Alahiane et al.



Modélisation et optimisation de la photoélimination du rouge réactif 120 en milieu aqueux en présence de TiO₂ supporté (Experimental design for the optimization and modeling of the photoelimination of reactive red 120 from aqueous solution by supported TiO₂)

S. Alahiane, S. Qourzal, A. Sennaoui, M. El Ouardi, A. Assabbane*

Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, Maroc.

Received 31 May 2015, Revised 24 Dec 2015, Accepted 10 Jan 2016 **Corresponding author: E-mail: aassabbane@yahoo.fr ; Phone: +212 (0) 5 28 22 09 57*

Abstract

Experimental design was used to study the main effects and the interaction effects between operational parameters in the photoelimination of azo dye reactive red 120 (RR120). The important parameters which affect the removal efficiency of RR120 are the initial dye concentration, the amount of catalyst and the pH. The parameters have been respectively coded into x1, x2 and x3, and have been investigated between the two levels (– 2 and +2). The results show that the application of Response Surface Methodology (RSM) allows describing in a correct manner the influence of these three experimental parameters on the treatment efficacy. The optimal values of the parameters for the maximum performance were determined. The suggested second order model for the degradation efficiency was validated using different statistical approaches. The response surface 3D plots and the contour plots were used to locate the optimal point. The optimum conditions that were obtained for the photoelimination of the RR120 dye were as follows: the initial dye concentration: 20 mg/l, the amount of catalyst: 0.81 g and the pH of the solution: 5.

Keywords: Photoelimination; Reactive red 120; Response Surface Methodology; Optimization.

Résumé

La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée pour l'optimisation de la photoélimination du colorant rouge réactif 120 (RR120) par photocatalyse hétérogène en fonction des paramètres opératoires, afin d'étudier les effets principaux de différents paramètres et les effets des interactions possibles entre eux qui ne peuvent pas être révélées par les méthodes classiques. Les paramètres importants qui affectent l'efficacité de l'élimination du RR120 sont la concentration initiale du colorant, la quantité de catalyseur et le pH. Ces paramètres ont été codés respectivement en x_1 , x_2 et x_3 , et ont été étudiés entre deux niveaux -2 et +2. Les résultats montrent que l'application de la Méthode des Surfaces de Réponse (MSR) permet de décrire d'une manière correcte l'influence de ces trois paramètres expérimentaux sur l'efficacité du traitement. Les valeurs optimales des paramètres donnant un rendement maximal. Le modèle de second ordre obtenu, pour le taux de dégradation, a été validé en utilisant différentes approches statistiques. Ce modèle est significatif en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Les conditions optimales qui ont été obtenues pour la photoélimination du RR120 étaient les suivantes: concentration initiale du colorant: 20 mg/l, quantité de catalyseur : 0,81g et pH de la solution: 5.

Mots clés : Photoélimination, Rouge réactif 120, Méthode des Surfaces de Réponse, Optimisation.

1. Introduction

Les colorants azoïques sont des composés organiques estimés à une production d'environs 350 000 tonnes par an, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse utilisés dans le secteur du textile [1-3]. En

effet, ces colorants sont actuellement les plus répandues sur le plan d'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes. Les rejets d'eaux qui contiennent des colorants, tels que le RR120 qui fait l'objet de notre étude, dans l'écosystème implique des problèmes environnementaux comme la pollution esthétique et la perturbation de la vie aquatique. Ces composés (cancérigènes, toxiques et mutagènes) sont réfractaires aux procèdes de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [4-6].

La lutte contre la pollution des rejets textiles devient une nécessité pour réduire leurs effets néfastes sur notre environnement. La photocatalyse hétérogène est une technologie émergente appartenant à la classe des POA (Procédés d'Oxydation Avancée). L'oxydation, par photocatalyse hétérogène, de polluants organiques et inorganiques dans l'eau et dans l'air a été étudiée de manière intensive au cours de ces dernières années. L'irradiation de semi-conducteur TiO_2 dans l'eau induit la formation de radical hydroxyle OH°, entité chimique très réactive, capable de détruire les polluants organiques les plus récalcitrants [7]. De nombreuses recherches ont montré que la majorité des composés organiques sont complètement oxydés voir minéralisés en dioxyde de carbone, composées minérales et l'eau [8-10].

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont : la concentration en catalyseur, la concentration initiale du polluant, le pH, l'oxygène dissous, le débit et le flux lumineux.

La méthodologie des plans d'expériences est également une stratégie expérimentale efficace pour déterminer les conditions optimales. Cette méthode est un ensemble de techniques statistiques et mathématiques utilisées pour le développement, l'amélioration et l'optimisation de certains processus dans lequel, une réponse d'intérêt est affectée par plusieurs variables de processus et l'objectif est d'optimiser cette réponse. En effet, la Méthode des Surfaces de Réponse (MSR) a été appliquée aux POA. Les résultats sont satisfaisants dans les études qui impliquent l'application de plan central composite dans la dégradation photocatalytique de composés organiques [11-15].

Le but de cette étude est la détermination des conditions expérimentales optimales pour la dégradation de RR120 par photocatalyse hétérogène en utilisant comme méthode MSR, et d'examiner à la fois les effets individuels et combinés entre les variables indépendantes, la concentration initiale du colorant, la quantité de catalyseur et le pH.

2. Matériels et Méthodes

2.1. Réactifs

Le colorant étudié est le rouge réactif 120 (RR120) à caractère anionique a été fourni par la société Sigma-Aldrich. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.



Tableau 1 : Caractéristiques du colorant réactif étudié RR120.

Le catalyseur utilisé est le dioxyde de titane TiO₂ supporté sur papier (254 μ m d'épaisseur). C'est un produit commercialisé par la firme Ahlstrom (France). Il est de marque Millennium PC500 (anatase: > 99%, Surface spécifique 350 à 400 m²/g, taille des particules = 5-10 nm). La zéolite (2000 m²/g) a été utilisée pour augmenter la

surface spécifique et améliorer ainsi les propriétés d'adsorption du catalyseur. Ce support est testé par plusieurs équipes de recherche et semble donner de bons résultats [16-18].

2.2. Photoréacteur

Les études expérimentales sont effectuées dans un réacteur batch photochimique cylindrique (Figure 1), d'une capacité de 500 ml dont les dimensions sont de 8 cm de diamètre et 12 cm de hauteur, et avec des ouvertures destinées pour faire des prélèvements ou qui servent à l'introduction de l'oxygène (débit = 240 ml/min). La jaquette thermostatée a un diamètre de 5 cm, comporte une lampe à UV en position axiale, et permet la circulation de l'eau. Le réacteur photocatalytique a été recouvert à l'intérieur par le catalyseur et il a été exposé à une source lumineuse (lampe HPK 125 W Philips).

2.3. Procédure et analyse

Dans le photoréacteur recouvert à l'intérieur par le catalyseur TiO_2 supporté sur papier (11 cm x 25 cm), on introduit un demi-litre d'une solution de titre connu de RR120. Le mélange est maintenu sous une agitation magnétique permanente pendant une demi-heure (vitesse d'agitation = 100 tr/min), afin que l'équilibre d'adsorption de RR120 sur la surface du catalyseur s'établit. Ensuite, nous procédons à l'irradiation du mélange réactionnel.



Figure 1 : Schéma du photoréacteur utilisé.

Les prélèvements effectués de la solution exposée aux rayonnements UV ont été filtrés sur membrane Millipore de type 0,45 µm. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type JASCO V-630 UV/Visible afin de déterminer les concentrations en colorant.

Le taux de dégradation du colorant est ainsi déduit par l'expression suivante :

% Taux de dégradation = $(C_0 - C_r)$. 100/ C_0 (1)

où C_o : concentration initiale de RR120 (mg/l) et C_r : concentration résiduelle de RR120 en solution (mg/l).

2.4. Conception expérimentale

Pour trouver les conditions optimales de la photoélimination, les expériences ont été conçues par la méthodologie des plans d'expérience. Pour nos essais les trois variables indépendantes choisis, dans le cadre de cette étude sont : la concentration de RR120, la quantité de catalyseur et le pH du milieu réactionnel. Les gammes et les niveaux de ces paramètres sont représentés en valeurs codées et naturelles (xi, Xi) dans le Tableau 2, par conséquent, il faudrait 8 points cubiques, 6 points axiaux et 6 points centraux. Ce qui fait un total de 20 expériences nécessaires

J. Mater. Environ. Sci. 7 (2) (2016) 638-647 ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESCN

pour un modèle polynomial de second ordre. La matrice définissant les conditions des expériences à trois variables est présentée dans le Tableau 3.

Doromètros	Niveaux codés et naturels					
Farametres	-2	-1	0	1	2	
Concentration en RR120 (mg/l)	10	20	30	40	50	
Quantité de catalyseur (g)	0,27	0,45	0,63	0,81	1	
pH initial	3	5	7	9	11	

Tableau 2 : Niveaux codés et naturels des paramètres indépendants utilisés.

L'équation générale du modèle polynomial de second ordre pour la réponse Y (taux de dégradation) est sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i x_i + \sum_{i=1}^3 a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 a_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$
(2)

où Y est la réponse observée, a_0 , a_i , a_{ij} , a_{ii} représentent respectivement le terme constant, les coefficients des termes linéaires, des termes quadratiques et des termes représentant les interactions entre variables, et ε représente l'erreur résiduelle.

Ce modèle polynômial complet de second ordre est obtenu par la technique de régression multiple pour trois facteurs. La plupart du temps, la méthode de régression est basée sur le critère d'optimisation des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations les plus probables des coefficients que l'on note: â.

Le résultat de ce calcul est :

$$\hat{\mathbf{a}} = (\mathbf{X}^{\mathsf{t}}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^{\mathsf{t}}\mathbf{Y}$$
(3)

où X est la matrice d'expérience, X^t la transposée de X et $(X^tX)^{-1}$ est l'inverse de la matrice (X^tX) . Les valeurs des variables codées sont définies de la manière suivante :

$$\boldsymbol{x}_{i} = \frac{\mathbf{X}_{i} - \mathbf{X}_{i0}}{\mathbf{X}_{i}} \tag{4}$$

où *x*i est la valeur codée de la variable indépendante i, X_i la valeur naturelle de la variable indépendante i et X_{io} la valeur naturelle du i^{ème} variable indépendante au point central.

Le logiciel d'analyse statistique et graphique adopté dans cette étude pour interpréter les résultats de la conception expérimentale est : Design-expert 9 version 9.0.4.1 by Stat-Ease Inc., USA. Ce logiciel a été utilisé pour l'analyse de régression des données obtenues et pour estimer le coefficient de l'équation de régression.

Dans le but de tester la validité du modèle, l'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour examiner la signification et l'adéquation du modèle. Ce dernier permet de tracer les surfaces de réponse, d'estimer l'influence et l'interaction simultanées des facteurs sur le rendement photocatalytique.

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats de la conception expérimentale

Les résultats des expériences du plan central composite sont représentés dans le Tableau 3 qui montre les combinaisons statistiques des variables indépendantes x_1 (concentration initiale en RR120), x_2 (quantité de catalyseur) et x_3 (pH initial de milieu réactionnel). L'équation générale du polynôme du second degré s'établit comme suit :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + a_{33} x_3^2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3$$
(5)

Les coefficients de l'équation polynomiale correspondant à chaque variable ont été développés par analyse de régression multiple.

$Y = 96,48 - 6,92x_1 + 0,36x_2 - 7,50x_3 - 1,72x_1^2 + 0,097x_2^2 - 9,92x_3^2 - 2,18x_1x_2 - 4,86x_1x_3 + 2,19x_2x_3$

Tableau 3 : Résultats expérimentaux du plan central composition	te de taux de dégradation de RR120
(après 120 min d'irradiation	.).

(6)

Nº Evn	Val	eurs coc	dées Valeurs naturelles		Taux de dégrad	5 / 1 1			
IN Exp.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Y Expérimentale	Y Calculé	Résidus
1	0	0	-2	30	7	3	66,7209	71,79	-5,07
2	0	2	0	30	11	7	98,6840	97,59	1,10
3	1	-1	1	40	5	9	63,9123	65,27	-1,36
4	-1	-1	1	20	5	9	88,3457	84,47	3,88
5	-1	1	1	20	9	9	92,7948	93,94	-1,15
6	2	0	0	50	7	7	77,0566	75,75	1,31
7	1	1	1	40	9	9	64,2429	66,02	-1,78
8	0	0	2	30	7	11	43,6056	41,78	1,83
9	-1	1	-1	20	9	5	99,4484	94,84	4,61
10	1	-1	-1	40	5	5	98,7785	94,38	4,39
11	0	0	0	30	7	7	93,8590	96,48	-2,62
12	0	0	0	30	7	7	95,5983	96,48	-0,88
13	-2	0	0	10	7	7	98,8651	103,42	-4,56
14	0	0	0	30	7	7	96,5903	96,48	0,11
15	0	0	0	30	7	7	96,1458	96,48	-0,33
16	1	1	-1	40	9	5	85,7286	86,36	-0,63
17	0	0	0	30	7	7	96,8621	96,48	0,39
18	0	0	0	30	7	7	96,5568	96,48	0,08
19	-1	-1	-1	20	5	5	99,1650	94,14	5,02
20	0	-2	0	30	3	7	91,7936	96,14	-4,35

3.1.1. Evaluation de la qualité du modèle

3.1.1.1. Analyse des résidus

Les valeurs réelles de la réponse Y_{exp} sont comparées aux valeurs calculées Y_{cal} par le modèle et leur différence est appelée résidu. Ces résidus permettent de vérifier la qualité du modèle. Ils sont présentés sur la Figure 2.

Les corrélations entre les réponses théoriques et expérimentales que nous avons obtenues sont satisfaisantes. Le coefficient de détermination ($R^2 = 0.9645$) est proche de l'unité (testes statistiques).

Les différences entre les réponses expérimentales et calculées (résidus) ne dépassent pas 5 %, ce qui est de l'ordre de grandeur de la variabilité des résultats expérimentaux due à la manipulation. Ces résidus sont équitablement répartis dans l'espace. Le modèle a été accepté. De plus, ceci illustre que ce modèle polynomiale du second degré

décrit bien le phénomène étudié et montre un bon ajustement des résultats expérimentaux. Dans la Figure 3, on donne le tracé de la réponse expérimentale en fonction de celle calculée.



Figure 2 : Diagramme des résidus de la réponse.



Figure 3 : Comparaison des valeurs calculées et expérimentales de taux de dégradation du colorant RR120.

Les résultats de l'analyse de la variance de la dégradation photocatalytique du RR120 sont donnés dans le Tableau 4.

Source	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F-value	p-value Prob > F	Signification
Model	9	500	30,19	< 0,0001	Signifiant
A- Concentration du colorant	1	766,02	45,85	< 0,0001	***

Tableau 4 : Analyse de la variance de la dégradation photocatalytique du RR120.

B-Quantité. de catalyseur	1	2,10	0,13	0,7304	NS
C-pH	1	900,83	53,91	< 0,0001	***
AB	1	38,07	2,28	0,1621	NS
AC	1	188,95	11,31	0,0072	**
BC	1	38,48	2,30	0,1601	NS
A^2	1	74,64	4,47	0,0607	NS
B^2	1	0,23	0,014	0,9081	NS
C^2	1	2475,40	148,15	< 0,0001	***

*** : significatif à 0,01 %, ** : significatif à 1 % et NS : non significatif

Il semble d'après ces résultats que :

Un F-valeur de modèle de 30,19 implique que le modèle est significatif. Il ya seulement une chance de 0,01% qu'un F-valeur cette grande pourrait se produire en raison du bruit.

Les valeurs de "Prob> F" moins de 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas les termes significatifs sont : A, C, AC, C². Par contre, les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent les termes du modèle ne sont pas significatifs.

"Adéq précision" mesure le rapport signal sur bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Notre rapport est égale à 21,327 ce qui indique que le signal est adéquat. Ce modèle peut être utilisé pour naviguer dans l'espace de conception.

3.1.2. Estimation des effets quantitatifs des facteurs

L'équation 6 estime les effets individuels, quadratiques et interactions des différents facteurs. Le signe positif en face des termes indique un effet synergique par contre, tout signe négatif indique un effet antagoniste. D'après cette équation, le taux de dégradation a eu des effets linéaires et quadratiques pour les trois variables de processus (x_1, x_2, x_3) . Les effets linéaires sont la concentration de RR120 (x_1) , la quantité de catalyseur (x_2) , le pH (x_3) , et les effets de second ordre sont les carrés de la variable $(x_1^2, x_2^2, x_3^2 \text{ et } x_4^2)$. En outre, les interactions des effets de (x_1x_2, x_1x_3, x_1x_4) ont été observées dans le modèle. Les coordonnées de minima locaux en termes de variables réelles peuvent être déterminées en différenciant l'équation 3 (Eq.3) pour la concentration (Eq.7), la quantité de catalyseur (Eq.8), et le pH (Eq. 9).

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial x_1}\right]_{x_2 x_2} = \mathbf{0} \tag{7}$$

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right]_{X_1 X_3} = \mathbf{0} \tag{8}$$

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial X_3}\right]_{X_1X_2} = \mathbf{0} \tag{9}$$

Les équations montrent que, la concentration initiale en colorant RR120 et le pH sont les facteurs les plus influents de la dégradation photocatalytique.

3.1.3. Surface de réponse 3D et graphes de contours

La surface de réponse 3D est une représentation graphique en trois dimensionnels a été utilisée pour déterminer l'effet individuel et cumulatif de l'interaction mutuelle entre les variables. La surface de réponse analyse la nature géométrique de la surface, les maxima et les minima de la réponse. Le tracé de contour par ce modèle est une technique graphique pour représenter une surface de réponse polynomiale de trois dimensionnels en traçant z-tranches sur un format à deux dimensions. Des lignes sont tracées pour relier les coordonnées (x, y) où se produit cette z-valeur [13].

L'étude des graphes de contours fournit une méthode simple d'optimisation du taux de traitement et d'identification des interactions entre les variables (Figures 4-6). Chaque courbe représente, dans notre cas, les combinaisons entre deux variables quand la troisième variable est maintenue à un niveau constant. Ces niveaux constants sont les niveaux centraux de chacune des variables.



Figure 4 : Surface de réponse et contour plot en fonction de la concentration initiale de RR120 et la quantité du catalyseur.

Pour l'interaction entre le TiO₂ et le RR120, la surface de réponse de la Figure 4 montre que le taux de dégradation augmente progressivement avec la diminution de la valeur de la concentration initiale de 50 à 10 mg/l. La valeur maximale de la dégradation photocatalytique déterminée à une concentration initiale égale à 10 mg/l et 0,36 g en quantité de catalyseur. La diminution de taux de dégradation avec l'augmentation de la concentration est probablement liée au pouvoir d'absorption des rayonnement UV par des molécules de colorant en solution à des concentration très élevée, ce qui peut réduire la quantité de la lumière arrivée sur la surface de catalyseur d'où la diminution au niveau de la production de paires h^+/e^- [11].

La Figure 5 montre qu'il existe une forte interaction entre la concentration de RR120 et le pH. En effet, la surface de réponse indique que le taux de dégradation du RR120 diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale de RR120 de 10 mg/l à 50 mg/l. Cette diminution de taux de dégradation est due à l'augmentation de nombre de molécules du colorant qui devient très important, tandis que les sites actifs du catalyseur restent constants. Ainsi, le taux de dégradation photocatalytique diminue en raison de la diminution du rapport OH°/colorant. D'autre part, la pénétration de la lumière diminue avec l'augmentation de concentration des polluants, ce qui conduit à la création de sites moins actifs [19]. La valeur maximale de taux de dégradation déterminée était de 100% à une concentration initiale de 10 mg/l en RR120 et 5 en valeur de pH initial.



Figure 5 : Surface de réponse et contour plot en fonction de la concentration initiale de RR120 et le pH.

J. Mater. Environ. Sci. 7 (2) (2016) 638-647 ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESCN



Figure 6 : Surface de réponse et contour plot en fonction de la quantité en catalyseur et le pH.

La Figure 6 représente l'effet du pH et la quantité de catalyseur sur l'élimination photocatalytique du colorant RR120. La surface de réponse montre que le taux de dégradation augmente avec la diminution du pH (allant de pH 11à 3). La valeur maximale du taux de dégradation (99,4 %) est obtenue à un pH au voisinage de 5 pour une quantité en catalyseur de 0,27 g.

Ceci peut être attribué aux interactions électrostatiques entre les anions de surface du catalyseur et colorants positives conduisant à une forte adsorption de celui-ci sur le support d'oxyde métallique. En outre, les trous positifs sont considérés comme les principales espèces d'oxydation à faible pH qui réagissent avec les ions hydroxydes pour former des radicaux hydroxyles, ainsi l'efficacité du procédé est améliorée. Pour le milieu basique, une répulsion coulombienne entre la surface chargée négativement du catalyseur et les anions d'hydroxydes diminue l'élimination photocatalytique du colorant.

On peut conclure que l'interaction entre la concentration initiale et le pH est l'interaction la plus importante. Cependant, l'interaction entre le pH et la quantité du catalyseur d'une part, et la concentration initiale et la quantité du catalyseur d'autre part sont les interactions les moins influentes sur la dégradation photocatalytique de RR120. Le taux de dégradation maximal est obtenu dans les conditions suivantes: concentration initiale, 20 mg/l; pH, 5 et quantité de catalyseur 0,81g.

Conclusion

Cette étude a montré que la méthodologie des plans d'expérience permet de développer un modèle empirique qui permet de comprendre et de décrire d'une façon satisfaisante l'activité de dégradation photocatalytique du colorant en tout point du domaine expérimental. L'influence de la concentration initiale du colorant, la quantité de catalyseur TiO_2 et le pH du milieu réactionnel a été réalisée sur la dégradation photocatalytique du RR120. Les résultats montrent que l'optimisation et la modélisation de la dégradation en utilisant la méthode analytique MSR et le plan central composite permettent de décrire et de modéliser d'une manière correcte l'influence de ces trois paramètres expérimentaux sur l'efficacité du traitement. L'analyse statistique a montré que l'interaction entre la concentration initiale et le pH est l'interaction la plus influente. Les valeurs optimales des paramètres donnant un taux de dégradation maximale sont : quantité du colorant (20 mg/l), quantité du catalyseur (0,81 g) et pH de la solution (pH = 5). Cette étude montre que le modèle utilisé est hautement significatif et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

Références

- 1. Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., J. Hazard. Mater. 92 (2002) 263.
- 2. Merouani, D.R., Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 2011.
- 3. Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Ait-Ichou, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 1054.
- 4. Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A., J. Photochem. Photobiol., A 140 (2001) 87.
- 5. Rauf, M.A., Marzouki, N., Kbahti, K. B., J. Hazard. Mater. 159 (2008) 602.

- 6. Dogan, M., Alkan, M., J. Colloid Interface Sci. 267 (2003) 32.
- 7. Vieira Ferreira, L.F., Moreira, J.C., Molecules 16 (2011) 10370.
- 8. Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., C. R. Chim. 10 (2007) 1187.
- 9. Lhomme, L., Brosillon, S., Wolbert, D., *Chemosphere* 70 (2008) 381.
- 10. Alinsafi, A., Evenou, F., Abdulkarim, E.M., Pons, M.N., Zahraa, O., Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nejmeddine, A., *Dyes Pigments* 74 (2007) 439.
- 11. Abaamrane, A., Qourzal, S., Barka, N., Mançour Billah, S., Assabbane, A, Ait-Ichou, Y, *Orient. J. Chem.* 28 (2012)1091.
- 12. Zhang, J, Fu, D, Xu, Y, Liu, C, J. Environ. Sci. 22 (2010) 1281.
- 13. Abaamrane, A., Qourzal, S., El Ouardi, M., Alahiane, S., Belmouden, M., Bari, H., Barka, N., Mançour Billah, S., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 249.
- 14. Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., Galadi, A., Baâlala, M., Bensitel, M., Sahibed-Dine, A., Nohair, K., Sadiq, M., Arabian J. Chem. 7 (2014) 752.
- 15. Khataee, A.R., Kasiri, M.B., Alidokht, L., Environ. Technol. 32 (2011) 1669.
- 16. Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A, Ait-Ichou, Y., Arabian J. Chem. 3 (2010) 279.
- Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Elaloui, E., Hermann, J.M., J. Photochem. Photobiol., A 158 (2003) 27.
- 18. Elatmani, K., Afanga, H., Qourzal, S., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., Costa Pereira, J., Emilia Azenha, M., *Ann. Chim. Sci. Mat.* 35 (2010) 269.
- 19. Lathasree, S., Rao, A., Sivasankar, B., Sadasivam, V., Rengaraj, K., J. Mol. Catal. A: Chem. 223 (2004) 101.

(2016); <u>http://www.jmaterenvironsci.com</u>