hydrochloric acid-methanol mixture (Cras et al., 1999).

Several “click” reactions have been tested to determine which one allows to obtain the best yield of grafting (Figure III-1). The copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) click reactions is largely used for its high efficiency and its stereoselectivity (Neumann et al., 2020). The thiol-ene click (also referred as thiol-ene Michael addition) allows a reaction between a thiol derivative and an alkene in presence of a base or a radical initiator (Lowe, 2014). The silane group being sensitive to basic media, the radical initiating was chosen.

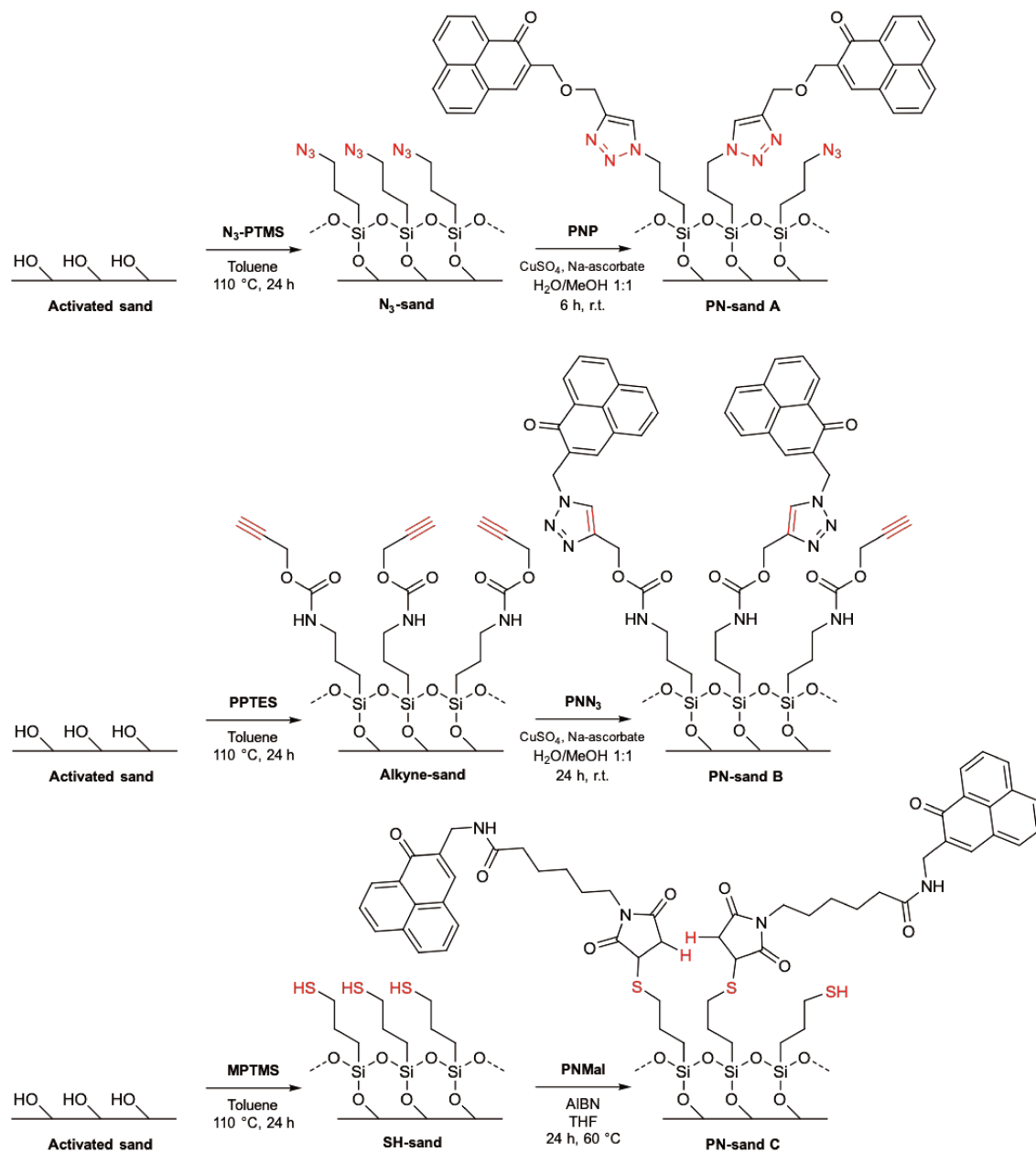








Figure III-1. Synthetic pathways of CuAAC and thiol-ene click reactions.

Thiol (MPTMS), azide (N₃PTMS), and propargyl (PPTES) derivatives of trialkoxysilane were grafted onto the sand, leading to sands that are difficult to disperse in water. This apparent hydrophobicity is particularly significant with N₃PTMS and PPTES and is explained by the shielding of the silanol moieties of the sand and the addition of hydrophobic alkyl chains and functions. The substituted PN were then subjected to the corresponding click reactions,

PNMal with thiol-ene, PNP and PNN₃ with CuAAC during 24 h. After this time, the colors of the derivatized sands were significantly different according to the type of reaction (Table III-1).

Table III-1. Click reaction conditions (a) CuSO₄·5H₂O, sodium ascorbate, MeOH:H₂O 1:1, 24 h, r.t. (b) AIBN, THF, 24 h, 70 °C) and visual results of the reactions.

	PN-sand A by CuAAC click ^a	PN-sand B by CuAAC click ^a	PN-sand C by thiol-ene click ^b
Trialkoxysilane grafted ontosand	N ₃ PTMS	PPTES	MPTMS
PN	PNP	PNN ₃	PNMal
Sand before click			
Sand after click			
Quantity of PN per gram of sand	3.9 μmol	3.6 μmol	0.4 μmol

The yield of grafting was deduced by UV analysis of the filtrate of the washing cycles after the reactions. Obviously, the CuAAC reactions gave better results than the thiol-ene click. Moreover, the thiol-ene click needs heating of the reaction mixture which, in this case, limits the scalability of the grafting. The low yield of this reaction could be attributed to a lower yield of MPTMS functionalization, justified by the lower hydrophobicity of the SH-sand.

The CuAAC reaction between PNP and N₃-sanded to a slightly larger amount of grafted phenalene with 3.9 μmol of PN per gram of sand in comparison with the coupling of PNN₃ with the alkyne-sand (3.6 μmol of PN per gram sand). Moreover, there is an additional

carbamate function in the PPTES derivative, which could be a source of weakness of the covalent bond between PN and the sand. For these two reasons, the CuAAC reaction between PNP and N₃-Sand was chosen for the rest of this study, according to the following chemical scheme.

Reaction times were optimized as well as quantities of reactants. With a 1% v/v concentration of N₃PTMSin toluene, we found that this solution could be used twice before an apparent decline in the PN grafting yield on sand. The CuAAC reaction was tested with times of reaction between 1 h and 24 h, and the reaction seemed to be complete after 6 h (no evolution in the consumption of PNP or in the color change). Multiple successive washings of PN-sand A with polar or non-polar solvents did not allow to detach the sand-bound PN. In contrast, PNP physically adsorbed on N₃-sand was totally flushed away after the first washing.

In order to prove the presence of PN derivatives on the surface of silica, PN-sand A and PNP adsorbed on sand (at the same theoretical concentration of 3.9 μmol/g of PN) were also analyzed by DRUV spectroscopy and compared to the reference material free PN and N₃-sand (Figure III-2).

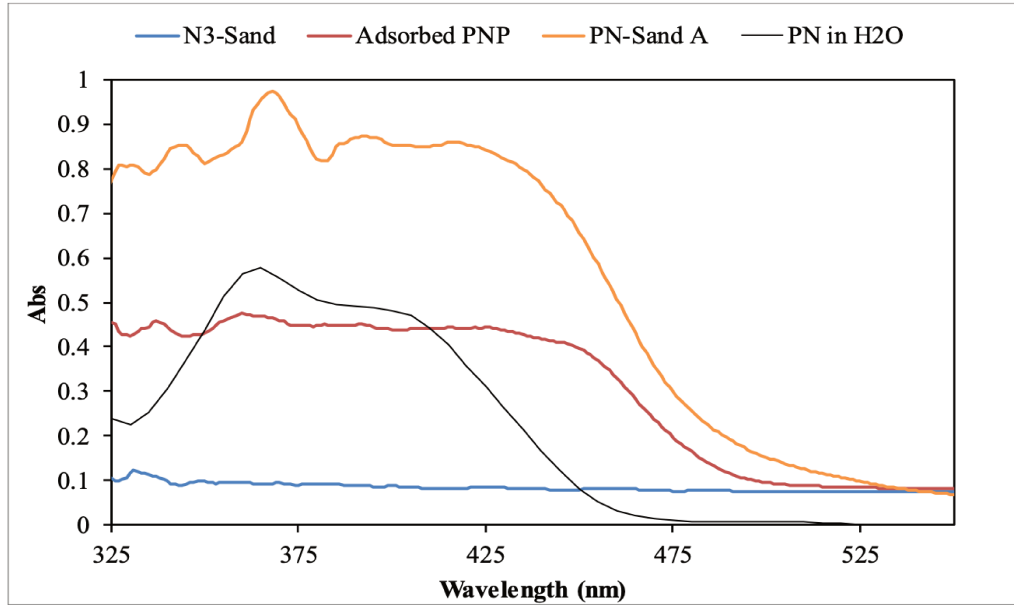


Figure III-2. UV-visible spectra of N₃-sand, PNP adsorbed on sand, PN-Sand A and PN in H₂O.

As expected, the DRUV spectrum obtained for the N₃-sand did not show any significant absorbance. On the other hand, the spectrum of PN-sand displayed the characteristic bands of free PN in H₂O. Moreover, we observe a broadening of the spectra of PN-Sand A and adsorbed PNP in the 450 nm region. This result, already described in the literature, confirms the presence of PN on the surface (Kim et al., 2008). Spectra of free PN and adsorbed PNP showed two characteristic bands at 361 nm and 385 nm. In the case of PN-sand A, these two bands were red shifted by 7 nm, which could be attributed to the covalent bonding of the PN.

More investigations were realized by DRX and FTIR analysis but no significant changes were observed between raw sand and N-sand. Any information on the structure of the material and on the integration of PN within the material were obtained. Thus, we have chosen to do analysis using a Scanning Electron Microscope (SEM) (Quanta FEG 450 FEI, EDS SamX) with an integrated Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) system for the acquisition of elemental information and distribution mapping images (Figure III-3). Results were introduced in the paper by the figure 3. SEM analysis show a fine dark deposit corresponding to the

presence of the organic molecules of PN on the sand surface, which was confirmed by EDX with a significant increase of the carbon signal with the increase of C/Si K ratio.

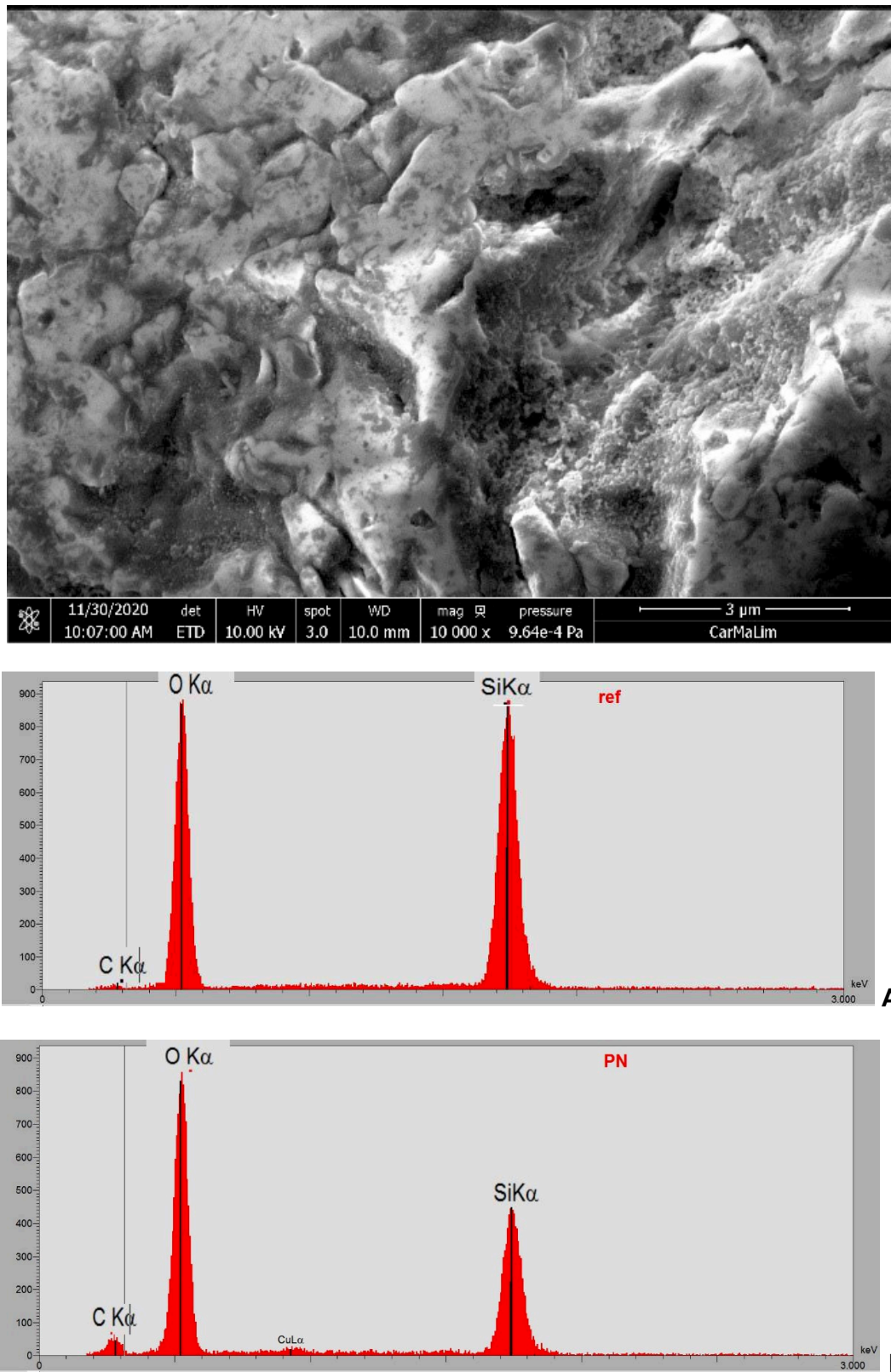


Figure III-3. SEM images of PN-Sand x10 000, and EDX analysis of sand (A) and PN-sand (B)

III.2.3.2. Effect of the PN/TEB molar ratio under homogeneous conditions

In a first step, PN stability was studied. UV-visible absorbance spectrum of PN has been recorded during 480 min of irradiation (UV or visible). The results reveal that PN is photostable in our conditions under both UV and visible irradiations with non-significant drop in concentration. Stability of TEB was also checked, with an irradiated solution of TEB at 6.5×10^{-8} M and the results reveal that TEB also is photostable.

In order to investigate the effect of PN initial concentration loading, different ratios (R) of PN/TEB (mol/mol) were tested (Figure III-4) and the results reveal an effect of PN concentration on the kinetics of TEB degradation. When $R > 769$, the kinetic of TEB photodegradation is limited. Further increases of R result in a drop in efficiency which can be due to the shielding effect (Zekri and Colbeau-Justin, 2013) of a high concentration of PN. The same effect is observed with the deficit in PN when $R < 769$. $R = 769$ is the best condition to observe the kinetic of TEB degradation. The same mitigating effect has been obtained under visible irradiation.

Results confirm that PN is active under visible and UV irradiation. For a PN/TEB ratio of 769, TEB degradation rate of 25% under visible irradiation and 50% under UV irradiation have been observed within 480 min. A first order kinetic model describes TEB photodegradation under UV and visible irradiation with kinetic constants of $1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectively.

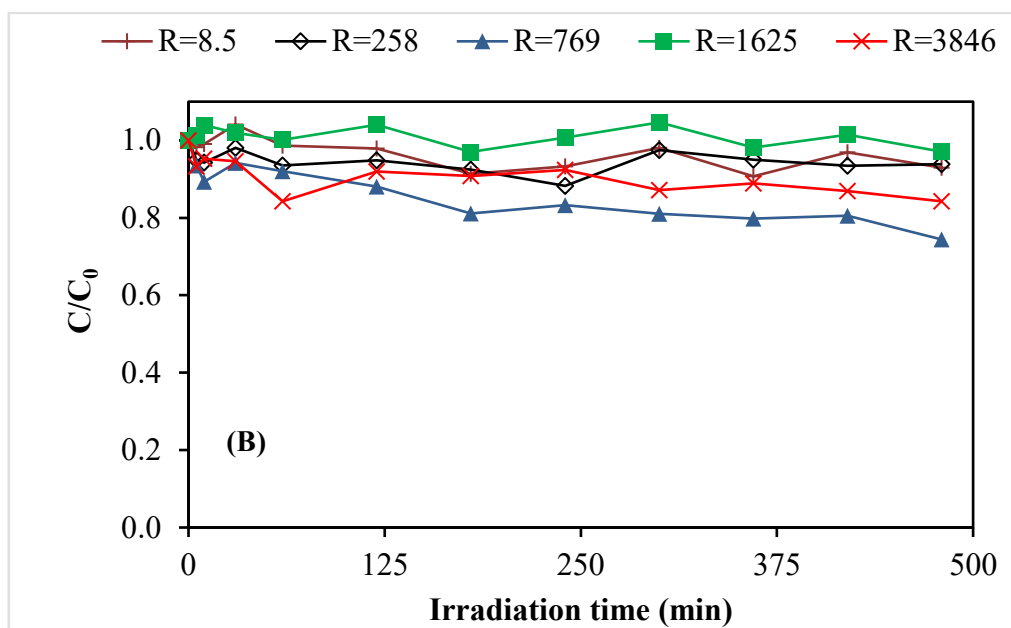
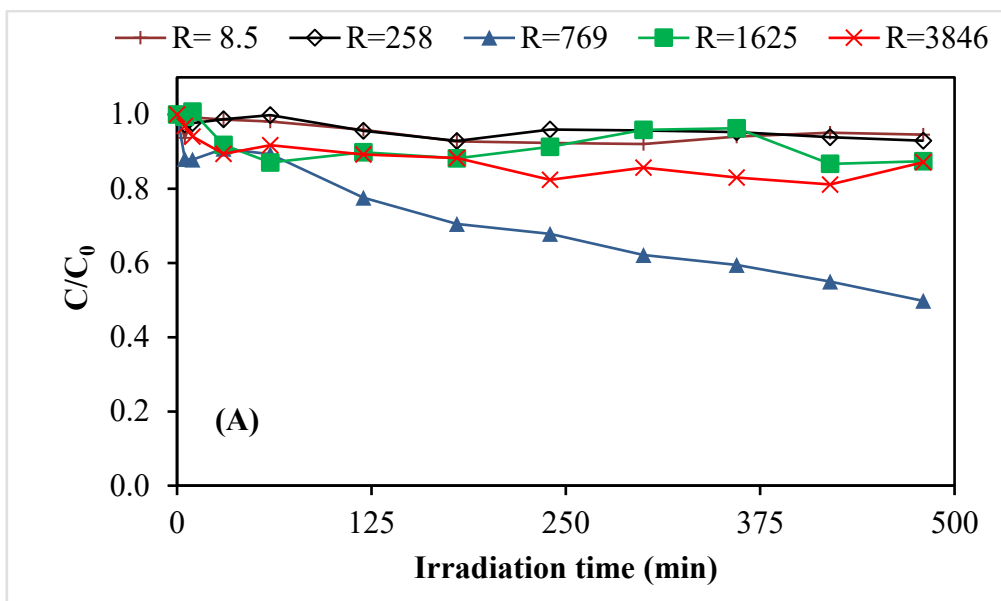


Figure III-4. Effect of the molar ratio $R = \text{PN}/\text{TEB}$ on TEB photodegradation under air saturation with UV (A) and visible (B) irradiation.

III.2.3.3. Effect of PN grafting on sand

Using PN-Sand A reveals that there is an enhancement in the TEB concentration removal compared with experiments with free PN. The rate of abatement increased from 50% in presence of free PN to 80% in presence of PN-Sand A under UV irradiation (Figure III-5 A) and from 25% to 68% under visible light (Figure III-5 B). Sorption onto raw sand (Figure III-5) is limited but significant and confirms the low photodegradation of TEB by free PN with visible irradiation. However, the kinetic of reaction in the dark condition with PN-Sand A (PN-Sand sorption), show a strong and fast decrease in TEB concentration at an extent similar to those observed with photodegradation (especially under visible irradiation). So, the decrease of concentration during the first phase cannot be attributed to a photocatalytic reaction and a number of previous studies suggest that the photodegradation of a pollutant is preceded by its sorption onto the solid phase (Bielska et al., 2015b; Fu et al., 2016; Lee et al., 2019).

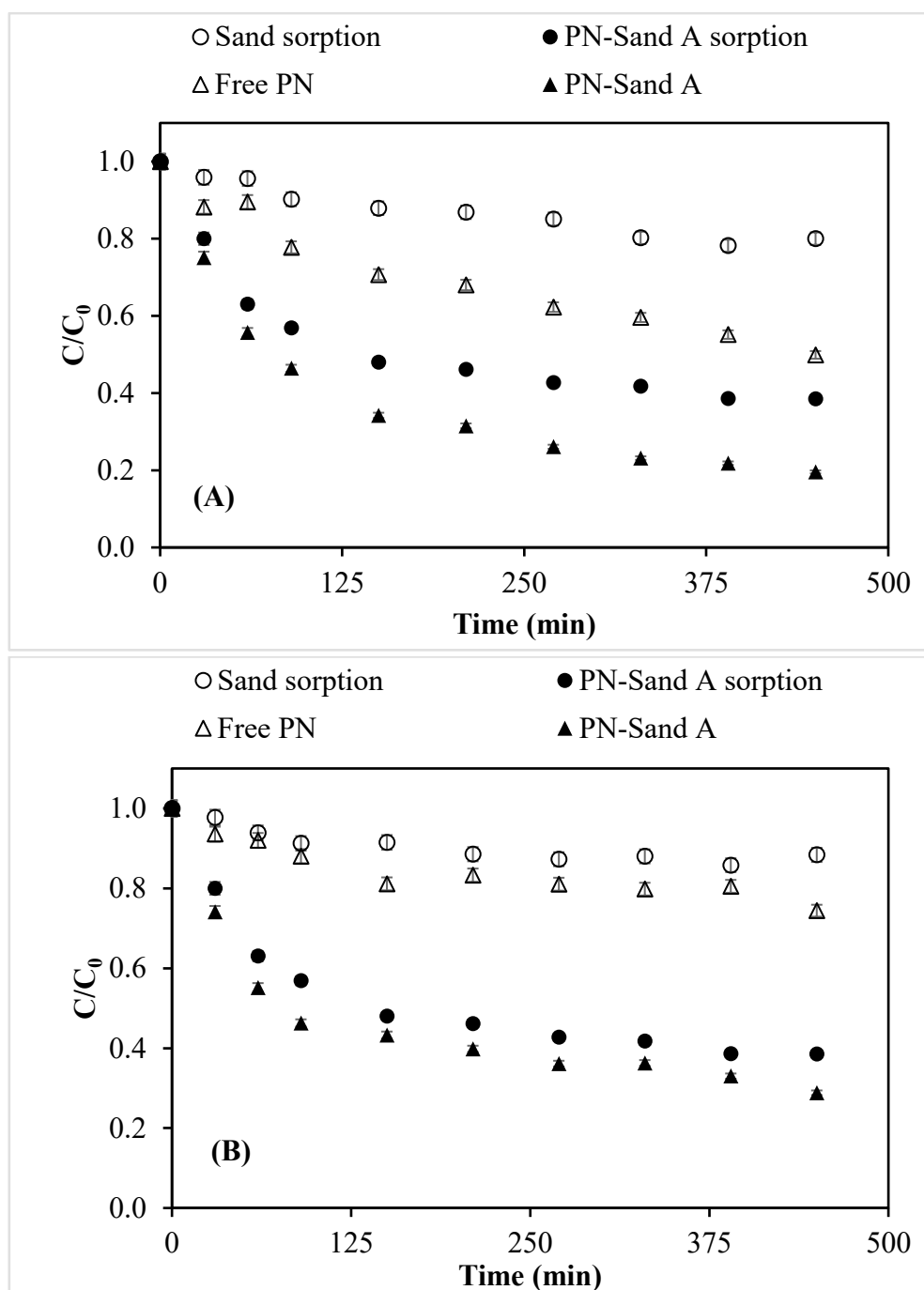


Figure III-5. Time course of TEB photodegradation (initial concentration 6.5×10^{-8} M) under air saturation in presence of i) 5×10^{-5} M of PN (free PN) ii) an equivalent of 3.9×10^{-5} M of PN-Sand A iii) 10 g.L⁻¹ of raw sand (Sand adsorption) under UV (A) or visible irradiation (B) and PN-Sand A in the dark (PN-Sand A adsorption).

So, the sorption phenomenon is very important but its contribution to photodegradation not easily understood. The representation of the degradation kinetics with sand-grafted PN (with UV or visible irradiation) by a first order model shows a no-linear description during a first phase (Figure III-6). The rapid kinetics in the first 100 minutes of irradiation can be explained by the envisaged sorption mechanism on the solid phase (Bielska et al., 2015b). Therefore, the heterogeneous kinetic constant for the remaining experiments was calculated on the linear part to only take into account the photocatalytic process.

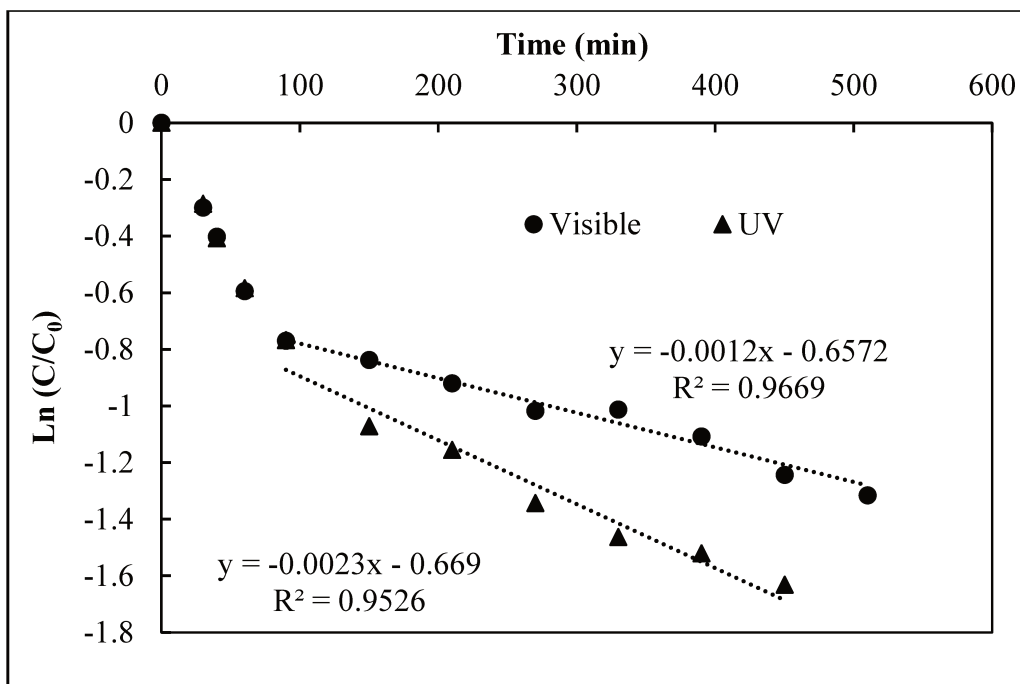


Figure III-6. First order plot of 6.5×10^{-8} M TEB photodegradation in presence of 3.9×10^{-5} M of PN-Sand A under air saturation with UV and visible irradiation.

The rate constant with PN-Sand A was $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ under UV irradiation and $1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ under visible irradiation. As when the photodegradation was realized in the presence of free PN, PN-Sand A is more active under UV irradiation. Moreover, whatever the irradiation nature, the reaction is faster under heterogeneous conditions; a better contact between the pollutant and the sand-grafted photosensitizer can explain this effect, due to the adsorption phase of the pollutant on PN-Sand (Chen et al., 2012). In moving from homogeneous to heterogeneous

conditions, the increase of kinetic rate constant seems more important under visible irradiation than UV irradiation (respectively from 0.4 to $1.2 \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ and 1.2 to $2.3 \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$). This phenomenon is due to the bathochromic shift of 80 nm observed in the absorption spectra when PN is bound to sand (Figure III-2).

Total sorption contribution to the rate degradation can be estimated by the y-intercept (b) of the linear regression (Figure III-6):

$$\text{Total sorption \%} = \frac{[C_0(1 - \exp b)]}{C_0} \times 100 \quad (\text{III-3})$$

Where C_0 is the initial concentration and b the y-intercept.

In the balance sheet, the contribution of the sorption of TEB in a first step of the reaction was estimated to 48 and 49% under visible and UV irradiation, respectively.

III.2.3.4. PN-Sand A lifetime

To evaluate the lifetime of the sand-bound photosensitizer, TEB photodegradation was achieved in three successive cycles using with the same solid phase (PN-Sand A) under UV and visible irradiation (Figure III-7).

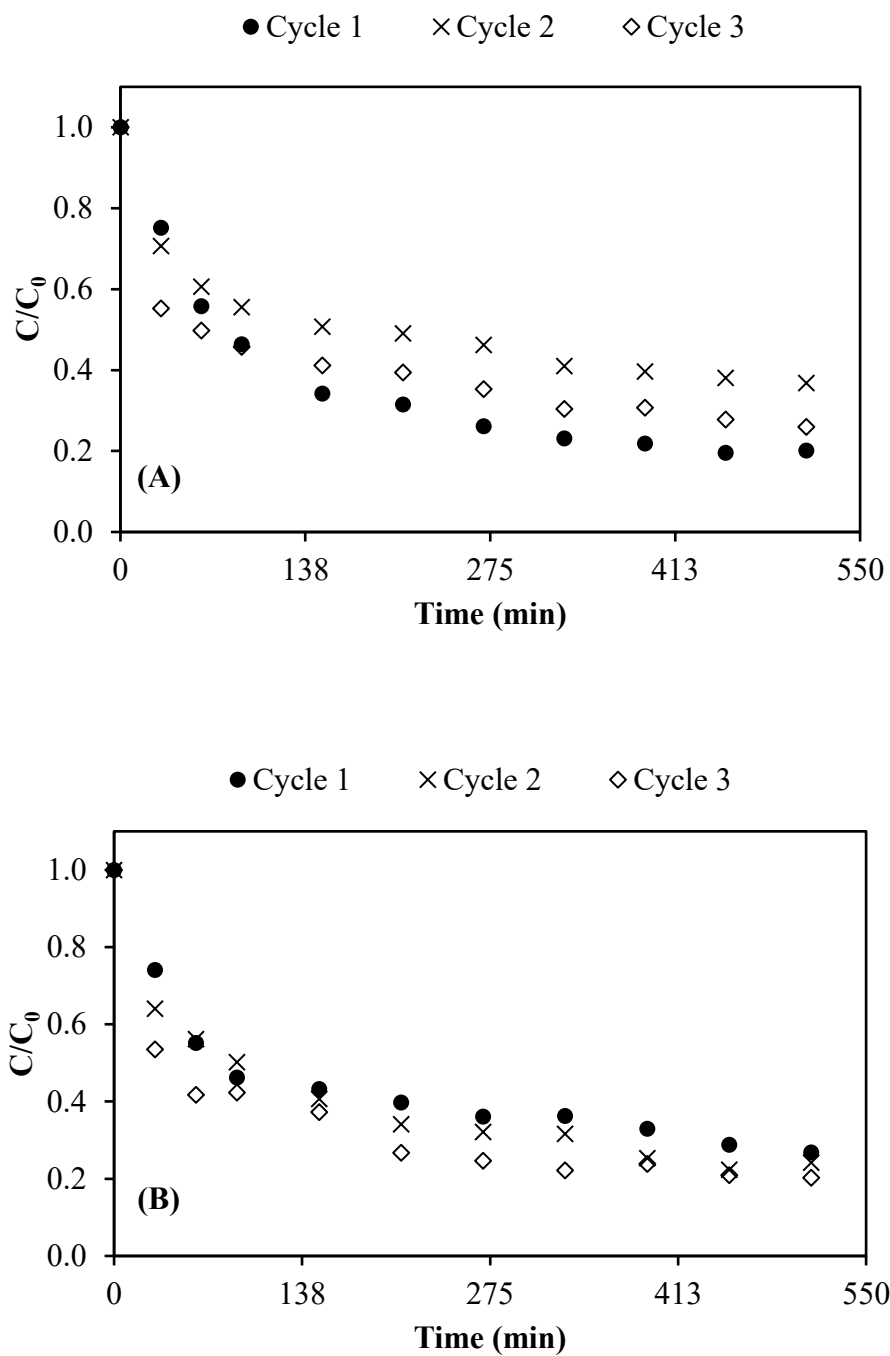


Figure III-7. Removal curve of 6.5×10^{-8} M of TEB in presence of 3.9×10^{-5} M of PN supported (PN-Sand A) under air saturation with UV (A) and visible irradiation (B).

The parameters of the kinetic grouped in Table III-2 reveal that the first sorption step with the bound photosensitizer provides similar sorption rate regardless of the cycle number and the type

of irradiation (between 40 and 52%). The regeneration of support by photodegradation of TEB seems complete for the two types of irradiation with a relative consistency except for the first cycle with UV irradiation. In the same way, the kinetics of photodegradation, different between UV and visible irradiation during the first cycle, becomes stable and comparable between the two types of irradiation for the other cycles.

Table III-2. Photodegradation kinetic constant of 6.5×10^{-8} M TEB in presence of 3.9×10^{-5} M of grafted PN (PN-Sand A) under air saturation and estimation of total sorption rate within 3 cycles under UV and visible irradiation.

	Experiment	k (min ⁻¹ .10 ⁻³)	Sorption (%)
UV	Cycle 1	2.3 ± 0.2	49
	Cycle 2	1.2 ± 0.07	40
	Cycle 3	1.7 ± 0.01	45
Visible	Cycle 1	1.2 ± 0.1	48
	Cycle 2	1.8 ± 0.2	46
	Cycle 3	1.9 ± 0.3	52

III.2.3.5. Identification of the photodegradation mechanism

Identification of the TEB degradation mechanism using PN-Sand A was done within 360 min of UV irradiation in anaerobic medium and in the presence of different quenchers (Table III-3). We observed a rate of 56% TEB degradation under N₂ condition where there is no possible production of singlet oxygen and superoxide radical compared with 78% in aerobic medium. These results reveal that there is a very low oxidation under anaerobic medium with a possible contribution of Type I mechanism via an electron transfer from TEB to the triplet excited state of the photosensitizer or hydrogen transfer. In aerobic medium, the main types of reactive oxygen species involved in organic pollutants photodegradation were hydroxyl radical ([•]OH), superoxide anion (O₂^{•-}) and singlet oxygen (¹O₂) (Gao et al., 2020). To determine which species is predominant in the mechanism of TEB photodegradation using PN-Sand A, the tests were

performed in the presence of the reactive oxygen species scavengers, sodium azide, propan-2-ol and p-benzoquinone. Sodium azide is used to scavenge $^1\text{O}_2$, while propan-2-ol and p-benzoquinone are selective quenchers of $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2\cdot^-$, respectively. Sodium azide has the most important inhibitory effect on TEB photodegradation as indicated by the low degradation rate (47%) and kinetic constant ($0.9 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$). The addition of p-benzoquinone or propan-2-ol also inhibits the photodegradation of TEB but to a lesser extent. Such results confirm that the main reactive oxygen species responsible for TEB degradation is singlet oxygen.

Table III-3. Concentration decrease of $6.5 \times 10^{-8} \text{M}$ of TEB in the presence of $3.9 \times 10^{-5} \text{M}$ of PN supported (PN-Sand A), under air saturation, in the presence of 0.2 M of sodium azide and isopropanol, 0.1 M of p-benzoquinone, or N_2 condition under UV irradiation, and their related kinetic constants.

Condition	Total TEB % decrease	k ($\text{min}^{-1} \cdot 10^{-3}$)
O_2	78	2.3 ± 0.2
N_2	56	1.4 ± 0.1
Sodium azide ** ($^1\text{O}_2$)	47	0.9 ± 0.1
Propan-2-ol** ($\cdot\text{OH}$)	64	1.8 ± 0.1
p-benzoquinone ** ($\text{O}_2\cdot^-$)	67	1.8 ± 0.2

** Quencher of the oxidative species in brackets

III.2.4. Conclusion

Sand was functionalized by silanization with different trialkoxysilane. Afterward, phenalenone derivatives were grafted onto these functionalized sands by three click reactions: two CuAAC and one thiol-ene. The reaction between azidated sand and propargylatedphenalenone gave the best grafting yield with $3.9 \mu\text{mol}$ of PN per gram of sand. Free and sand-grafted PN were tested for tebuconazole photodegradation. The grafting of PN on sand (PN-sand A) improved TEB degradation rate especially under visible irradiation because of the red shift of the absorbance

range of the sensitizer. A first step of sorption before photodegradation leads to an accumulation of TEB on the surface of the solid. Successive experiments with the same batch of PN-sand A showed a complete regeneration of the sand bound photosensitizer. The first order kinetic constant of TEB photodegradation was comparable between UV and visible irradiation of sand-grafted PN (between 1.2 and $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). The type II mechanism was the main pathway with a low contribution of the type I mechanism. PN-sand A offers a good perspective for developing a continuous reactor for tebuconazole photodegradation treatment under visible irradiation.

Acknowledgment

The authors acknowledge Dr. Michel Guilloton for manuscript editing contribution.

III.3. Conclusion chapitre III

Les résultats relatifs à la synthèse des matériaux catalytiques par greffage de la phénalénone sur le sable ont montré que la réaction entre le sable azoture et la phénalénone propargylée permettait le meilleur rendement de greffage, avec un taux de recouvrement estimé à $3.9 \mu\text{M}$ de phénalénone/gramme de sable. L'analyse UV du solide a révélé que la bande d'absorbance de la phénalénone était étendue dans la région visible du spectre de 80 nm. Ce résultat est favorable à une amélioration de l'activité photocatalytique dans le visible, ce qui a pu être confirmé par les essais de photodégradation du tébuconazole (TEB). En effet, pour une même quantité de phénalénone greffée sur le sable ou libre en solution, on obtient avec le support une amélioration très importante de la réactivité dans le visible. Les taux d'abattelements du tébuconazole sous irradiation UV passent de 50% en phase homogène à 80% en phase hétérogène et de 25 % à 69 % sous irradiation visible. Ce gain est notamment dû à une phase de sorption qui précède la photodégradation du tébuconazole. Cependant, les constantes cinétiques propres à la photodégradation peuvent être calculées par extrapolation en fin de sorption. Les constantes cinétiques du premier ordre qui ont été calculées montrent dans le cas de l'irradiation dans le visible une très nette amélioration de la vitesse de dégradation avec finalement des constantes qui deviennent comparables sous irradiation UV et visible et comprise entre $1,2$ et $2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La réutilisation du matériau pour un second ou un troisième cycle, fait apparaître une nouvelle phase de sorption aussi importante avec une régénération pratiquement totale à la fin du suivi cinétique. Le mécanisme de type II par l'intermédiaire de l'oxygène singulet est le mécanisme principal impliqué dans la photodégradation du tébuconazole en phase hétérogène avec une très faible participation du mécanisme de type I.

Dans cette étude, nous avons validé l'utilisation de la phénalénone pour la photodégradation du tébuconazole par l'intermédiaire de la phénalénone greffée sur le sable. Le greffage de la phénalénone permet d'obtenir une réactivité comparable sous irradiation visible et UV.

Ces résultats permettent d'envisager la mise en œuvre de ce matériel dans un réacteur à lit fluidisé sous irradiation visible.

Chapitre IV. Photodégradation du tébuconazole en réacteur à lit fluidisé par l'intermédiaire de la phénalénone supportée sur le sable

IV.1. Introduction chapitre IV

Après la validation du greffage de la phénalénone sur le sable et son utilisation pour la photodégradation du tébuconazole (TEB), nous aborderons dans ce chapitre la photodégradation du tébuconazole en réacteur à lit fluidisé à l'échelle pilote par l'intermédiaire de la phénalénone supportée sur du sable.

La plupart des études de photocatalyse en réacteur ont été menées à l'échelle du laboratoire. L'utilisation d'un réacteur de type lit fluidisé permet une meilleure diffusion de la lumière au sein du réacteur et donc un échange optimal entre la lumière, le catalyseur et le polluant. Ce type de réacteur permet une mise en œuvre aisée du matériel catalytique et de la source lumineuse avec un encombrement minimal. De plus un tel dispositif permettrait un traitement en continu avec un recyclage et une réutilisation du catalyseur.

Nous présenterons dans ce chapitre la méthodologie mise en place pour étudier la photodégradation du TEB avec deux échelles de réacteur, un réacteur batch de laboratoire d'une capacité de 0,4 L et une unité pilote à lit fluidisé de 38,7 L. Dans un premier temps, la photodégradation du tébuconazole via la phénalénone supportée sur le sable a été envisagée avec une irradiation externe LEDs dans le réacteur de laboratoire. Nous avons choisi ce type d'irradiation pour sa faible consommation en énergie mais aussi pour sa facilité de mise en œuvre dans le réacteur à lit fluidisé. Nous présenterons les résultats de l'optimisation des conditions opératoires tel que l'effet de la bande d'émission de la source d'irradiation violet (380 nm-440 nm) et bleu (435 nm-465 nm) qui correspondent à la bande d'absorbance du photosensibilisateur PN-Sand, et l'effet de la concentration exprimé en rapport molaire PN-Sand/TEB. La stabilité de la réactivité du système a été estimée par la mise en œuvre d'une même masse de matériau catalytique au cours de trois cycles d'oxydation du TEB. Nous présenterons par la suite la transposition des résultats obtenus au laboratoire, au réacteur à lit fluidisé à l'échelle pilote. Pour cela les cinétiques de photodégradation du tébuconazole dans

les deux réacteurs seront comparées. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus pour un traitement en continu avec un débit de recirculation de 440 L.h⁻¹ et deux débits d'entrée de 1,1 et 4,2 L.h⁻¹. Un modèle hydrodynamique couplé à un modèle cinétique sera mis en place afin de décrire le fonctionnement du lit fluidisé et prévoir son fonctionnement dans des conditions différentes.

L'objectif de ce chapitre est de :

- Valider la photodégradation du tébuconazole par l'intermédiaire du PN-Sand sous irradiation LEDs.
- Optimiser les paramètres opérationnels pour une mise en œuvre en réacteur à lit fluidisé à l'échelle pilote.
- Valider la transposition du traitement de la photodégradation du tébuconazole du réacteur à l'échelle de laboratoire au réacteur à lit fluidisé à l'échelle pilote.
- Valider un modèle de traitement en continu pour la photodégradation du tébuconazole.

IV.2. Partie expérimentale

Cette partie reprend intégralement la publication parue dans Chemical Engineering Journal.

Aimeur, M., Godard, J., Baudu, M., Bregier, F., Villandier, N., and Zermane, F. (2021). Photodegradation of tebuconazole in a fluidized bed reactor mediated by phenalenone supported on sand. Chemical Engineering Journal 410, 128332.

Abstract

This study reports on the photodegradation of tebuconazole (TEB) within a fluidized bed pilot unit mediated by phenalenone (PN) grafted on sand (PN-sand). The photodegradation experiments were conducted in both a cylindrical laboratory-scale reactor and a fluidized bed pilot unit equipped with a ~~lit~~ LED strip, for reactional volumes of 0.4 L and 38.7 L, respectively. The lab reactor study showed that TEB removal was slightly affected by the LED emission type, i.e. purple LEDs (380 nm-440 nm) and blue LEDs (435 nm-465 nm). The PN-sand loading also affected TEB removal, with a maximum rate of 79% at a loading of 30 g.L⁻¹, corresponding to a PN/TEB molar ratio of 1800. TEB photodegradation could be described by a first-order kinetic constant of $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ with a first step where photodegradation was coupled to a rapid sorption.

Similar kinetic constants were observed in both reactors. A recirculation flow of 440 L.h⁻¹ made it possible to assimilate the fluidized bed reactor into a perfectly stirred reactor. Experiments were conducted with this recycling flow and an inlet flow of 1.1 L.h⁻¹ and 4.2 L.h⁻¹, respectively. The use of the first-order kinetic constant of $1.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ in a CSTR reactor served to propose a reactional model for the TEB solution photodegradation. A drift towards the model was detected after a contact time of 33 h and independently of the residence time. A degradation of phenalenone or a decrease in active phenalenone took place by photobleaching or ungrafting from the support.

Keywords: photodegradation, tebuconazole, fluidized bed reactor, modeling.

IV.2.1. Introduction

The presence of pesticides in an aquatic environment is a topic of increased interest due to their persistence, accumulation and high toxicity, all of which exerts a negative effect on aquatic life as well as human health (Margni et al., 2002). Among such pesticides, triazoles are widely used and detected in various water resources at concentrations up to $18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Tebuconazole (TEB) is a particularly interesting triazole fungicide, even though its recorded concentration in effluent is low compared to other pesticides (reaching $0.69 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Stamatis et al., 2010). TEB is known to be persistent and its degradation by conventional wastewater treatment proves to be ineffective; moreover, photocatalysis has appeared as a promising treatment for the degradation of TEB in water (Stamatis et al., 2015).

In photocatalytic processes, semiconductor-type photocatalysts such as titanium oxide (TiO_2) have been widely used for the photodegradation of organic pollutants in water (Chen et al., 2020) or real hospital wastewater (Konstas et al., 2019). However, they are only effective under UV irradiation $< 360 \text{ nm}$, where just 5% of sunlight irradiation can be applied (Pelaez et al., 2012), thus qualifying this process as less energy efficient. Some studies have reported the coupling of TiO_2 with a metal ion (Huo et al., 2014) and organic sensitizer in order to extend its response to visible light (Diaz-Angulo et al., 2019). On the other hand, many other works have focused on the use of organic sensitizers for the photodegradation of water pollutants, in finding they offer a promising approach for water remediation. With the potential to be activated under a broad range of the light spectrum, from UV to IR depending on the sensitizer absorption introduced, they can generate reactive oxygen species (ROS) like singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) or superoxide anion (O_2^-), which are efficient oxidizing reagents for decomposing organic pollutants in water. For example, phthalocyanines and Rose Bengal were used in the photooxidation of phenols (Gerdes et al., 1997) and 4-Nonylphenol, a phenol-based pesticide (Bielska et al., 2015b). Also, methylene blue, porphyrins and phenalenone (PN) have been

employed for the photooxidation of a number of pharmaceuticals, e.g. propranolol, sulfamethoxazole, metoprolol, diclofenac and acetaminophen (Bielska et al., 2015b; Neves et al., 2019; Ye et al., 2017c). These sensitizers exhibit strong reactivity towards such water pollutants and seem to be good substitutes for semiconductors. Among these photosensitizers, phenalenone (PN) is photostable and considered as the universal reference compound for singlet oxygen sensitization (Schmidt et al., 1994); its biological activity in dynamic phototherapy or water disinfection is well documented (Thandu et al., 2015), and its reactivity towards certain organic molecules found in water, like cycloxydim (Monadjemi et al., 2012) and tryptophan (Lorente et al., 2014), has been reported in several mechanistic studies. However, few studies have reported the photooxidation of organic compounds found in aqueous solutions. Martinez-Haya *et al.* (Martinez-Haya et al., 2018) used phenalenone to determine the type of mechanism involved in the photodegradation of pharmaceuticals in aqueous solutions. In a previous work, both free PN and PN supported on halloysite were successfully used for phenol photodegradation in an aqueous solution (Aimeur et al., 2021). The particularity of the studies cited above with photosensitizers is their reliance on a lab-scale reactor.

Several photoreactor designs are feasible and under continuous development in the aim of effective wastewater treatment (Chong et al., 2010). On the whole, photoreactors are classified into two major groups, i.e. with either suspended catalysts or immobilized catalysts (Chong et al., 2010). The suspended configuration is more effective due to efficient light diffusion and superior light-catalyst-pollutant contact, yet it requires an additional step to separate out the catalyst (Chong et al., 2010). To overcome this drawback, operating in a fluidized bed reactor offers the possibility to enhance light diffusion through an immobilized catalyst, which behaves like in suspension with a recyclability feature. In fact, over the past few years, the development of fluidized bed reactors for effective wastewater treatment under advanced oxidation has experienced renewed interest (Bello et al., 2017). This type of reactor offers excellent contact

between the light, catalysts and pollutants, thereby enhancing the treatment effectiveness and energy (Bello et al., 2017); moreover, it offers the possibility of continuous treatment even though fixed bed photoreactors are known to be limiting in terms of mass transfer (Cassano and Alfano, 2000). Most studies operating in a fluidized bed photoreactor are limited to a lab-scale photoreactor using semiconductors like TiO₂ (Cassano and Alfano, 2000; Dong et al., 2015; Shet and Vidya, 2016). To the best of our knowledge, organic photosensitizers have never been used in a fluidized bed photoreactor at the pilot scale.

The present study has investigated the effect of various parameters on TEB photodegradation by means of an accessible photosensitizer molecule, i.e. phenalenone. The main emphasis herein has been to validate a photooxidation process with phenalenone supported on sand in a fluidized bed reactor. The development of continuous flow reactor for water treatment require modelization by the combination of hydrodynamic and reactive descriptions (Monteil et al., 2021). Three steps were proposed to develop a tebuconazole photodegradation model in a fluidized bed reactor: the determination of a kinetic model in a laboratory batch reactor, the validation of kinetic constant for the fluidized bed reactor and the combining with an hydrodynamic description for the modelization of the process.

IV.2.2. Materials

IV.2.2.1. Catalytic material

IV.2.2.1.1. Preparation of PN-sand

The sand was post-treated Fontainebleau sand in a piranha solution (96% H₂SO₄/30% H₂O₂ 3:1 v/v); the activated sand was treated with a solution of 3-(azidopropyl)trimethoxysilane in toluene at 110°C for 24 h, then washed several times with ethanol and dried at 90°C. Afterwards, propargylated phenalenone (2-((Prop-2-yn-1-yloxy)methyl)-1*H*-phenalen-1-one) was grafted in a copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) by mixing the

photosensitizer (1.8 g, 7 mmol) with azidated sand (1,600 g), copper sulfate (2 g, 8 mmol) and sodium ascorbate (7 g, 37 mmol) in a 1:1 methanol/water mixture. This mixture was mechanically stirred for 6 h, then filtered, washed with ethanol and dichloromethane, and dried at 90°C.

IV.2.2.1.2. Material characterization

Surface morphology of phenalenone grafted sand (PN-sand) was analyzed using a Scanning Electron Microscope (SEM) (Quanta FEG 450 FEI, EDS SamX) with an integrated Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) system for the acquisition of elemental information and distribution mapping images.

PN-sand was also characterized by X Ray Diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance Serie II. (data not shown as no major modification was recorded).

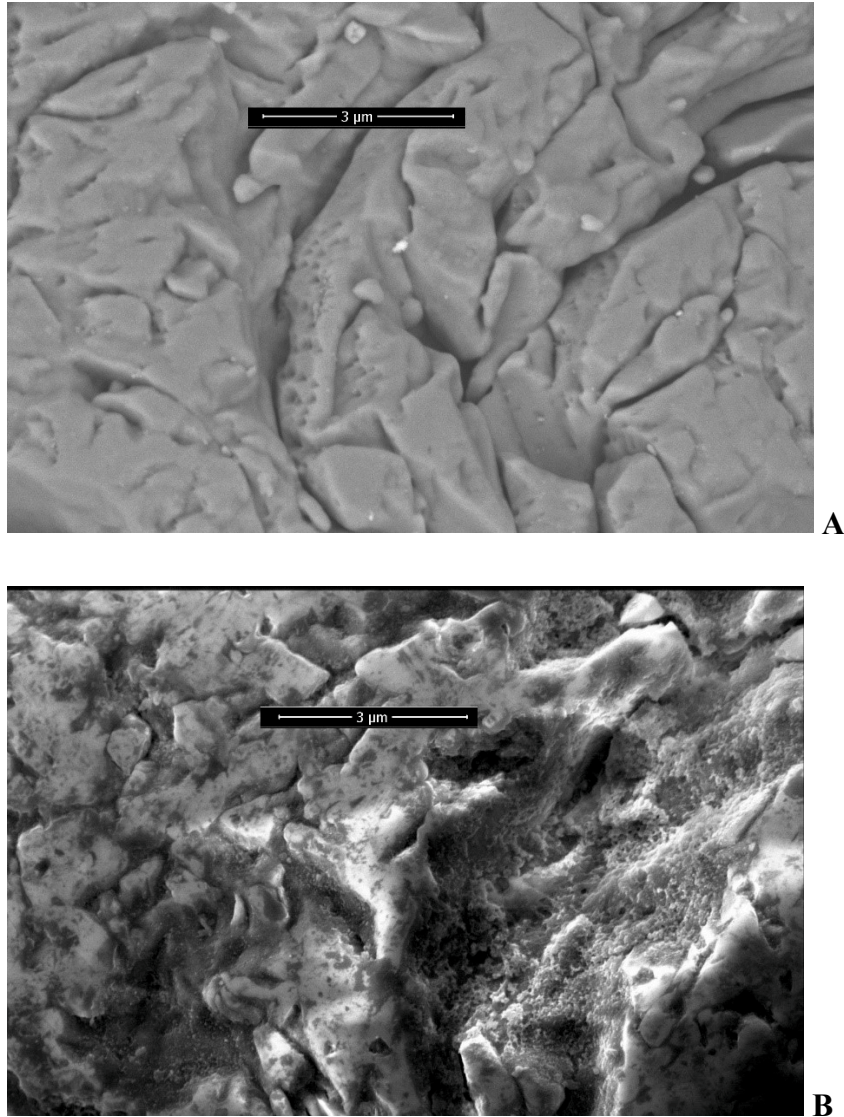


Figure IV-1. SEM images of PN-Sand x10 000 of sand (A) and PN-sand (B).

SEM analysis (Figure IV-1) show a modification on the surface of the sand due to the chemical attack, and fine dark deposit corresponding to the presence of the organic molecules of PN, which was confirmed by EDX with a significant increase of the carbon signal (C/Si). The observation and the analysis of the surface shown a non-homogeneous distribution of PN on the surface.

The quantification of the PN grafted on sand was deduced by means of UV analysis of the filtrate from the washing cycle after the reaction. The PN-sand characterization was recorded

on a double beam spectrophotometer (Analytika Jena SPECORD 210) using 10-mm quartz cells. The liquid analysis relied on an integrating sphere for the Diffuse Reflectance UV-Visible (DRUV) in the solid state (Figure IV-2).

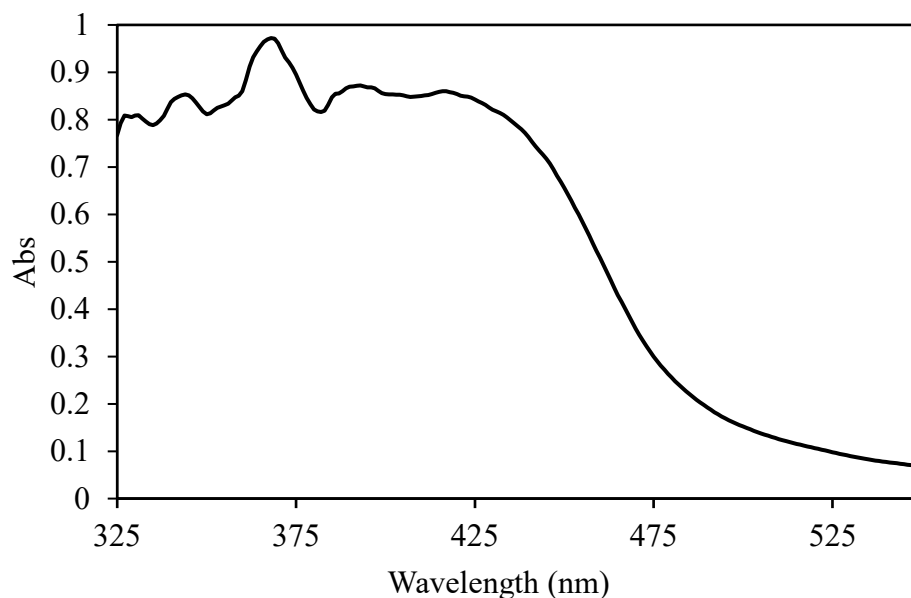


Figure IV-2. UV-visible, diffuse reflectance spectra of the PN-sand

The apparent density of the hybrid sensitizer and the bed porosity of this material were both determined by the gravimetric method. The particle size distribution was derived using laser granulometry (Malvern MS 3000). These physical properties are listed in Table IV-1.

Table IV-1. Physical properties of the PN-sand

PN quantity on sand ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	3.9
density (g.cm^3)	2.29
median particle diameter = d_{50} (μm)	244
d_{10} diameter (μm)	168
uniformity (distribution spread)	0.235
bed porosity	0.39

IV.2.2.2. Reactors

IV.2.2.2.1. Laboratory device

The photodegradation studies of $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of TEB were conducted in a 0.4 L cylindrical vessel reactor (Figure IV-3). The reactor was equipped with a 5-W LED strip, along with lamps surrounding the reactor and emitting in the absorbance band of of PN-Sand (300-475 nm), purple LEDs (380 nm-440 nm) and blue LEDs (435 nm-465 nm). The reactor was continuously stirred, and forced aeration was applied to maintain a constant oxygen concentration in the solution. All experiments were performed at room temperature (21 ± 1)°C. 1 ml was sampled periodically for purposes of kinetic monitoring.

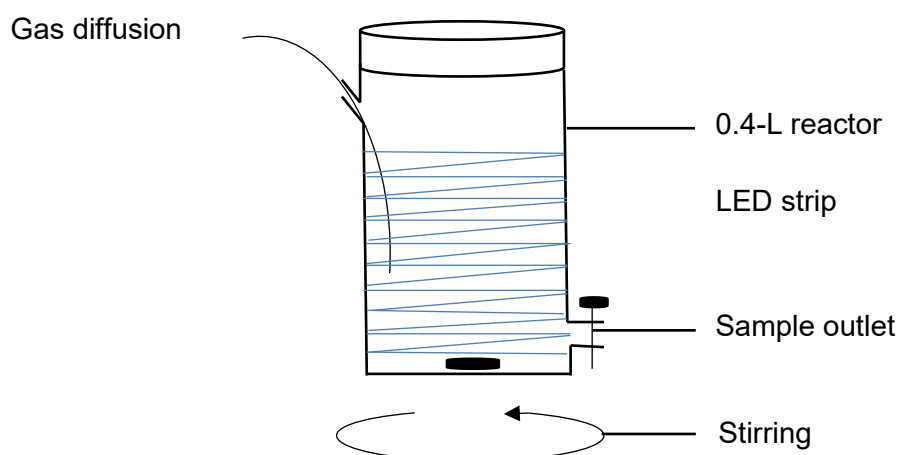


Figure IV-3. Reactor settings for the TEB photodegradation experiments.

IV.2.2.2.2. Fluidized bed pilot unit

The photodegradation of $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of TEB solution took place in a fluidized bed pilot unit (Figure IV-4). This unit was composed of a column 100 cm long and 10 cm in diameter surrounded by the 5-W blue LED strip emitting from 435 nm to 465 nm and filled with PN-sand (1.2 kg) (5). Water is pumped from the recycling tank (3) and conveyed from the bottom

to the column in upward flow allowing the bed fluidization (5). The volume in the recycling tank (V1) was 29 L, the minimum volume allowing the operation of the reactor. The total reactor volume (37.8 L) is a loop consists of the column (5), the recirculation pipe (6) and the recirculation tank (3).

The reactor was used either as a batch reactor or as an open reactor. The recycling flow in the reactor was varied for the hydrodynamic study from 300 to 440 L.h⁻¹ and fixed to 440 L.h⁻¹ for photodegradation experiments. For continuous experiments, the recycling tank (3) was fed from a 20 µg.L⁻¹ TEB solution stocked in a tank of 300 L (7) by inlet flows (9) of 1.1 L.h⁻¹ and 4.2 L.h⁻¹. A volume of 1 ml was sampled periodically from the recycling tank for purposes of kinetic monitoring.

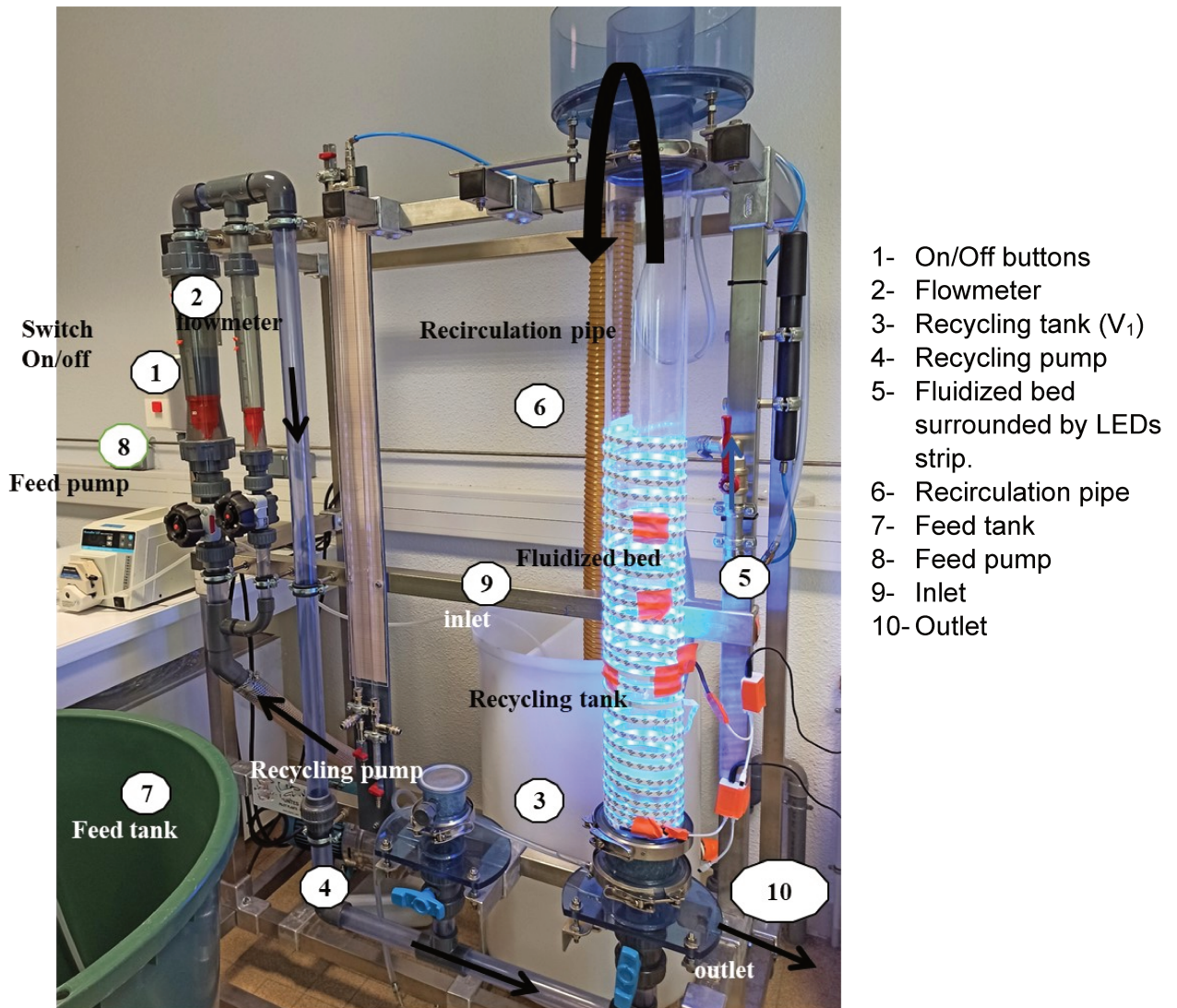


Figure IV-4. Fluidized bed reactor settings for the TEB photodegradation experiments

The bed expansion was evaluated by direct measurement of the expanded bed height with respect to a variation in the recirculation flow from 100 to 480 L.h⁻¹.

Residence time distribution (RTD) was investigated by a pulse experiment with the introduction of 0.1 M of NaCl (1 L at 5.84 g. L⁻¹) in the reactor. The concentration was homogenized by a recycling flow during 15 min before the feed of the reactor by osmosed water. The recycling tank (29 L) was mixing by the recirculation loop and concentration in recycle tank was

considered similar to outflow stream. So, a CSTR was considered for this part of the reactor and the exit stream concentration was determined by sampling in the recirculating reactor.

IV.2.2.3. Photodegradation experiments

IV.2.2.3.1. Photodegradation experiments in the laboratory

In a previous work, the use of PN-sand was confirmed for TEB photodegradation by implementing two lamps in an annular reactor emitting in both the UV and visible regions to cover the PN absorbance band. The ratio of 10 g.L⁻¹ of PN-sand for the degradation of 20 µg.L⁻¹ of TEB was established based on experiments carried out in solution. Also, the grafted sensitizer life cycle was assessed, and a good level of stability was confirmed within three successive cycles under UV and visible irradiation under the same conditions as those cited above after recovering the PN-sand by filtration. The recovered PN-sand was then weighed and the ratio of the weight of PN-sand per treated volume was readjusted for each cycle. The irradiated solutions were prepared from stock 200 mg.L⁻¹ TEB solutions.

The effect of the LEDs lamp emission band was studied for the photodegradation of 20 µg.L⁻¹ of TEB in the presence of 10 g.L⁻¹ of PN-sand. The effect of the PN-sand loading was studied for the photodegradation of 20 µg.L⁻¹ of TEB in the presence of 10, 20 and 30 g.L⁻¹ of solid material. The supported sensitizer life cycle was evaluated within three cycles under blue LED irradiation for the photodegradation of 20 µg.L⁻¹ of TEB in the presence of 30 g.L⁻¹ of PN-sand after recovering the PN-sand by means of filtration as above. The irradiated solutions were prepared in ultrapure water (UPW; MilliQ, > 18.2 MΩ) at pH 6.5.

IV.2.2.3.2. Photodegradation experiments in the fluidized bed reactor

Batch experiments were conducted in the closed fluidized bed unit in the same conditions as in the laboratory reactor, for the photodegradation of 20 µg.L⁻¹ of TEB in the presence of 1,200 g of PN-sand, which corresponds to 30 g.L⁻¹ under the same number of blue LED irradiation

per treated volume. The supported sensitizer life cycle was also evaluated within three cycles under blue LED irradiation for the photodegradation of $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ of TEB in the presence of 30g.L^{-1} of PN-sand. The irradiated solutions were all prepared in osmosis water. The experiments in the opened reactor proceeded with a recycling flow of 440L.h^{-1} and inlet flows of 1.1 and 4.2L.h^{-1} .

IV.2.2.3.3. Quantitative determination of the tebuconazole

Tebuconazole (purity > 97%) analysis was carried out by means of HPLC-Q-TOF, while chromatographic separation was performed with an HPLC 1290 Infinity apparatus from Agilent and a Nucleoshell® RP18-plus column (50 mm in length, 3 mm internal diameter) from Macherey-Nagel with a thermostat setting at 30°C . The detector was a high-resolution, accurate mass quadrupole - time-of-flight mass spectrometer (Agilent 6540 Q-TOF) equipped with an Agilent Jet Stream electrospray ionization source (ESI). A graduated mobile phase lasting 20 min was run with ultrapure water, methanol and 5 mM ammonium formate with 0.1% formic acid. The autosampler temperature was maintained at 4°C . A value of 5% for the relative measurement uncertainty was determined and used in all representations.

The identification of the degradation products of TEB was carried out by concentrating 100 times the TEB starting solution at $20 \mu\text{g.L}^{-1}$, and the solution after 510 min of irradiation in presence of PN-sand (in the laboratory reactor) into 3 mL empty SPE cartridge (Chromabond®Säulen Macherey – Nagel; Düren, Germany) with polyethylene (PE) frit and packed under vacuum. Another PE frit was used to close the SPE cartridge and the sorbent powder was dried under nitrogen. The elution was performed with 3 mL of methanol, followed by 3 mL of a 75/25 (v/v) methanol/ethyl acetate mixture. the mixture was evaporated to dryness and then reconstituted into a 90/10 (v/v) UPW/acetonitrile mixture.

The analysis was performed by LC/Q-TOF in the same conditions as above.

IV.2.2.3.4. Description of the kinetic in batch reactor

The residual percentage remaining in the solution of TEB after a certain time of irradiation was calculated with C_0 , initial concentration of TEB and C , TEB concentration after irradiation.

Two steps were observed during the experiments in batch reactors (laboratory or fluidized bed) with a first step where photodegradation was coupled to a rapid sorption.

The data for TEB decrease were adjusted to the first order kinetic equation:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot t \quad (\text{IV-1})$$

Where k is the first order rate constant and t is the irradiation time.

The experimental kinetic data obtained were fitted by a linear regression of:

$$\text{Ln} \frac{C}{C_0} = -k \cdot t + b \quad (\text{IV-2})$$

Kinetic constant is given by the slope and total sorption contribution can be estimated by the y-intercept (b) of the linear regression:

$$\text{Total sorption \%} = \frac{[C_0(1 - \exp b)]}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV-3})$$

Where C_0 is the initial concentration and b the y-intercept.

IV.2.2.4. Modeling considerations

IV.2.2.4.1. Bed expansion

For a fluidized bed, the forces applied on a particle are balanced, i.e. weight, Archimedean thrust and pressure force; hence, if the balance is carried out over a bed height H and for a cross-section S:

$$\rho_s V g (1-\varepsilon) = \Delta P S + \rho V g (1-\varepsilon) \quad (\text{IV-4})$$

where $1-\varepsilon = \Phi$ = bed sand compactness where ε is the bed porosity, $V = \text{bed volume} = H S$, ΔP the differential pressure and ρ and ρ_s the volume weight of water and particle respectively and g the gravitational constant.

Consequently:

$$\Delta P = (\rho_s - \rho) g \Phi H \quad (\text{IV-5})$$

The settling velocity of a spherical particle in an incompressible Newtonian fluid with a creeping (laminar) flow was described by Stokes' Law:

$$U_l = (\rho_s - \rho) \frac{g d^2}{18 \mu} \quad (\text{IV-6})$$

With μ the dynamic viscosity of water and d the particle diameter.

But for an intermediate flow (H. S. Allen flow), the drag coefficient was modified, and the settling velocity can be described by the following equation:

$$U_l = \frac{0.153 g^{0.71} d^{1.14} (\rho_s - \rho)^{0.71}}{\rho^{0.29} \mu^{0.43}} \quad (\text{IV-7})$$

For a laminar flow condition, the Karman Kozeny Equation expresses fluid velocity through a filtration bed as follows:

$$U_f = \frac{\Delta P (\phi + 1)^3}{2 \mu S^2 H \phi^3} \quad (\text{IV-8})$$

Along with Equation (IV-1), this yields:

$$U_f = \frac{(\rho_s - \rho) g(\phi + 1)^3}{2 \mu S^2 \phi^2} \quad (\text{IV-9})$$

The ratio between settling velocity and fluid velocity before fluidization (i.e. limiting fluidization speed with $\Phi = \Phi_0$) can be written as:

$$\frac{U_f}{U_{mf}} = \frac{2 d^2 S^2 \phi_0^2}{18 (\phi + 1)^3} \quad (\text{IV-10})$$

which therefore enables calculating the minimum fluidization velocity, U_{mf} :

$$U_{mf} = \frac{18 (\phi + 1)^3 U_f}{2 d^2 S^2 \phi_0^2} \quad (\text{IV-11})$$

The Richardson-Zaki Equation describes the relationship between fluid velocity (upflow velocity applied in the reactor) and bed compactness with for:

$$U_f = U_l (1-\Phi)^n \quad (\text{IV-12})$$

n can be expressed in function of particle Reynolds number ($1 < Re_p < 500$):

$$n = 4.4 Re_p^{-0.1} \quad (\text{IV-13})$$

Conservation of matter in the fluidized bed can then be written as:

$$H_0 \Phi_0 = H \Phi \quad (\text{I}\zeta\text{-14})$$

Thus, for a known limit settling velocity (U_l), the bed height H (if laminar flow is respected) can be calculated as a function of the applied fluid velocity:

$$H = \frac{H_0 \Phi_0}{1 - \left(\frac{U_f}{U_l}\right)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{IV-15})$$

IV.2.2.4.2. Hydrodynamic considerations

The residence time distribution in the fluidized bed reactor was derived through tracer pulse experiments and a determination of the function $E(t)$:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (\text{IV-16})$$

With $C(t)$ the concentration of tebuconazole versus time.

The mean of the distribution, which corresponds to the mean residence time (MRT), is given by the first moment of the distribution. During tracer monitoring, the evolution of concentration vs. time can then be deduced by integrating the material balance given by the following equation, where the variation in tracer quantity inside the reactor equals the tracer quantity leaving the reactor:

$$V_R \frac{dC(t)}{dt} = -Q C(t) \quad (\text{IV-17})$$

where V_R is the reactor volume and Q is the inlet flow.

In the ideal case with an incompressible liquid, transit time τ is defined by the ratio of reactor volume (V_R) to inlet flow (Q); moreover, the residence time distribution function for a perfectly stirred reactor (CSTR) can be written as follows:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (\text{IV-18})$$

In the case of a short circuit flow, a portion of the tracer does not blend with the reaction mixture present at the beginning of the experiment in the reactor and gets discharged directly to the outlet. This problem can be represented by a division of the inlet flow into 2 parts. One part of flow F_0 is directly diverted to the outlet without passing through the reactor (short-circuiting); this part is estimated by fitting the experimental SDR to the theoretical curve.

IV.2.3. Results

IV.2.3.1. Photooxidation of tebuconazole in laboratory photoreactor

IV.2.3.1.1. Effect of the emission band of the LEDs

with less power consumption (Jo and Tayade, 2014). We chose to install the reactor with LED strips, whose emission band covered the PN-sand absorbance band. The purple LEDs emit in the near UV-visible region (380 nm-440 nm) while the blue LEDs emit in the visible region (435 nm-465 nm). In the same approach as in the previous work (IV.2.2.3.1), we evaluated the effect of the emission band of the LEDs on the kinetic of TEB photodegradation (Figure IV-5). The photodegradation results reveal no major difference between the kinetics of TEB photodegradation under either blue or purple LED irradiation. As such, we have chosen to set up our reactor with blue LEDs since our aim is to develop a treatment under visible light; moreover, blue irradiation has a better diffusion in water (Jo and Tayade, 2014; Monteil et al., 2021).

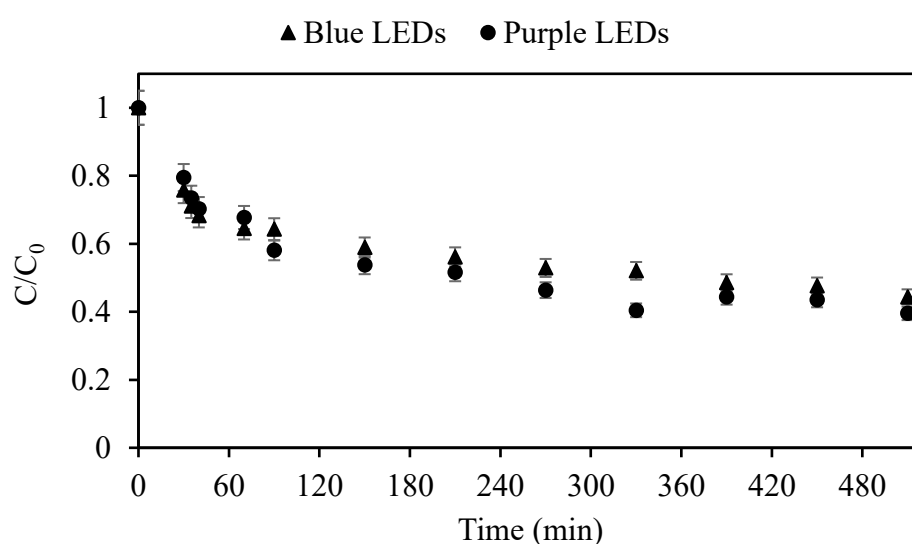


Figure IV-5. Concentration decrease of 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ of TEB in batch reactor using 10 g.L^{-1} of PN-sand under both blue (435 nm-465 nm) and purple (380 nm-440 nm) LED irradiation.

IV.2.3.1.2. Kinetic study

In order to modulate the quantity of PN-sand to be put in the pilot unit we studied the effect of the PN-sand loading. The photodegradation of $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ of TEB was performed in the presence of 10, 20 and 30 g.L^{-1} of PN-sand (Figure IV-6). Results indicate that the residual TEB concentration decreases with PN-sand loading and becomes stable beyond a loading of 20 g.L^{-1} (Figure IV-6 A). Kinetic constant of photodegradation and sorption rate can be calculated as mentioned in section (IV.2.2.3.4). The best reduction of concentration (79%), has been obtained with a loading of 30 g.L^{-1} of PN-sand, due to the increase of sorption rate with the mass of solid: 32.6 ± 1.6 , 53.7 ± 4.7 and 58.6 ± 3.9 for respectively 10, 20, 30 g.L^{-1} of PN-sand. This parameter is not essential for the evaluation of the process because in open reactor very quickly the solid material will be in equilibrium with solution and adsorption is limited by the kinetic of TEB photodegradation. The calculating of kinetic constant provides information about kinetic order with improved apparent first order constant with the mass of PN-sand: $(0.81 \pm 0.04, 0.85 \pm 0.14, 1.23 \pm 0.11) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the loadings of 10, 20 and 30 g.L^{-1} respectively. Then, we (Figure IV-6 B). choose to use a PN-sand loading of 30 g.L^{-1} to implement the fluidized bed reactor.

The identification of by-products by HPLC-Q-TOF reveals the apparition of four new picks with the disappearance of TEB. The chemical species linked to these picks were in low amounts and difficult to separate. It does not result in an identifiable main product, which suggests an advancement of the reaction close to the mineralization. This aspect is the subject of further investigations.

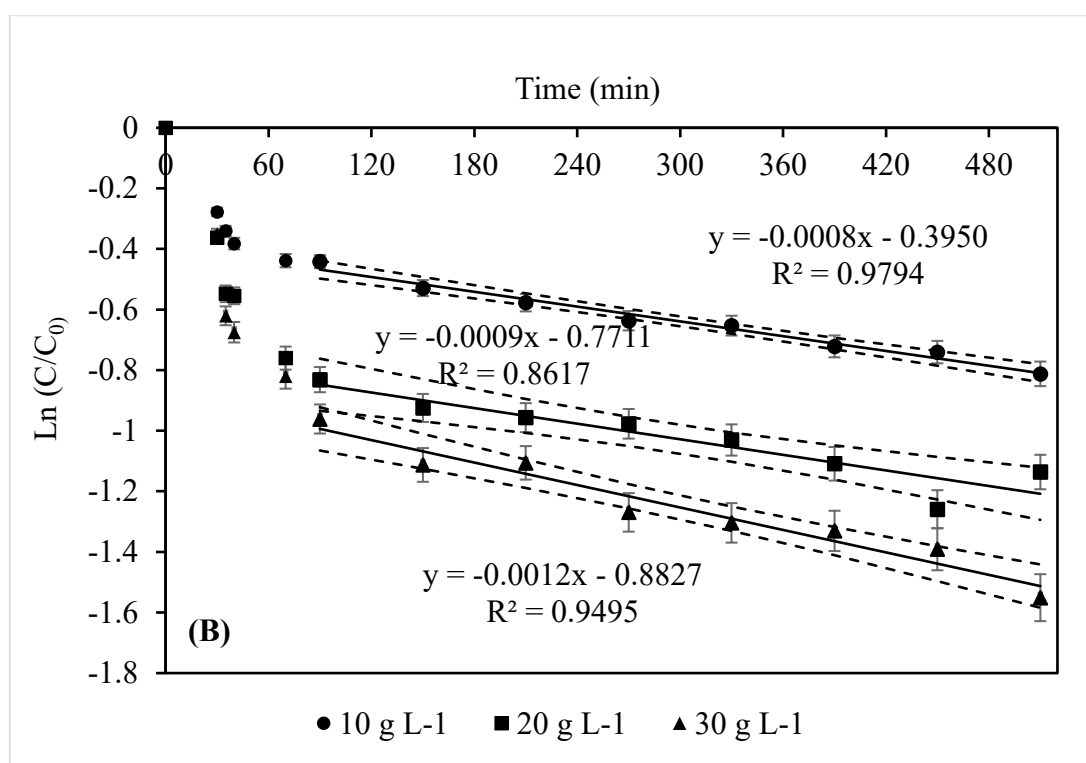
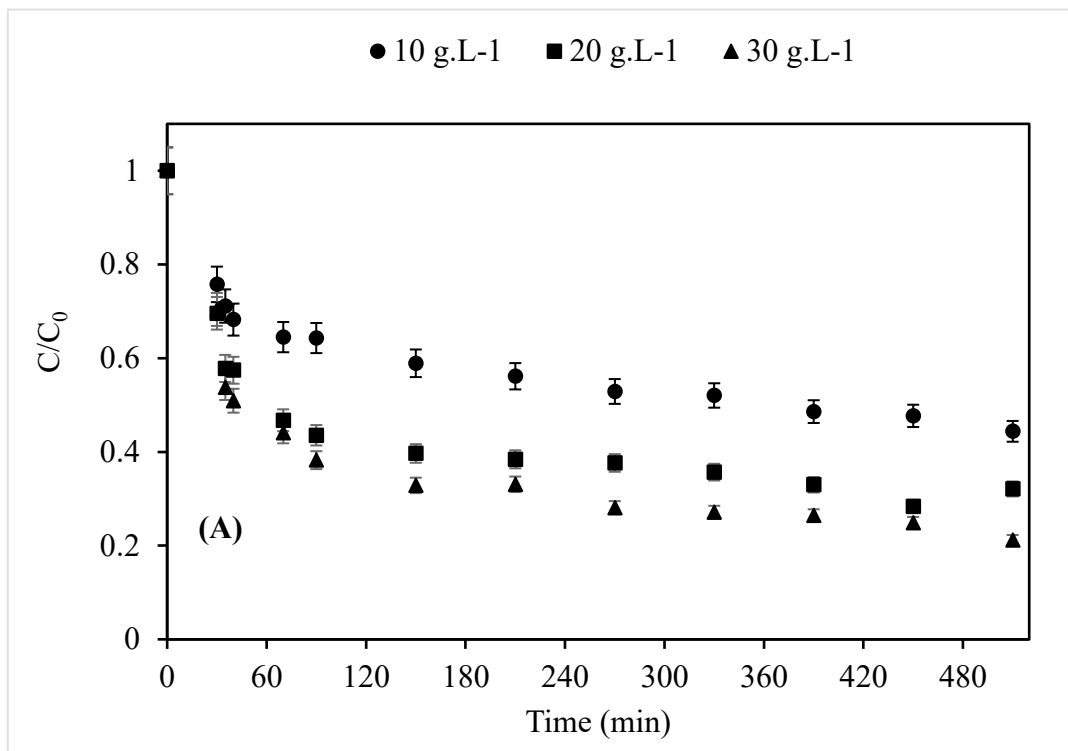


Figure IV-6. Concentration decrease of $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ of TEB in batch reactor with varying PN-sand loadings at $10, 20$ and 30 g.L^{-1} under blue LED irradiation ($435 \text{ nm}-465 \text{ nm}$) (A), and linearized representation of kinetic (in dotted line, 95% confidence interval) (B).

To evaluate the evolution of the kinetics of TEB photodegradation over time, the photodegradation of TEB was performed within three cycles (Figure IV-7) by reusing of the sensitizer after its recovering by filtration. Results show that the activity of the hybrid photosensitizer decreases with each cycle; however, results remain satisfactory with a TEB degradation rate of 79%, 62% and 52% for the 1st, 2nd and 3rd cycle, respectively. The decrease in the efficiency from one cycle to another, can be attributed to a predictable reduction of sorption capacity on the solid phase with the accumulation of TEB on solid and the increase of concentration in solution between cycles. The sorption rates were $(59 \pm 4 \%)$, $(40 \pm 6 \%)$, $(10 \pm 4 \%)$ for the 1st, 2nd and 3rd cycle, respectively. When the kinetics is only driven by photodegradation (2d part of the kinetic), despite a sometimes-weak correlation (cycle 2), linearization according to a model of order 1 seems possible (Figure IV-7). The results for these 3 cycles yield homogeneous kinetic constants of $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-3}$, $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ and $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively. Photodegradation kinetic appears to be substantially constant and only adsorption rate is reduced throughout three cycles.

A change of reactor scale, from the laboratory photoreactor (0.4 L) to the fluidized bed photoreactor (38.7 L) is therefore advisable for these conditions, i.e. for TEB initial concentration of $20 \mu\text{g.L}^{-1}$, PN-sand loading of 30 g.L^{-1} and blue LED irradiation.

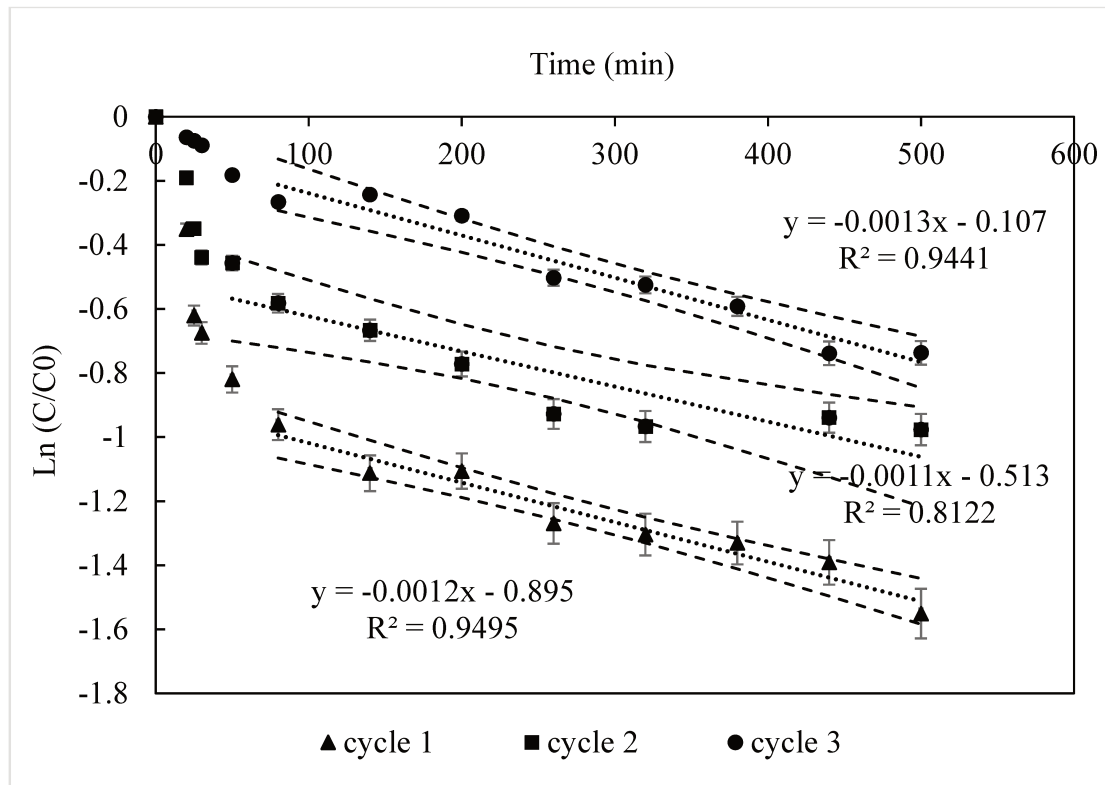


Figure IV-7. Kinetic plot of the photodegradation of 20 µg.L⁻¹ of TEB in the presence of 30 g.L⁻¹ of PN-sand loading under blue LED irradiation (435 nm-465 nm) during 3 cycles (in dotted line, 95% confidence interval).

IV.2.3.2. Fluidized bed reactor

IV.2.3.2.1. Bed expansion model

We started the experiments by the evaluation of the bed expansion with an applied mass of PN-sand similar to that used in the lab's cylindrical reactor (30 g per liter of reactor volume), and this, in order to optimize the recirculation flow and maximize bed expansion without removing the small particles (d_{10}) from the reactor. Thus, we sought to describe the bed expansion, for the median particle diameter of 244 µm. The settling velocity (U_i) was determined by Eq. IV-7 equals to $2.96 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ while the minimum fluidization velocity (U_{mf}) was calculated by the Karman Kozeny Equation (Eq.IV-11) is equals to $7.5 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. The bed height (H)

according to fluid velocity (U_f) can be estimated by Eq.IV-15, as depicted in Figure IV-8 for the median diameter ($d_{50}= 244 \mu\text{m}$) and small particles ($d_{10}=168 \mu\text{m}$).

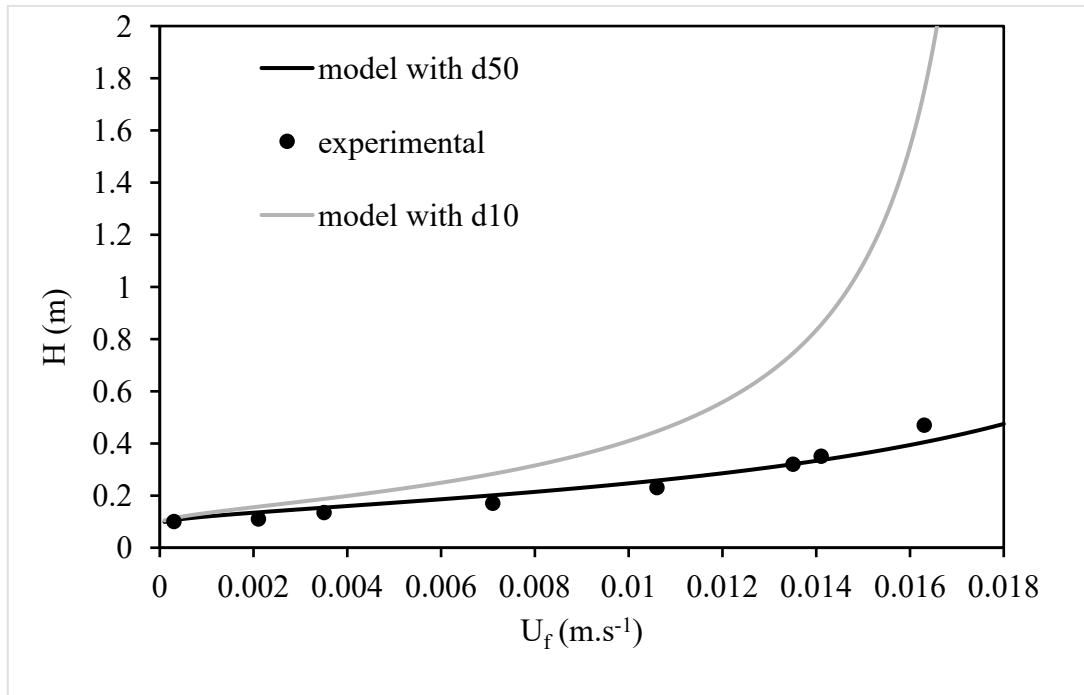


Figure IV-8. Measurement of bed expansion with velocity in the column, along with the relevant model.

The bed height for d_{10} particles has considered for calculating the limit recirculating flow rate and to avoid loss of the finest particles. For a bed height of 1.2 m, corresponding to the maximum operational height, we observe in Figure IV-8 a velocity of 0.0155 m.s^{-1} , therefore a flow rate of 440 l h^{-1} . For this maximum operational flow, the model shows for the d_{50} diameter a bed height of 42 cm corresponding to the bed height measured experimentally.

IV.2.3.2.2. Reactor hydrodynamics

The hydrodynamics of the reactor was evaluated, in particular to quantify the proximity of the reactor to a perfectly stirred reactor. For this, the hydrodynamic study was carried out for a recirculating flow rate in the fluidized bed of 300, 380 and 440 L. h^{-1} . The residence time distribution (RTD) in the open reactor was described with a flow rate of 8.64 L.h^{-1} in order to

provide a sufficient theoretical residence time (269 min in a CSTR). The RTD results are given in Table IV-2. For a flow rate of 440 L.h⁻¹, we observe a reactor behavior close to the ideal CSTR with a weak short-circuiting (4.9%).

Table IV-2. Mean residence time (MRT) and evaluation of short-circuiting in the fluidized bed reactor for an inlet flow of 8.64 L.h⁻¹ and for three recycling flows (300 to 440 L.h⁻¹)

Recycling flow (L.h ⁻¹)	Mean residence time (MRT) (min)	Short-circuiting (%)
300	311.1	14.5
380	267.0	5.8
440	267.6	4.9
∞	269	0

Solids holdup is one of the most important parameters of the hydrodynamics of a liquid solid circulating fluidized bed and is affected by superficial liquid velocity (Gnanasundaram et al., 2014). The evolution of the short-circuiting in the reactor with the recirculation flow rate can be linked to a larger stirring effect with the recycling feed and a decrease of solid holdup in the fluidized bed.

IV.2.3.3. Photooxidation of tebuconazole in a fluidized bed reactor

IV.2.3.3.1. Kinetics in discontinuous reactor

To validate the transition from the lab reactor to the fluidized bed reactor, we performed the photodegradation of tebuconazole in the closed fluidized bed pilot unit while maintaining the same ratios as in the lab batch reactor, i.e. 30 g.L⁻¹ of PN-sand for the photodegradation of 20 µg.L⁻¹ of TEB and the same number of LEDs per treated volume, with a recycle flow rate of 440 L.h⁻¹ (Figure IV-9). Results reveal the same degradation rates compared to the laboratory reactor. However, we did observe a rapid degradation within the first cycle in the fluidized bed unit, which may be due to the enhanced adsorption contact between TEB and PN-sand particles

in the fluidized bed unit. Once the unit had been saturated, we no longer observed this rapid decrease, and results were similar to those in the laboratory reactor, with degradation rates after 480 min of irradiation equal to: 73%, 58% and 49% for the 1st, 2nd and 3rd cycle, respectively.

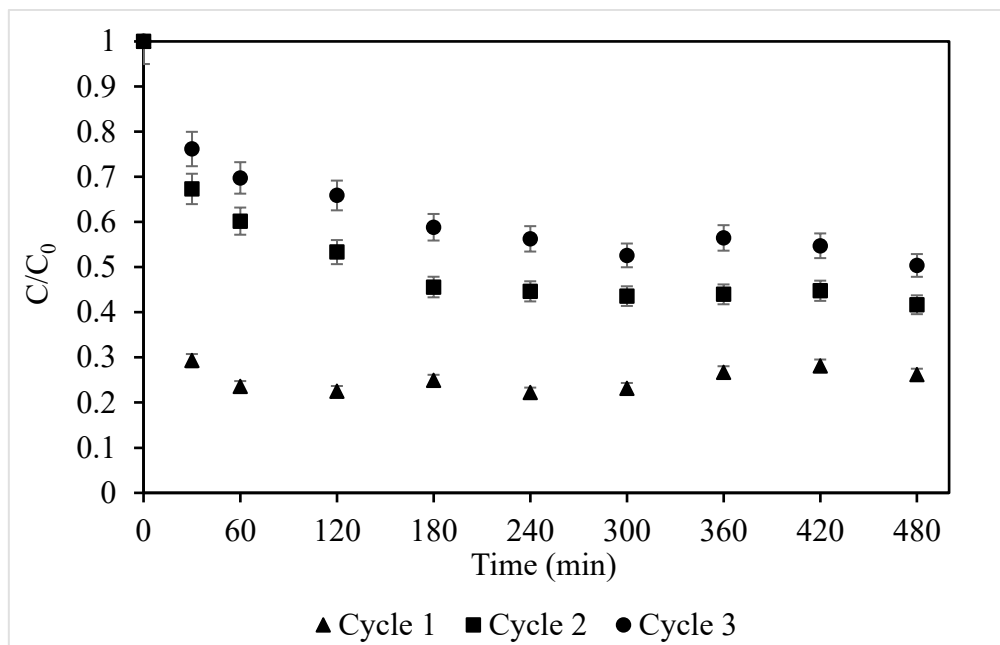


Figure IV-9. Concentration decrease of $20\mu\text{g.L}^{-1}$ of TEB in the fluidized bed batch reactor in the presence of 30 g.L^{-1} of PN-sand loading under blue LED irradiation (435 nm-465 nm) within 3 cycles in the fluidized bed pilot unit

For the first cycle, the sorption phenomenon is quite pronounced with a strong reduction of TEB in solution; also, photooxidation during the second step is not quantifiable. The first-order kinetic constants for the 2nd and 3rd cycles were similar $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$. This value lies very close to the constants calculated with the lab reactor. We have thus chosen to apply this constant for the operating description of the open fluidized bed reactor.

IV.2.3.3.2. Kinetics in an opened reactor

A model can be proposed with a first-order reaction in an ideal CSTR with an integral mass balance in the reactor of volume (V_R):

$$\frac{dN}{dt} = F_{in} - F_{out} + \frac{V_R}{\tau} (C_{in} - C_{out}) = V_R k C_{out} \quad (IV-19)$$

With F_{in} and F_{out} the inlet and the outlet matter flows, respectively, C_{in} and C_{out} the inlet and the outlet tebuconazole concentrations, respectively and k the first order kinetic constant.

The equilibrium concentration in the reactor can then be calculated when the net accumulation becomes 0:

$$C_{out} = \frac{C_{in}}{(1 + \tau k)} \quad (IV-20)$$

Figure IV-10 shows the reactor model for two inlet flow rates and the concentration in the reactor versus time both with and without the photodegradation reaction. With an input flow rate of 8.6 L.h^{-1} , the outlet concentration in TEB at the steady state, as calculated according to Eq. 20, would be high ($13.8 \mu\text{g.L}^{-1}$) with a very low yield. We opted to evaluate the process for residence times of 547 and 2,111 min with flow rates of 4.2 (Figure IV-10 A) and 1.1 L.h^{-1} (Figure IV-10 B), respectively. For a flow rate of 4.2 L.h^{-1} , the steady state is reached after approximately 1,000 min, with a theoretical outlet concentration of $10.9 \mu\text{g.L}^{-1}$, and the model seems to be able to describe the first step until reaching the steady state. With a lower flow rate value (1.1 L.h^{-1}), performance is naturally better with a TEB removal rate of 73% (Figure IV-10 B) and a theoretical outlet concentration of $5.8 \mu\text{g.L}^{-1}$. Experimental measurements indicate a slow drift above the theoretical value for both inlet flows. However, after 33 hours (2,000 min), a progressive decrease in yield is observed regardless of the flow rate and, consequently, regardless of the residence time. It therefore seems that this decrease is unrelated to the appearance of byproducts causing an extension of the catalyst, as reported by some authors (Gerdes et al., 1997). Since this decrease remains independent of residence time, it is most

likely due to a loss of phenalenone by means of photobleaching or unlinking from the support as proposed by Neves et al. (Neves et al., 2019). Indeed, when samples were concentrated for the identification of by-products (IV.2.2.3.3), we detected propargylated phenalenone in solution, whereas it was not detected during synthesis.

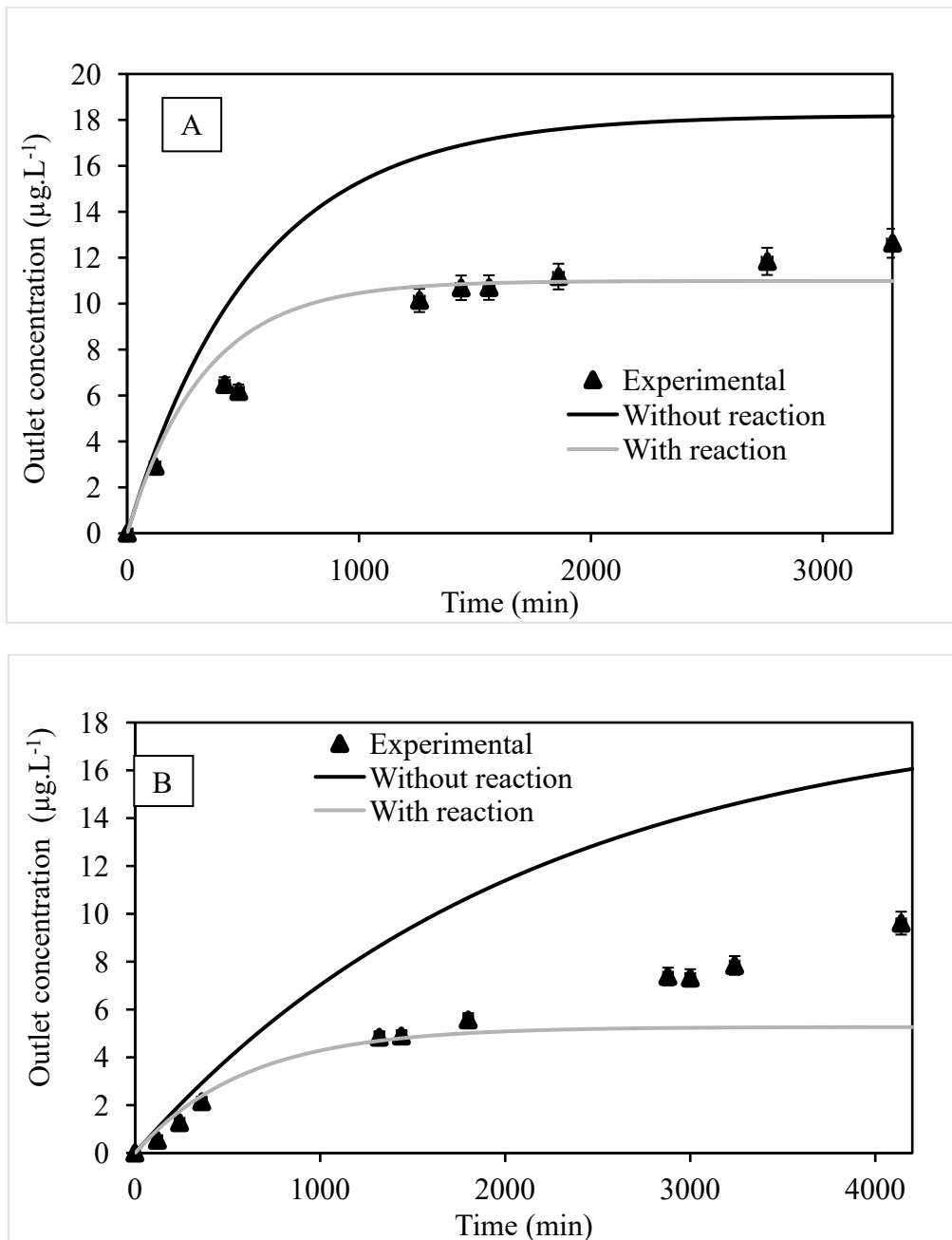


Figure IV-10. Photodegradation of 20µg.L⁻¹ of TEB in an open fluidized bed reactor for an inlet concentration of 18.6 µg.L⁻¹, a recirculating flow rate of 440 L.h⁻¹ and an inlet flow rate of 4.2 L.h⁻¹ (A) and 1.1 L.h⁻¹ (B)

IV.2.4. Conclusion

The photodegradation of tebuconazole has been achieved herein in a laboratory-scale photoreactor using phenalenone grafted on sand and LEDs as an irradiation source within the visible (435 nm-465 nm). The transition from a cylindrical laboratory reactor (0.4 L) to a fluidized bed pilot unit (37.8 L) was successfully accomplished. The kinetics were similar in both the fluidized bed reactor and the laboratory reactor, with an average kinetic constant of $1.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A model with a first-order kinetic constant in a CSTR served to validate a reactional model for the photodegradation of TEB in solution, as well as the feasibility of such treatment at pilot scale, in a fluidized bed photoreactor using supported PN. While the studies of the photodegradation of organic molecules mediated by photosensitizers still conducted in a lab scale photoreactors. A drift, independent of residence time, was observed beyond 33 hours; this was most likely due to an undetectable grafting defect within the synthesis. The synthesis of the grafted sensitizer used still needs to be improved.

IV.3. Conclusion chapitre IV

Les résultats de la photodégradation du tébuconazole (TEB) dans le réacteur de laboratoire sous irradiation LEDs, ont montré qu'un taux d'abattement de 79% du tébuconazole était atteint avec un chargement en photosensibilisateur PN-Sand de 30 g.L^{-1} soit un ratio molaire PN/TEB de 1800. Cet abattement est dû dans un premier temps à une forte et rapide sorption du TEB sur le matériel photocatalytique suivi de la photodégradation du polluant. L'exploitation des résultats dans la seconde phase de la cinétique, où la photodégradation est limitante, a permis de calculer une constante de premier ordre de $1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La mise en œuvre de la même masse de matériel catalytique de PN-sable dans trois cycles successifs de photodégradation du TEB a montré que la phase de sorption se dissipait au fur et à mesure des cycles. Toutefois, les constantes cinétiques restent du même ordre sans atténuation de la photoréactivité du matériel. Cette diminution de la quantité sorbée au cours des cycles s'explique par une régénération non complète du matériau, avec une accumulation du TEB à la surface.

Les mêmes expériences de trois cycles de réaction avec le lit fluidisé utilisé en réacteur fermé ont montré que la phase de sorption était importante et très rapide lors du 1^{er} cycle et la photodégradation n'a pu être quantifiée. Cette rapidité de l'étape de sorption s'expliquerait par un meilleur contact fluide/support lors de la fluidisation du support. Pour les cycles suivants, les constantes cinétiques ont pu être calculées et sont comparables à celles obtenues en réacteur de laboratoire (de l'ordre de $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Le changement d'échelle du réacteur de laboratoire au photoréacteur à lit fluidisé à l'échelle pilote a été réalisé avec succès.

La photodégradation du tébuconazole par l'intermédiaire du photosensibilisateur PN-Sand en système continu a été réalisée avec un débit de recirculation de 440 L.h^{-1} . L'application d'un tel débit a montré qu'avec un débit d'entrée au-deçà de 8.6 L.h^{-1} , le réacteur lit fluidisé pouvait être considéré comme un réacteur parfaitement agité avec un taux de court-circuit faible (moins de 5%). Le suivi de l'abattement en TEB pour des débits d'entrée de 1,1 et $4,2 \text{ L.h}^{-1}$ ont permis

de valider un modèle combinant une cinétique de photodégradation d'ordre 1 de $1.025 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ avec l'hydrodynamique d'un réacteur parfaitement agité de 38.7 L. Cependant une dérive du système a été observé au bout de 33 h de fonctionnement. Cette dérive apparaissant après un temps pratiquement identique pour les deux débits appliqués, est donc indépendante du temps de séjour. Ainsi, l'extinction du photosensibilisateur avec l'apparition de sous-produits de dégradation du tébuconazole dans le système ne peut expliquer le phénomène. Cette perte de réactivité peut être expliquée par une perte de phénalénone soit par dégradation de la molécule soit par décrochage du support.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons mis en place une méthodologie pour le développement d'un procédé de photodégradation de molécules organiques dans l'eau, s'appuyant sur l'utilisation d'une molécule photosensible, la phénalénone, que nous avons souhaité associer à un support solide pour faciliter sa mise œuvre. Ainsi, ce photosensibilisateur a été sorbé sur une argile et greffé sur du sable. Le procédé adopté au début de l'étude a été un lit fluidisé afin de concilier une conception d'un support photocatalytique sous forme de grains avec d'une part une irradiation facilitée par l'agitation et d'autre part une séparation aisée.

La première étape du travail a concerné la validation de l'utilisation de la phénalénone pour la photodégradation de polluants organiques dans l'eau à l'échelle du laboratoire. Les expérimentations ont été menées dans des photoréacteurs annulaires de 0,4 L équipé de deux lampes émettant dans l'UV et le visible. Nous avons choisi dans un premier temps le phénol comme molécule modèle afin de pouvoir comparer l'efficacité de la réaction photochimique avec les résultats obtenus dans la littérature. Les résultats obtenus font apparaître des performances de photodégradation comparables à celles des semiconducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2) et le (ZnO) qui sont souvent décrits comme les photocatalyseurs les plus efficaces pour la dégradation de molécules organiques. Nous avons poursuivi notre travail par l'étude de la photodégradation du tébuconazole en solution aqueuse (fongicide modèle). La réactivité de la phénalénone avec cette molécule s'est avérée différente avec une photodégradation du phénol de 100% au bout de 120 et de 300 minutes respectivement pour une irradiation dans l'UV et dans le visible, contre des taux d'abattement du tébuconazole de 50% sous irradiation UV et de 25% sous irradiation visible. Cette baisse de réactivité avec le tébuconazole peut être mise en relation avec la structure plus complexe de la molécule en comparaison avec le phénol. De plus les réactions de photosensibilisation sont impactées par les états d'énergie des molécules. Les résultats de la détermination du mécanisme de

photodégradation du phénol en solution aqueuse, ont montré que le mécanisme principal était de type II par l'intermédiaire de l'oxygène singulet, malgré sa faible durée de vie dans l'eau comparé à celle observée dans les solvants organiques. La contribution d'un mécanisme de type I a cependant été montrée avec l'intervention de formes radicalaires de la phénalénone. En revanche le mécanisme de photodégradation du tébuconazole en solution aqueuse est probablement plus complexe avec une compétition étroite entre les deux mécanismes.

Dans une seconde étape, nous avons cherché alors à supporter la phénalénone sur un support inorganique dont les caractéristiques techniques répondraient à une bonne tenue mécanique ainsi qu'une densité supérieure à celle de l'eau afin de pouvoir mettre en œuvre le matériel catalytique dans un réacteur continu de traitement d'eau.

Nous avons adopté deux voies de synthèse :

La 1^{ère} par adsorption sur des nanotubes d'halloysite naturels. Nous avons choisi cette voie car celle-ci est facile à mettre en place et peu coûteuse, avec l'utilisation d'un matériau naturel disponible et abondant. Le rendement du dépôt de la phénalénone sur cette argile est de 0,031 mg/g ($17,6 \times 10^{-5}$ mmole.g⁻¹). La mise en œuvre de ce matériel dans un réacteur à lit fluidisé apparaissait difficile avec la nécessité de mettre en forme de l'argile sous forme de grains. Nous avons réalisé des essais dans ce sens, mais ces derniers se sont avérés peu satisfaisant avec l'obtention d'un matériau instable lors de sa mise en solution (résultats non montrés dans le manuscrit).

La seconde voie, par synthèse chimique a consisté à greffer la phénalénone directement sur du sable, un matériau dont les caractéristiques répondaient déjà à des contraintes opératoires (taille, densité) pour sa mise en œuvre en réacteur à lit fluidisé. Nous avons obtenu alors un rendement de greffage de la phénalénone supérieur à celui obtenu par sorption sur l'argile (0,64 mg/g) et de plus la bande d'absorbance du matériau obtenu PN-Sand est élargie dans la région du visible. Cette dernière propriété qui permet d'envisager une meilleure réactivité dans le visible, a été

vérifiée avec un taux d'abattement du tébuconazole de 68% (contre 25 % en solution) dans le visible et avec des constantes cinétiques du même ordre que celles obtenues sous irradiation UV de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. L'étude cinétique a montré qu'il existait une première phase rapide de sorption du TEB. L'étude de la réactivité du matériau au cours de trois cycles de réaction montre que les constantes cinétiques de la photodégradation ne sont pas significativement modifiées et que dans le cas d'une irradiation dans le visible (et dans une moindre mesure dans l'UV), la quantité sorbée est totalement dégradée entre chaque cycle.

Contrairement aux expérimentations en solution, l'étude du mécanisme réactionnel pour la photodégradation du tébuconazole en utilisant le PN-Sand a révélé que l'oxygène singulet était le ROS principal responsable de la dégradation du tébuconazole.

Afin de passer aux expérimentations à l'échelle pilote en réacteur à lit fluidisé, nous avons opter pour le changement de la source d'irradiation. Nous avons alors choisi un éclairage externe en utilisant des bandes de LEDs qui consomment moins d'énergie, et dont l'émission correspond à l'absorbance de la phénalénone. De plus sa mise en œuvre en réacteur à lit fluidisé permet une irradiation sans immerger une source à l'intérieur du réacteur. Nous avons par la suite optimisé la quantité de PN-Sand utilisé et évalué sa stabilité sur 3 cycles. Nous avons constaté que contrairement aux lampes UV et visible utilisées précédemment, le support ne se régénérât pas complètement et la phase de sorption se dissipait au fil des cycles sans pour cela modifier d'une manière significative la cinétique de photodégradation. Cependant les constantes cinétiques de photodégradation obtenues sur plusieurs cycles sont apparues plus faibles que celles avec des sources immergées (de l'ordre de $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Ceci pourrait expliquer l'impossibilité de régénérer totalement le support pendant le temps d'expérimentation. La vitesse de photodégradation reste cependant compatible pour une transposition en réacteur lit fluidisé.

Le passage à l'échelle pilote a permis de confirmer la transposition des constantes cinétiques obtenues dans le réacteur de laboratoire en conservant dans le réacteur lit fluidisé les mêmes ratios, matériau photosensible/volume (30 g.L^{-1}), ainsi que le nombre de LEDs/volume. Des constantes cinétiques du même ordre de grandeur qu'en laboratoire (10^{-3} min^{-1}). La phase de sorption comme en laboratoire a été très rapide et probablement améliorée par la fluidisation, avec lors du premier cycle l'impossibilité de calculer la constante cinétique de photodégradation. Comme précédemment, la phase de sorption est réduite au fil des cycles. L'étude hydrodynamique du réacteur, avec un débit de boucle de 440 L/h et un débit d'entrée de 8.6 L.h^{-1} a montré que le réacteur lit fluidisé pouvait être considéré comme un réacteur parfaitement agité avec un temps de séjour proche du temps de résidence théorique (269 min). Les expérimentations en réacteur ouvert avec des débits d'entrées de $1,1 \text{ L.h}^{-1}$ et $4,2 \text{ L.h}^{-1}$ avec un débit de boucle de 440 L.h^{-1} ont permis de valider un modèle de réacteur ouvert parfaitement agité intégrant une réaction cinétique d'ordre 1 obtenue à l'échelle du laboratoire. Les rendements de dégradation obtenus entre 20 et 30 heures de fonctionnement sont comparables aux valeurs théoriques attendues, i.e. $10.9 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (taux de réduction de 45.5%) et $5.8 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ soit un taux de réduction de 71%. Cependant, une dérive du système après 33 h de fonctionnement de l'unité de traitement est observée avec une diminution du rendement. Cette diminution de l'efficacité peut être expliquée par une perte en phénalénone ou une perte en réactivité de la molécule. L'hypothèse d'un empoisonnement du photosensibilisateur par l'apparition de sous-produits d'oxydation du TEB est peu probable, car cette perte d'efficacité apparaît indépendante de la quantité de fongicide oxydée.

Perspectives

La phénalénone a montré une bonne aptitude pour l'élimination de polluants organiques dans l'eau, avec un bon potentiel pour sa mise en œuvre dans un traitement fonctionnant sous irradiation visible.

Les résultats du développement de ce procédé d'élimination du tébuconazole à l'échelle pilote en utilisant la phénalénone supportée sur le sable ont été satisfaisants. Le greffage de la phénalénone sur le sable peut être optimisé en essayant d'autres modes de synthèse afin d'une part, d'accroître le taux de dépôt sur le sable et d'autre part, en améliorer la stabilité. Une étape de lavage continue du support obtenu sur plusieurs heures (dans les mêmes conditions qu'en réacteur ouvert) dès la synthèse, devrait se rajouter en amont, afin d'éviter une dérive du système réactionnel au bout d'un certain temps de traitement. L'intensité de l'irradiation doit être optimisée. De même la photodégradation de d'autres molécules organiques tels que des médicaments ou d'autres pesticides doit être testé. Aussi, des tests dans des matrices environnementales devront être testés pour étudier l'effet de la matière organique naturelle sur la photoactivité de la phénalénone, et enfin le couplage d'un traitement de photodégradation de molécules organiques de l'eau à un traitement biologique pour la désinfection de l'eau pourrait être envisagé.

Références bibliographiques

- Acosta, C.A., Pasquali, C.E.L., Paniagua, G., Garcinuño, R.M., and Hernando, P.F. (2018). Evaluation of total phenol pollution in water of San Martin Canal from Santiago del Estero, Argentina. *Environmental Pollution* 236, 265–272.
- Aimeur, M., Baudu, M., Zermane, F., Joussein, E., and Bouras, O. (2021). Evaluation of the use of free or supported phenalenone based on natural halloysite for phenol photodegradation in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 404, 112904.
- Alcántara, R., Canoira, L., Joao, P.G., Rodriguez, J.G., and Vázquez, I. (2000). Photooxidation of ethylbenzene with air catalyzed by a polymer supported Rose Bengal photosensitizer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 133, 27–32.
- Allison, R.R., Downie, G.H., Cuenca, R., Hu, X.-H., Childs, C.J., and Sibata, C.H. (2004). Photosensitizers in clinical PDT. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 1, 27–42.
- Anastopoulos, I., Mittal, A., Usman, M., Mittal, J., Yu, G., Núñez-Delgado, A., and Kornaros, M. (2018). A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids* 269, 855–868.
- Antonini, G. (2007). Lits fluidisés -Caractéristiques générales et applications.
- Banić, N.D., Abramović, B.F., Šojić, D.V., Krstić, J.B., Finčur, N.L., and Bočković, I.P. (2016). Efficiency of neonicotinoids photocatalytic degradation by using annular slurry reactor. *Chemical Engineering Journal* 286, 184–190.
- Bauluz, B. (2015). HALLOYSITE AND KAOLINITE: TWO CLAY MINERALS WITH GEOLOGICAL AND TECHNOLOGICAL IMPORTANCE. *Revista de La Real Academia de Ciencias. Zaragoza.* 70, 1–33.
- Bediako, E.G., Nyankson, E., Dodoo-Arhin, D., Agyei-Tuffour, B., Łukowiec, D., Tomiczek, B., Yaya, A., and Efavi, J.K. (2018). Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery. *Heliyon* 4, e00689.
- Bello, M.M., Abdul Raman, A.A., and Purushothaman, M. (2017). Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters. *Journal of Cleaner Production* 141, 1492–1514.
- Benabbou, A.K., Guillard, C., Pigeot-Rémy, S., Cantau, C., Pigot, T., Lejeune, P., Derriche, Z., and Lacombe, S. (2011). Water disinfection using photosensitizers supported on silica. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 219, 101–108.
- Berthier, P. (1826). Analyse de l'halloysite. *Annales de Chimie et de Physique.* 32-332–335.
- Bielska, D., Karewicz, A., Lachowicz, T., Berent, K., Szczubiałka, K., and Nowakowska, M. (2015a). Hybrid photosensitizer based on halloysite nanotubes for phenol-based pesticide photodegradation. *Chemical Engineering Journal* 262, 125–132.
- Bielska, D., Karewicz, A., Lachowicz, T., Berent, K., Szczubiałka, K., and Nowakowska, M. (2015b). Hybrid photosensitizer based on halloysite nanotubes for phenol-based pesticide photodegradation. *Chemical Engineering Journal* 262, 125–132.

- Bigui, W., Jianlin, L., Gang, W., and Qing, C. (2018). Filtration of oil from oily wastewater via hydrophobic modified quartz sand filter medium. *Journal of Water Reuse and Desalination* 8, 544–552.
- Bolton, J.R., and Cater, S.R. (2018). Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: An introduction. In *Aquatic and Surface Photochemistry*, pp. 467–490.
- Brame, J., Long, M., Li, Q., and Alvarez, P. (2014). Trading oxidation power for efficiency: Differential inhibition of photo-generated hydroxyl radicals versus singlet oxygen. *Water Research* 60, 259–266.
- Buruga, K., and Kalathi, J.T. (2018). A facile synthesis of halloysite nanotubes based polymer nanocomposites for glass coating application. *Journal of Alloys and Compounds* 735, 1807–1817.
- Cassano, A.E., and Alfano, O.M. (2000). Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today* 58, 167–197.
- Chen, D., Zhu, Q., Zhou, F., Deng, X., and Li, F. (2012). Synthesis and photocatalytic performances of the TiO₂ pillared montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* 235–236, 186–193.
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., et al. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production* 268, 121725.
- Cheng, C., Gao, Y., Song, W., Zhao, Q., Zhang, H., and Zhang, H. (2020). Halloysite nanotube-based H₂O₂-responsive drug delivery system with a turn on effect on fluorescence for real-time monitoring. *Chemical Engineering Journal* 380, 122474.
- Chong, M.N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., and Chow, C.W.K. (2009). Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology* 67, 355–363.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., and Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997–3027.
- Cras, J.J., Rowe-Taitt, C.A., Nivens, D.A., and Ligler, F.S. (1999). Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. *Biosensors and Bioelectronics* 14, 683–688.
- Delmarre, D., and Bied-Charreton, C. (2000). Grafting of cobalt porphyrins in sol-gel matrices: application to the detection of amines. *Sensors and Actuators B: Chemical* 62, 136–142.
- DeRosa, M.C., and Crutchley, R.J. (2002a). Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews* 233–234, 351–371.
- DeRosa, M.C., and Crutchley, R.J. (2002b). Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews* 233–234, 351–371.
- Diaz-Angulo, J., Porras, J., Mueses, M., Torres-Palma, R.A., Hernandez-Ramirez, A., and Machuca-Martinez, F. (2019). Coupling of heterogeneous photocatalysis and photosensitized oxidation for diclofenac degradation: role of the oxidant species. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 383, 112015.

Dong, S., Zhang, X., He, F., Dong, S., Zhou, D., and Wang, B. (2015). Visible-light photocatalytic degradation of methyl orange over spherical activated carbon-supported and Er³⁺:YAlO₃-doped TiO₂ in a fluidized bed. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* *90*, 880–887.

Dong, Y., Liu, Z., and Chen, L. (2012). Removal of Zn(II) from aqueous solution by natural halloysite nanotubes. *J Radioanal Nucl Chem* *292*, 435–443.

Escalada, J.P., Pajares, A., Gianotti, J., Massad, W.A., Bertolotti, S., Amat-Guerri, F., and García, N.A. (2006). Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles. *Chemosphere* *65*, 237–244.

Fresnadillo, D.G., and Lacombe, S. (2016). Chapter 6:Reference Photosensitizers for the Production of Singlet Oxygen. In *Singlet Oxygen*, pp. 105–143.

Fu, C.-C., Juang, R.-S., Huq, M.M., and Hsieh, C.-T. (2016). Enhanced adsorption and photodegradation of phenol in aqueous suspensions of titania/graphene oxide composite catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* *67*, 338–345.

Gao, W., Tian, J., Fang, Y., Liu, T., Zhang, X., Xu, X., and Zhang, X. (2020). Visible-light-driven photo-Fenton degradation of organic pollutants by a novel porphyrin-based porous organic polymer at neutral pH. *Chemosphere* *243*, 125334.

Gerdes, R., Wöhrle, D., Spiller, W., Schneider, G., Schnurpfeil, G., and Schulz-Ekloff, G. (1997). Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* *111*, 65–74.

Gmurek, M., Kubat, P., Mosinger, J., and Miller, J.S. (2011). Comparison of two photosensitizers Al(III) phthalocyanine chloride tetrasulfonic acid and meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin in the photooxidation of n-butylparaben. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* *223*, 50–56.

Gnanasundaram, N., Loganathan, M., and Perumal, K. (2014). Solid holdup in liquid solid circulating fluidized bed with viscous liquid medium. *Alexandria Engineering Journal* *53*, 959–968.

Godard, J., Brégier, F., Arnoux, P., Myrzakhmtov, B., Champavier, Y., Frochot, C., and Sol, Vincent. (2020). New phenalenone derivatives: synthesis and evaluation of their singlet oxygen quantum yield. *ACS Omega*. *In press*.

Gubbuk, I.H., Ozkan, S.C., and Yilmaz, A. (2013). Sorption of heavy metal ions by glass beads-immobilized calix[4]arenes derivative. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* *49*, 266–273.

Gunda, N.S.K., Singh, M., Norman, L., Kaur, K., and Mitra, S.K. (2014). Optimization and characterization of biomolecule immobilization on silicon substrates using (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and glutaraldehyde linker. *Applied Surface Science* *305*, 522–530.

Gutiérrez, I., Bertolotti, S.G., Biasutti, M. a., Soltermann, A.T., and García, N.A. (1997). Quinones and hydroxyquinones as generators and quenchers of singlet molecular oxygen. *Can. J. Chem.* *75*, 423–428.

Héquet, V., Le Cloirec, P., Gonzalez, C., and Meunier, B. (2000). Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes. *Chemosphere* *41*, 379–386.

- Herrmann, J.-M., Guillard, C., and Pichat, P. (1993). Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today* 17, 7–20.
- Ho, K.K.K., Chen, R., Willcox, M.D.P., Rice, S.A., Cole, N., Iskander, G., and Kumar, N. (2014). Quorum sensing inhibitory activities of surface immobilized antibacterial dihydropyrrones via click chemistry. *Biomaterials* 35, 2336–2345.
- Huo, P., Gao, X., Lu, Z., Liu, X., Luo, Y., Xing, W., Li, J., and Yan, Y. (2014). Photocatalytic degradation of antibiotics in water using metal ion@TiO₂/HNTs under visible light. *Desalination and Water Treatment* 52, 6985–6995.
- Hurst, J.R., McDonald, J.D., and Schuster, G.B. (2002). Lifetime of singlet oxygen in solution directly determined by laser spectroscopy (American Chemical Society).
- Ion, R.-M. (2017). Porphyrins and Phthalocyanines: Photosensitizers and Photocatalysts.
- Jamesian, M.A., Seron, N., and Hoffman, M.Z. (1981). *Coordination chemistry Review*.
- Jeong, E.-Y., Ansari, M.B., Mo, Y.-H., and Park, S.-E. (2011). Removal of Cu(II) from water by tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials* 185, 1311–1317.
- Jiang, Z., Demir, B., Broughton, R.M., Ren, X., Huang, T.S., and Worley, S.D. (2016). Antimicrobial silica and sand particles functionalized with an *N*-halamine acrylamidesiloxane copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 133, n/a-n/a.
- Jo, W.-K., and Tayade, R.J. (2014). New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 2073–2084.
- Joussein, E. (2016). Chapter 2 - Geology and Mineralogy of Nanosized Tubular Halloysite. In *Developments in Clay Science*, P. Yuan, A. Thill, and F. Bergaya, eds. (Elsevier), pp. 12–48.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., and Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals — a review. *Clay Minerals* 40, 383–426.
- Kim, W., Park, J., Jo, H.J., Kim, H.-J., and Choi, W. (2008). Visible Light Photocatalysts Based on Homogeneous and Heterogenized Tin Porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 491–499.
- Konstas, Kosma, Konstantinou, and Albanis (2019). Photocatalytic Treatment of Pharmaceuticals in Real Hospital Wastewaters for Effluent Quality Amelioration. *Water* 11, 2165.
- Lee, H., Kannan, P., Al Shoaibi, A., and Srinivasakannan, C. (2019). Phenol degradation catalyzed by metal oxide supported porous carbon matrix under UV irradiation. *Journal of Water Process Engineering* 31, 100869.
- Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P. (1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications* (New York).
- Li, X., Zheng, B.-D., Peng, X.-H., Li, S.-Z., Ying, J.-W., Zhao, Y., Huang, J.-D., and Yoon, J. (2017a). Phthalocyanines as medicinal photosensitizers: Developments in the last five years. *Coordination Chemistry Reviews*.

Li, X., Zheng, B.-D., Peng, X.-H., Li, S.-Z., Ying, J.-W., Zhao, Y., Huang, J.-D., and Yoon, J. (2017b). Phthalocyanines as medicinal photosensitizers: Developments in the last five years. *Coordination Chemistry Reviews*.

Lim, T.-H., and Kim, S.-D. (2002). Photocatalytic degradation of trichloroethylene over TiO₂/SiO₂ in an annulus fluidized bed reactor. *Korean J. Chem. Eng.* *19*, 1072–1077.

Lorente, C., Arzoumanian, E., Castaño, C., Oliveros, E., and Thomas, A.H. (2014). A non-singlet oxygen mediated reaction photoinduced by phenalenone, a universal reference for singlet oxygen sensitization. *RSC Adv.* *4*, 10718–10727.

Lowe, A.B. (2014). Thiol–ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update. *Polym. Chem.* *5*, 4820–4870.

Machado, G.S., de Freitas Castro, K.A.D., Wypych, F., and Nakagaki, S. (2008). Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* *283*, 99–107.

Machado, G.S., Ucoski, G.M., Lima, O.J. de, Ciuffi, K.J., Wypych, F., and Nakagaki, S. (2013). Cationic and anionic metalloporphyrins simultaneously immobilized onto raw halloysite nanoscrolls catalyze oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General* *460–461*, 124–131.

Manassero, A., Satuf, M.L., and Alfano, O.M. (2017). Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO₂: Comparative efficiency evaluation. *Chemical Engineering Journal* *326*, 29–36.

Marcelino, R.B.P., and Amorim, C.C. (2019). Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption—a review. *Environ Sci Pollut Res* *26*, 4155–4170.

Marets, N. (2015). *Tectonique Moléculaire : Assemblages supramoléculaires fonctionnels à base de porphyrines*. Trarbourg.

Margni, M., Rossier, D., Crettaz, P., and Jolliet, O. (2002). Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems. *Agriculture, Ecosystems & Environment* *93*, 379–392.

Martinez-Haya, R., Miranda, M.A., and Marin, M.L. (2018). Type I vs Type II photodegradation of pollutants. *Catalysis Today* *313*, 161–166.

Mazierski, P., Bajorowicz, B., Grabowska, E., and Zaleska-Medynska, A. (2016). Photoreactor Design Aspects and Modeling of Light. In *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*, J.C. Colmenares, and Y.-J. Xu, eds. (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg), pp. 211–248.

McDonald, A.R., Franssen, N., van Klink, G.P.M., and van Koten, G. (2009). ‘Click’ silica immobilisation of metallo-porphyrin complexes and their application in epoxidation catalysis. *Journal of Organometallic Chemistry* *694*, 2153–2162.

McGarvey, D.J., Szekeres, P.G., and Wilkinson, F. (1992). The efficiency of singlet oxygen generation by substituted naphthalenes in benzene. Evidence for the participation of charge-transfer interactions. *Chemical Physics Letters* *199*, 314–319.

Mills, A., and Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* *108*, 1–35.

Mnasri-Ghnnimi, S., and Frini-Srasra, N. (2019). Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Applied Clay Science* 179.

Moan, J., and Berg, K. (1991). The Photodegradation of Porphyrins in Cells Can Be Used to Estimate the Lifetime of Singlet Oxygen. *Photochemistry and Photobiology* 53, 549–553.

Molinari, R., Grande, C., Drioli, E., Palmisano, L., and Schiavello, M. (2001). Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today* 67, 273–279.

Monadjemi, S., Halle, A. ter, and Richard, C. (2012). Reactivity of cycloxydim toward singlet oxygen in solution and on wax film. *Chemosphere* 89, 269–273.

Monteil, H., Pechaud, Y., Oturan, N., Trelu, C., and Oturan, M.A. (2021). Pilot scale continuous reactor for water treatment by electrochemical advanced oxidation processes: Development of a new hydrodynamic/reactive combined model. *Chemical Engineering Journal* 404, 127048.

Mota, H.P., Quadrado, R.F.N., Iglesias, B.A., and Fajardo, A.R. (2020). Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants mediated by Zn(II)-porphyrin/poly(acrylic acid) hybrid microparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 277, 119208.

Mungmart, M., Kijirichareonchai, U., Tonanon, N., Prechanont, S., Panpranot, J., Yamamoto, T., Eiadua, A., Sano, N., Tanthapanichakoon, W., and Charinpanitkul, T. (2011). Metal catalysts impregnated on porous media for aqueous phenol decomposition within three-phase fluidized-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials* 185, 606–612.

Nadeem, S., Mutalib, I.A., and Shahrin, M.S. (2016). Synthesis of Metalloporphyrin Encapsulated Zeolite A for Photocatalytic Orange II Degradation. *Procedia Engineering* 148, 1282–1288.

Naraginti, S., Stephen, F.B., Radhakrishnan, A., and Sivakumar, A. (2015). Zirconium and silver co-doped TiO₂ nanoparticles as visible light catalyst for reduction of 4-nitrophenol, degradation of methyl orange and methylene blue. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135, 814–819.

Navarro, S., Fenoll, J., Vela, N., Ruiz, E., and Navarro, G. (2009). Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1303–1310.

Neumann, S., Biewend, M., Rana, S., and Binder, W.H. (2020). The CuAAC: Principles, Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, and Novel Developments and Applications. *Macromolecular Rapid Communications* 41, 1900359.

Neves, C.M.B., Filipe, O.M.S., Mota, N., Santos, S.A.O., Silvestre, A.J.D., Santos, E.B.H., Neves, M.G.P.M.S., and Simões, M.M.Q. (2019). Photodegradation of metoprolol using a porphyrin as photosensitizer under homogeneous and heterogeneous conditions. *Journal of Hazardous Materials* 370, 13–23.

Nguyen, A.T., Hsieh, C.-T., and Juang, R.-S. (2016). Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H₂O₂ and TiO₂ suspensions under UV irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 62, 68–75.

Ning, N., Yin, Q., Luo, F., Zhang, Q., Du, R., and Fu, Q. (2007). Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. *Polymer* 48, 7374–7384.

Nowakowska, M., and Szczubiałka, K. (2017). Photoactive polymeric and hybrid systems for photocatalytic degradation of water pollutants. *Polymer Degradation and Stability* *145*, 120–141.

Ongarora, B.G. (2012). Syntheses and characterization of water-soluble phthalocyanines for diagnosis and treatment of cancer.

Ozoemena, K., Kuznetsova, N., and Nyokong, T. (2001a). Photosensitized transformation of 4-chlorophenol in the presence of aggregated and non-aggregated metallophthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* *139*, 217–224.

Ozoemena, K., Kuznetsova, N., and Nyokong, T. (2001b). Comparative photosensitized transformation of polychlorophenols with different sulphonated metallophthalocyanine complexes in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* *176*, 29–40.

Panagiotaras, D., Bekiari, V., Stathatos, E., Papoulis, D., Panagopoulos, G., Kalarakis, A.N., Iliopoulos, I., Kourkouta, E., and Mavrokota, P. (2018). Use of halloysite–tio₂ nanocomposites for the decomposition of tebuconazole fungicide in water. *Desalination and Water Treatment* *127*, 132–139.

Papoulis, D. (2019). Halloysite based nanocomposites and photocatalysis: A Review. *Applied Clay Science* *168*, 164–174.

Pasbakhsh, P., Churchman, G.J., and Keeling, J.L. (2013). Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science* *74*, 47–57.

Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., et al. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* *125*, 331–349.

Pepe, E., Abbas, O., Rebufa, C., Simon, M., Lacombe, S., and Julliard, M. (2005a). Supported photosensitizers for the visible light activation of phenols towards oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* *170*, 143–149.

Pepe, E., Abbas, O., Rebufa, C., Simon, M., Lacombe, S., and Julliard, M. (2005b). Supported photosensitizers for the visible light activation of phenols towards oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* *170*, 143–149.

Reddy, P.V.L., and Kim, K.-H. (2015). A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials* *285*, 325–335.

Redmond, R.W., and Gamlin, J.N. (1999). Photochemistry and photobiology (Wellman laboratories of photomedicine, Department of dermatology, Harvard Medical School).

Reinhard Schmidt, Charles Tanielian, Ralf Dunsbach and Christian Womb (1994). Phenalenone a universal reference compound for the determination of the quantum yield of singlet oxygen O₂ (¹Δ_g) sensitization. *Journal of Photochemistry and Photobiology* *11*–17.

Rezaei, R., and Mohseni, M. (2017). Impact of natural organic matter on the degradation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal* *310, Part 2*, 457–463.

Rodríguez Couto, S., Domínguez, A., and Sanromán, A. (2002). Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor. *Chemosphere* 46, 83–86.

Roy, K., and Popelier, P.L.A. (2009). Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pKa) of phenols in different solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry* 22, 186–196.

Russo, D., Cochran, K.H., Westerman, D., Li Puma, G., Marotta, R., Andreozzi, R., and Richardson, S.D. (2020). Ultrafast photodegradation of isoxazole and isothiazolinones by UV254 and UV254/H₂O₂ photolysis in a microcapillary reactor. *Water Research* 169, 115203.

Sabbagh, N., Akbari, A., Aرسالani, N., Eftekhari-Sis, B., and Hamishekar, H. (2017). Halloysite-based hybrid bionanocomposite hydrogels as potential drug delivery systems. *Applied Clay Science* 148, 48–55.

Sanchez, M., Hadasch, A., Rabion, A., and Meunier, B. (1999). Oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron phthalocyanines covalently bound to silica. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IIC - Chemistry* 2, 241–250.

Sandoval-Altamirano, C., De la Fuente, J.R., Berrios, E., Sanchez, S.A., Pizarro, N., Morales, J., and Gunther, G. (2018). Photophysical characterization of hydroxy and ethoxy phenalenone derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 353, 349–357.

Saran, S., Kamalraj, G., Arunkumar, P., and Devipriya, S.P. (2016). Pilot scale thin film plate reactors for the photocatalytic treatment of sugar refinery wastewater. *Environ Sci Pollut Res* 23, 17730–17741.

Sarkar, S., Bhattacharjee, C., and Sarkar, S. (2017). Studies on the performance of annular photo reactor (APR) for pharmaceutical wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering* 19, 26–34.

Schlecht, C.A., and Maurer, J.A. (2011). Functionalization of glass substrates: mechanistic insights into the surface reaction of trialkoxysilanes. *RSC Advances* 1, 1446.

Shet, A., and Vidya, S.K. (2016). Solar light mediated photocatalytic degradation of phenol using Ag core – TiO₂ shell (Ag@TiO₂) nanoparticles in batch and fluidized bed reactor. *Solar Energy* 127, 67–78.

Shichi, T., and Takagi, K. (2000). Clay minerals as photochemical reaction fields. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 113–130.

Sivagami, K., Krishna, R.R., and Swaminathan, T. (2014). Photo catalytic degradation of pesticides in immobilized bead photo reactor under solar irradiation. *Solar Energy* 103, 488–493.

Song, Y., Yuan, P., Du, P., Deng, L., Wei, Y., Liu, D., Zhong, X., and Zhou, J. (2020). A novel halloysite–CeOx nanohybrid for efficient arsenic removal. *Applied Clay Science* 186, 105450.

Stamatis, N., Hela, D., and Konstantinou, I. (2010). Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* 175, 829–835.

Stamatis, N., Antonopoulou, M., and Konstantinou, I. (2015). Photocatalytic degradation kinetics and mechanisms of fungicide tebuconazole in aqueous TiO₂ suspensions. *Catalysis Today* 252, 93–99.

Stepanov, S., and Panfilova, O. (2019). Removal of Heavy Metal Ions with Clay-Based Sorbent. p.

Szczepanik, B., and Słomkiewicz, P. (2016). Photodegradation of aniline in water in the presence of chemically activated halloysite. *Applied Clay Science* 124–125, 31–38.

Szczepanik, B., Słomkiewicz, P., Garnuszek, M., and Czech, K. (2014). Adsorption of chloroanilines from aqueous solutions on the modified halloysite. *Applied Clay Science* 101, 260–264.

Thandu, M., Comuzzi, C., and Goi, D. (2015). Phototreatment of Water by Organic Photosensitizers and Comparison with Inorganic Semiconductors.

Ucoski, G.M., Castro, K.A.D. de F., Ciuffi, K.J., Ricci, G.P., Marques, J.A., Nunes, F.S., and Nakagaki, S. (2011). Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol–gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates. *Applied Catalysis A: General* 404, 120–128.

Ucoski, G.M., Machado, G.S., Silva, G. de F., Nunes, F.S., Wypych, F., and Nakagaki, S. (2015). Heterogeneous oxidation of the dye Brilliant Green with H₂O₂ catalyzed by supported manganese porphyrins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 408, 123–131.

Vaiano, V., Sacco, O., Pisano, D., Sannino, D., and Ciambelli, P. (2015). From the design to the development of a continuous fixed bed photoreactor for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. *Chemical Engineering Science* 137, 152–160.

Van Lier, J.E., and Spikes, J.D. (1989). The chemistry, photophysics and photosensitizing properties of phthalocyanines. *Ciba Found. Symp.*

Vázquez, G., González-Álvarez, J., García, A.I., Freire, M.S., and Antorrena, G. (2007). Adsorption of phenol on formaldehyde-pretreated *Pinus pinaster* bark: Equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology* 98, 1535–1540.

Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., and d'Ischia, M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research* 38, 414–422.

wardle (2009). *Principles and Applications of Photochemistry* (wiley).

Wetchakun, K., Wetchakun, N., and Sakulsermsuk, S. (2019). An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 71, 19–49.

Wu, D., Li, J., Guan, J., Liu, C., Zhao, X., Zhu, Z., Ma, C., Huo, P., Li, C., and Yan, Y. (2018). Improved photoelectric performance via fabricated heterojunction g-C₃N₄/TiO₂/HNTs loaded photocatalysts for photodegradation of ciprofloxacin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 64, 206–218.

Xing, W., Ni, L., Liu, X., Luo, Y., Lu, Z., Yan, Y., and Huo, P. (2015). Effect of metal ion (Zn²⁺, Bi³⁺, Cr³⁺, and Ni²⁺)-doped CdS/halloysite nanotubes (HNTs) photocatalyst for the degradation of tetracycline under visible light. *Desalination and Water Treatment* 53, 794–805.

XING, W.-N., NI, L., YAN, X.-S., LIU, X.-L., LUO, Y.-Y., LU, Z.-Y., YAN, Y.-S., and HUO, P.-W. (2014). Preparation of C@CdS/Halloysite Nanotube Composite Photocatalyst Using One-Step Pyrolytic Method and Its Photodegradation Properties.

Xiong, Z., Xu, Y., Zhu, L., and Zhao, J. (2005a). Photosensitized oxidation of substituted phenols on aluminum phthalocyanine-intercalated organoclay. *Environmental Science and Technology* 39, 651–657.

Xiong, Z., Xu, Y., Zhu, L., and Zhao, J. (2005b). Photosensitized Oxidation of Substituted Phenols on Aluminum Phthalocyanine-Intercalated Organoclay. *Environmental Science & Technology* 39, 651–657.

Yadav, V.B., Gadi, R., and Kalra, S. (2019). Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *Journal of Environmental Management* 232, 803–817.

Yamamoto, Y., Imai, N., Mashima, R., Konaka, R., Inoue, M., and Dunlap, W.C. (2000). [3] Singlet oxygen from irradiated titanium dioxide and zinc oxide. In *Methods in Enzymology*, (Academic Press), pp. 29–37.

Ye, Y., Bruning, H., Yntema, D., Mayer, M., and Rijnaarts, H. (2017a). Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer. *Chemical Engineering Journal* 316, 872–881.

Ye, Y., Luo, Y., Bruning, H., Yntema, D., and Rijnaarts, H.H.M. (2017b). Operational parameters affecting MB/Red-light photosensitized degradation of pharmaceuticals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 348, 96–101.

Ye, Y., Bruning, H., Yntema, D., Mayer, M., and Rijnaarts, H. (2017c). Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer. *Chemical Engineering Journal* 316, 872–881.

Yoo, H.-Y., Yan, S., Ra, J.W., Jeon, D., Goh, B., Kim, T.-Y., Mackeyev, Y., Ahn, Y.-Y., Kim, H.-J., Wilson, L.J., et al. (2016). Tin porphyrin immobilization significantly enhances visible-light-photosensitized degradation of Microcystins: Mechanistic implications. *Applied Catalysis B: Environmental* 199, 33–44.

Yu, W., Xu, H., Tan, D., Fang, Y., Roden, E.E., and Wan, Q. (2020). Adsorption of iodate on nanosized tubular halloysite. *Applied Clay Science* 184, 105407.

Zekri, M. el M., and Colbeau-Justin, C. (2013). A mathematical model to describe the photocatalytic reality: What is the probability that a photon does its job? *Chemical Engineering Journal* 225, 547–557.

Zhang, Y., Li, Y., and Zhang, Y. (2020). Preparation and intercalation structure model of halloysite-stearic acid intercalation compound. *Applied Clay Science* 187, 105451.

Zulfakar, M., Hairul, N.A.H., Akmal, H.M.R., and Rahman, M.A. (2011). Photocatalytic degradation of phenol in a fluidized bed reactor utilizing immobilized TiO₂ photocatalyst: Characterization and process studies. *Journal of Applied Sciences* 11, 2320–2326.

Résumé

L'objectif de ce travail est de développer un procédé de photodégradation de contaminants organiques de l'eau par l'intermédiaire la phénalénone (PN). Une mise en œuvre du photosensibilisateur a été recherchée pour une réaction optimale et une séparation aisée de l'effluent traité. L'utilisation de la PN dans un contexte de traitement de l'eau, a été validé dans un premier temps, en phase homogène pour la photodégradation de deux molécules modèles en solution aqueuse, le phénol, et un fongicide, le tébuconazole (TEB). Cette étude a été menée dans un réacteur annulaire de 0,4 L avec une irradiation dans l'UV ou le visible dont l'émission couvre en partie le spectre d'absorbance de la PN.

La PN a été associée à deux supports inorganiques, une halloysite naturelle par voie d'adsorption pour la dégradation du phénol et un sable par greffage chimique pour la dégradation du TEB. L'étude des mécanismes de photodégradation du phénol en solution a révélé que le mécanisme principal était un mécanisme de type II à travers l'oxygène singulet avec la participation du mécanisme de type I via l'intervention de la PN.

Lors de la photodégradation du tébuconazole en utilisant la PN supportée, l'oxygène singulet est la principale espèce oxydative responsable de la photodégradation avec principalement un mécanisme de type II avec une très faible contribution du mécanisme de type I. Ce mécanisme est précédé d'une phase de sorption importante sur le support (50% de l'abattement initial). Le greffage de la PN sur le sable, élargissait sa bande d'absorbance dans la région du visible, améliorant ainsi sa performance dans cette région du spectre avec une constante cinétique du même ordre que celle obtenue sous irradiation UV ($1.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Une étude à l'échelle du laboratoire a permis de valider l'utilisation d'une irradiation par des LEDs bleu (435nm à 465 nm).

Les cinétiques de photodégradation du TEB dans le réacteur à lit fluidisé (38,7 L) sont similaires à celles obtenues dans l'unité de laboratoire. Un modèle de réaction d'ordre 1 dans un réacteur parfaitement agité permet de décrire le fonctionnement du lit fluidisé malgré une perte d'efficacité peut être due à une perte de molécules photosensibilisatrices.

Mots-clés : Photodégradation, phénalénone, phénalénone supportée, polluants organiques.

Abstract

This work aims to develop a photodegradation process mediated by phenalenone (PN) for water organic pollutants. A photosensitizer implementation was sought for efficient contact and irradiation and easy separation of the treated effluent. The use of PN in a water treatment context was first validated in a homogeneous phase for the photodegradation of two model molecules in aqueous solution, phenol and a fungicide, tebuconazole (TEB). This study was carried out in a 0.4 L annular reactor with UV or visible irradiation whose emission corresponds to the absorbance spectrum of PN. PN was adsorbed on halloysite for phenol photodegradation and grafted on sand (PN-Sand) for TEB degradation. Type II mechanism mediated by singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) was the main pathway for phenol photodegradation in homogeneous conditions, with the participation of the type I mechanism via PN. Type II mechanism was also the main pathway in heterogeneous condition with PN-Sand for the TEB degradation with a low participation of type I mechanism. This mechanism is preceded by an important phase of sorption (50% of initial abatement). Grafting PN on sand extended the absorbance band of PN to the visible region of the spectrum, improving its performance under visible irradiation. The same order of the kinetic constant was obtained as that obtained under UV irradiation ($1.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). A lab scale study validated the use of blue LEDs irradiation (435nm to 465nm). The photodegradation kinetics of TEB in the fluidized bed reactor (38.7 L) was similar to that obtained in a lab scale reactor. A first-order reaction model in a perfectly stirred reactor allows the description of the fluidized bed unit operating despite a loss of efficiency that may be due to a loss of the photosensitizer.

Keywords : Photodegradation, phenalenone, grafted phenalenone, organic pollutants

