



Dégradation de Polluant Organique Photocatalysée et Photosensibilisée par TiO₂ et le Rose Bengale en Solution Aqueuse

Hamza Belhadj, Tahar Sehili, Wasila Remache et Kamel Djebbar

*Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement. Faculté des Sciences Exactes.
Université Mentouri Constantine.*

E-mail: belhadj-hamza@hotmail.fr

Résumé— Le présent travail porte sur la dégradation du phénol photosensibilisée par le rose de Bengale (RB) et le dioxyde de titane (TiO₂) en solution aqueuse. En milieu homogène, l'excitation du rose de Bengale à $\lambda_{irr} > 300$ nm conduit à un transfert d'énergie entre le rose de Bengale dans son état triplet ($^3RB^*$) et l'oxygène moléculaire (3O_2), pour donner de l'oxygène singulet (1O_2). L'oxygène singulet est très réactif, il oxyde le phénol. La cinétique de dégradation du phénol par le rose de Bengale est moins efficace, elle représente un taux de disparition d'environ 12,7 % pendant 23 heures d'irradiation. En milieu hétérogène, l'excitation photochimique du rose de Bengale et du TiO₂ dans une solution aqueuse sous irradiation UV-visible, conduit au transfert des électrons générés par excitation du rose de Bengale vers la bande de la conduction de TiO₂. Il en résulte une grande concentration en électrons à l'interface du RB/TiO₂. L'oxygène moléculaire adsorbé à la surface du TiO₂ peut servir également d'accepteur d'électron. Ce dernier est transformé en radical superoxyde anionique ($O_2^{\bullet-}$) puis en radical hydroxyle ($\bullet OH$), ce qui représente une forme additionnelle des radicaux contribuant à la dégradation de polluant organique.

Mots Clés— Phénol, Rose Bengale, TiO₂, Irradiation, Solution aqueuse.

I. INTRODUCTION

Depuis les débuts des années 80, de nouvelles applications de la photochimie aux traitements des effluents en milieu aqueux se sont développées [1]. La transformation photochimique est l'une des principales voies de dégradation des polluants organiques non-hydrolysables et peu biodégradables [2]. Cette voie réactionnelle peut être de deux types : on parle de phototransformation « ou photolyse directe » si le polluant absorbe lui-même les radiations solaires et de phototransformation photoinduite « ou photosensibilisée » lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire. Leur phototransformation peut être sensibilisée ou induite par excitation d'autres espèces chromophores (composé photosensibilisateur, acides humique et ions nitrates et nitrites...) ou des semi-conducteurs (TiO₂, ZnO...) qui peuvent conduire à la formation d'espèces réactives ($\bullet OH$,

$O_2^{\bullet-}$, 1O_2) capables de transformer les polluants organiques [3]. La photosensibilisation repose sur une molécule originale photoactivable comme le rose de Bengale, capable en présence de lumière visible ou UV, naturelle comme artificielle, de transformer l'oxygène moléculaire en oxygène singulet réactif qui peut dégrader sélectivement par oxydation des polluants organiques ou certains microorganismes [4]. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) du semi-conducteur [5]. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-), des paires "électrons-trous positifs" sont formées et participent à des réactions d'oxydo-réduction entraînant la production de radicaux libres et d'espèces très réactives. Ces espèces très réactives peuvent dégrader les polluants présents dans l'eau [6].

Dans notre travail, nous avons utilisé le phénol comme modèle du polluant organique. La phototransformation directe du phénol dans l'environnement est difficile, puisque ce composé absorbe à des longueurs d'onde inférieure à 290 nm alors que le spectre solaire est formé de radiations de longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Ce travail a pour but d'étudier la photodégradation du phénol en milieu aqueux, d'une part par photolyse directe UV à différent longueur d'onde et d'autre part par photocatalyse homogène (Rose Bengale) et hétérogène (Rose Bengale / TiO₂) en présence de la lumière polychromatique entre 300 et 450 nm. Cette étude a également permis de mieux comprendre les mécanisme d'élimination du polluant et l'optimisation des conditions réactionnelles.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. Matériel et Méthodes

Le rose de Bengale est fourni par Fluka chimie. Le phénol de haute pureté a été fourni par Riedel-de Haën. L'acétonitrile



Le 2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 2nd International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



pour CLHP a été fourni par Carlo Erba. Les solutions ont été préparées par une eau ultrapure, contrôlée par sa résistivité ($\geq 18 \text{ M}\cdot\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$). Les solutions et la phase mobile sont filtrées sur un filtre de $0,45 \mu\text{m}$ avant leurs utilisations. Le bioxyde de titane (TiO_2 Degussa P25) A. G. Frankfurt, Germany est un mélange 80:20 anatase: rutile, sa surface spécifique est de $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ non poreux.

B. Dispositif d'irradiation

Les irradiations ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. Un réacteur en quartz de diamètre égal à $2,5 \text{ cm}$ est placé au centre. Il est équipé de trois lampes UV germicides, à vapeur de mercure basse pression d'une puissance de 30 W chacune, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm .

Les irradiations en lumière polychromatique entre 300 nm et 450 nm ont été effectuées à l'aide d'une lampe fluorescente « Philips TLAD 15 W/05 » émettant le maximum de son énergie à 365 nm , placée à l'endroit de l'un des axes focaux du cylindre métallique à base elliptique. Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

C. Méthodes d'analyse

Dans les essais de photocatalyse hétérogène, avant toute irradiation, la suspension de TiO_2 est agitée pendant 15 minutes à l'obscurité afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur TiO_2 . Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtre Millipore ($0,45 \mu\text{m}$) pour éliminer les particules du photocatalyseur.

L'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions du rose de Bengale, à différents temps de réaction ont été enregistrées par un spectrophotomètre Unicam de type « Helios » informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres.

Les échantillons de phénol sont prélevés à différents temps de réaction, ils sont filtrés et analysés par HPLC (chromatographie liquide à haute performance) de type SHIMADZU équipée d'un détecteur à barrette diode et piloté par un logiciel VP5 pour le traitement des chromatogrammes.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A. Phototransformation Directe du Phénol

1) *Influence de la longueur d'onde d'irradiation :* L'irradiation à différentes longueurs d'onde a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à 10^{-4} M . Le pH mesuré initialement est égal à $6,2$. Cette valeur de pH est inférieure au pK_a du phénol, ce qui indique qu'on est

présence de la forme moléculaire de cette dernière. La figure 1 montre que la dégradation du phénol exposé à une irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm est plus lente qu'à 254 nm . Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par irradiation à 254 nm , plus énergétique comparativement à celui émis à 365 nm et au coefficient d'absorption molaire ($\epsilon_{254\text{nm}} > \epsilon_{365\text{nm}}$).

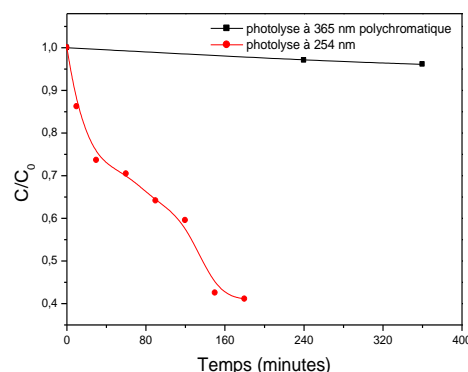
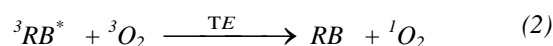
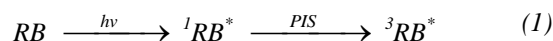


Fig.1 Cinétique de disparition du phénol par photolyse directe à $\lambda=254 \text{ nm}$ et ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{ir}} < 450 \text{ nm}$)

B. Oxydation du Phénol Photosensibilisée par le Rose de Bengale

1) *Production de l'oxygène singulet par le rose de Bengale :* Le rose de Bengale (RB) a un rendement de transfert $S_1 \longrightarrow T_1$ élevé $\phi_{S-T} = 0,74$ [7], l'énergie de son état triplet $E_T = 39,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [8] n'est pas trop élevée par rapport à celle des deux états excités singulet de l'oxygène ($22,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $^1\Delta_g$ et $37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ $^1\Sigma_g^+$) ce qui permet un transfert relativement sélectif sur l'oxygène.

Le mécanisme débute par l'absorption d'un photon par le rose de Bengale (RB), qui passe alors d'un état fondamental vers un état singulet excité ($^1\text{RB}^*$). Le plus souvent ($^1\text{RB}^*$) rejoint un état triplet de plus faible énergie ($^3\text{RB}^*$) par passage intersystème (PIS). Ensuite, le RB excité ($^3\text{RB}^*$) active l'oxygène par un transfert d'énergie (TE) le faisant passer d'un état fondamental triplet ($^3\text{O}_2$) à un état excité singulet ($^1\text{O}_2$) [9]. Cette réaction de photosensibilisation peut alors se résumer par les équations suivantes [10] :



2) *Photooxydation du phénol par l'oxygène singulet :* Nous avons irradié une solution du phénol (10^{-4} M) en présence de 10 ppm du RB avec une lampe fluorescente



émettant une lumière polychromatique de longueur d'onde comprise entre 300 nm et 450 nm. Les irradiations ont été effectuées à pH naturel de la solution (pH=6,1) et à température ambiante. L'irradiation d'une solution conduit à la disparition progressive du substrat. La figure 2 montre que la cinétique de disparition du phénol en présence du rose de Bengale est moins efficace, le taux d'oxydation est d'environ 12,7 % au bout 23 heures d'irradiation. Ce faible taux de dégradation du phénol est dû principalement à la désactivation de l'oxygène singulet (Quenching) résultante d'une compétition entre différente réaction [11].

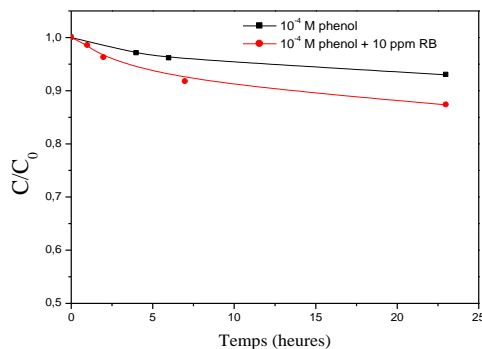
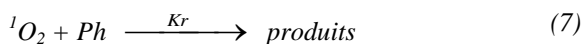
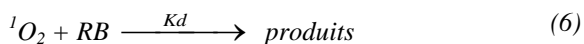
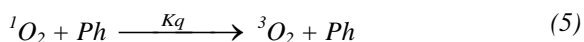


Fig.2 Cinétique de dégradation du phénol (10⁻⁴M) en présence du rose de Bengale (10 ppm)

3) *Mécanisme réactionnel*: Les interactions de l'oxygène singulet dans une solution aqueuse ont été largement étudiées [15], comme il est indiqué sur les équations suivantes :



k_d constantes de désactivation de l'oxygène singulet dans l'eau
 k_q constantes de désactivation physique de l'oxygène singulet
 k_r constantes de désactivation chimique de l'oxygène singulet

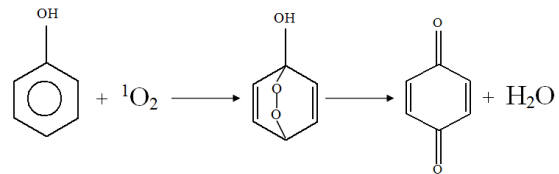
Sous l'effet de l'irradiation lumineuse (hv), le rose de Bengale (RB) passe d'un état fondamental à un état excité singulet (¹RB*) par conversion interne (IC). Le ¹RB* peut être désactivé par la fluorescence (réaction. 3) [10] ou excité triplet

(³RB*) par passage intersystème (PIS) (réaction 1). L'oxygène singulet (¹O₂) est généré par un transfert d'énergie effectué entre le rose de Bengale à l'état triplet (³RB*) et l'oxygène moléculaire (réaction 2). En absence d'oxygène et à pH expérimental le phénol disparaît moins vite qu'en présence d'oxygène [13-14]. L'oxygène singulet formé peut soit être désactivé par l'eau [16] (réaction 4) ou par le phénol [17] (réaction 5) soit réagir avec le phénol et donner des produits d'oxydation (réaction 7).

Lors de l'irradiation d'une solution contenant du rose de Bengale 10 ppm et du phénol 10⁻⁴ M à une de longueur d'onde comprise entre 300 nm et 450 nm à pH expérimental égal à 6,1, on observe la disparition du phénol et l'apparition de différents photoproduits. La formation de la benzoquinone et l'hydroquinone identifiés et confirmés par comparaison avec les produits de référence. Les deux produits sont de formation primaire. Ce résultat est en bon accord avec les conclusions de Okamoto et coll [12] qui a observé la même formation de photoproduits par oxydation du phénol photosensibilisée par le rose de Bengale.

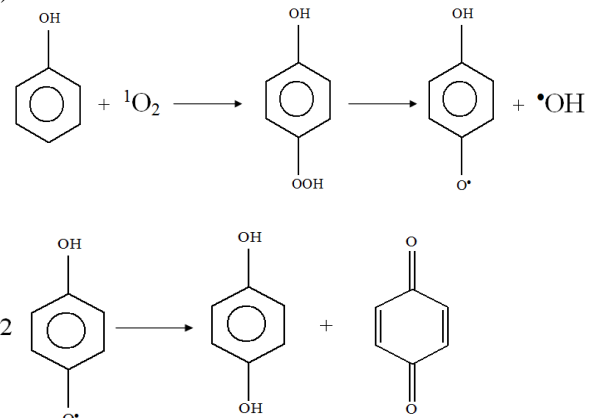
Soit une addition de l'oxygène singulet en position 1,4 [24] ce qui conduit à la benzoquinone par l'intermédiaire d'un endoperoxyde (voie a).

a)



Soit une addition de l'oxygène singulet en position *para*, ce qui conduit à un hydroperoxyde puis à un mélange hydroquinone/benzoquinone par dismutation (voie b).

b)





4) *Etude la cinétique du rose de Bengale* : Intéressons-nous maintenant à la cinétique de disparition du rose de Bengale au cours de l'oxydation du phénol à $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,1$. La figure 3 montre qu'au bout de 23 heures d'irradiation, le taux de disparition du rose de Bengale est égal 72%, ce qui explique que le rose de Bengale subit une dégradation progressive au cours de l'irradiation (photoblanchiment) qui se traduit par une diminution de leur capacité à absorber la lumière [18].

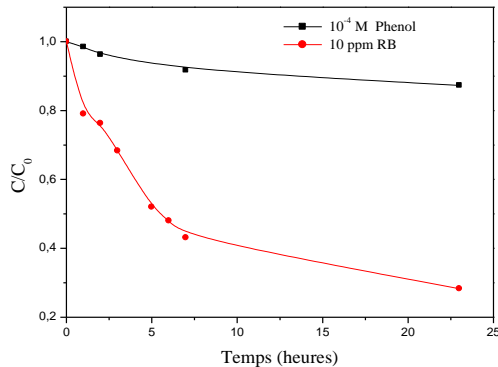


Fig.3 Cinétique de disparition d'un mélange phénol (10^{-4} M) et rose de Bengale (10 ppm) en solution aqueuse ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

Le processus de photoblanchiment correspond à une oxydation du rose de Bengale à l'état fondamental. La dégradation du rose de Bengale peut être induite par des espèces réactives de l'oxygène autres que l'oxygène singulet, comme l'anion superoxyde, produite au cours de l'irradiation [19]. Cependant, l'oxygène singulet joue un rôle prépondérant dans le photoblanchiment du rose de Bengale. La diminution de la concentration du colorant sensibilisateur par photoblanchiment s'accompagne d'une diminution de la consommation photochimique en oxygène au cours de l'irradiation [20].

C. Dégradation du Phénol Photosensibilisée par le RB/ TiO_2

1) *Etude spectrophotométrique* : L'irradiation d'une solution aqueuse contenant du phénol (10^{-4} M) et rose de Bengale (10 ppm) en présence de dioxyde de titane (40 ppm), par une lampe émettant à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ à $\text{pH}=6$, conduit à la disparition progressive du mélange. L'évolution spectrale du processus de dégradation du mélange, a été suivie par un balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm et pour différents temps de réaction. La figure 4 montre que la densité optique du phénol et du rose de Bengale en présence de TiO_2 est diminuée progressivement à la longueur d'onde : $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450$. Cette disparition peut être expliquée par la génération en continu des radicaux actifs ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{R}\cdot$)

produits par la photocatalyse de TiO_2 sensibilisée par rose de Bengale.

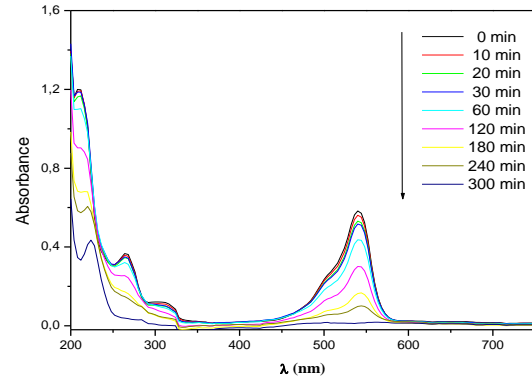
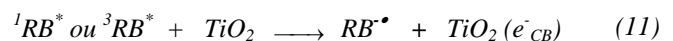
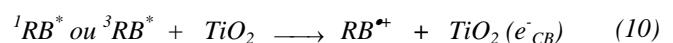
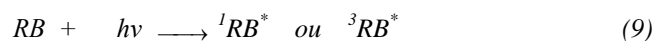
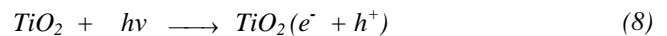


Fig.4 Evolution spectrale du processus de dégradation du mélange du phénol (10^{-4} M), rose de Bengale (10 ppm) et (40 ppm) TiO_2 à $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$

2) *Mécanisme réactionnel*: La photosensibilisation de TiO_2 est fréquemment observée dans le cas de la dégradation de colorant. Après la génération des paires (e^-/h^+) par absorption des photons sur le TiO_2 selon la (réaction 8). L'excitation sous irradiation UV des molécules du colorant rose de Bengale, conduit à la formation d'un colorant sous deux formes d'état d'excitation : singlet ($^1\text{RB}^*$) ou /et triplet ($^3\text{RB}^*$), (réaction 9). En effet, le potentiel d'oxydation du rose Bengale excité localisé est de $-1,29 \text{ V}$ pour $^1\text{RB}^*$ et de $-0,92 \text{ V}$ pour $^3\text{RB}^*$ [21], est plus élevé que celui de la bande de conduction de TiO_2 ($-0,5 \text{ V}$ vs NHE). Les conditions thermodynamiques pour une injection effective d'électrons de RB vers TiO_2 sont respectées, dans ce cas les molécules du colorant injectent des électrons sur la bande de la conduction de TiO_2 . Le rose de Bengale (RB) perd un électron et est converti en radical cationique ($\text{RB}^{\bullet+}$), (réaction 10) [22], ou converti en radical anionique et génère les trous dans la bande de valence de TiO_2 , (réaction 11) [23].



Les électrons naturellement générés sur le TiO_2 s'ajoutent aux électrons qui générés par le sensibilisateur. Il en résulte également une grande concentration en électrons à l'interface RB/ TiO_2 tel que montre la figure 5. En solution aqueuse, l'eau



est un principal piègeur des trous. Le trou positif oxyde H_2O en radicaux hydroxyle ($\cdot OH$) (réaction 12), d'autres espèces oxydantes, telles que des espèces O_2 adsorbées à la surface du photocatalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons. Ce dernier est transformé en radical superoxyde anionique ($O_2^{\cdot -}$) (réaction 13), ce qui représente une forme additionnelle des radicaux contribuant à la dégradation de produit organique (réaction 14).

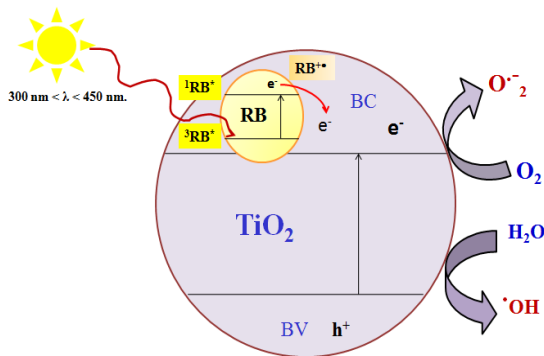
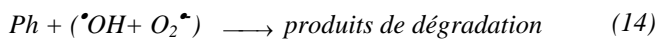
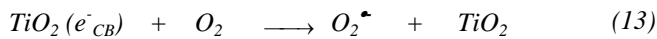
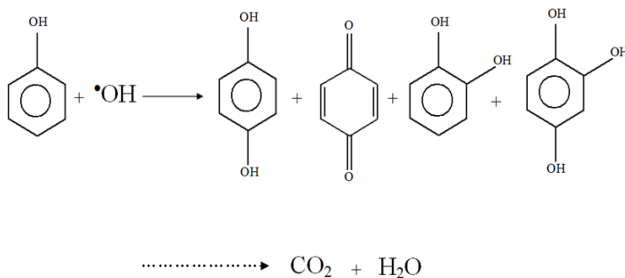


Fig. 5 Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique (RB/TiO₂)

La dégradation du phénol photocatalysée par TiO₂ (P25) conduit à un mélange complexe de photoproduits (hydroquinone, benzoquinone et pyrocatechol...), puis à sa minéralisation totale en CO₂ et H₂O [25].



3) *Etude cinétique*: Les solutions ont été irradiées par la lampe polychromatique entre 300 nm et 450 nm, le suivi de la décoloration du rose Bengale a été effectué par spectrophotométrie UV-Visible à une absorbance de 540 nm. Par contre la disparition du phénol a été suivie par HPLC, La longueur d'onde de détection est fixée à 269 nm. Sur le plan cinétique, la figure 6 montre que la cinétique de disparition du

rose de Bengale et du phénol est presque la même. Cela signifie que la dégradation se fait simultanément par les espèces oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), qui sont caractérisés par leur grande réactivité et non sélectivité.

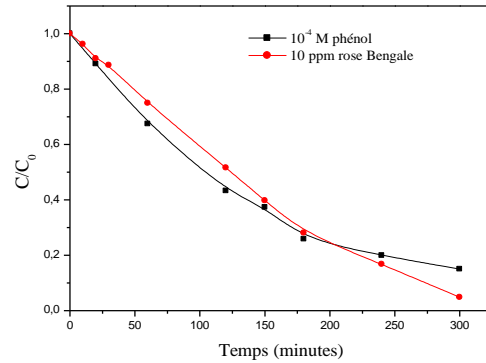


Fig. 6 Cinétique de disparition du rose de Bengale et du phénol en présence de 40 ppm de TiO₂, (300 nm < λ_{irr} < 450 nm).

L'étude cinétique du phénol a montré que 85 % du phénol disparaissent en 5 heures d'irradiation. L'insertion de la figure (Ln C/C₀ = f (t)) montre que la vitesse de disparition peut être décrite par une loi cinétique d'ordre 1 avec une constante cinétique apparent k= 6,5 x 10⁻³ min⁻¹ fig. 7.

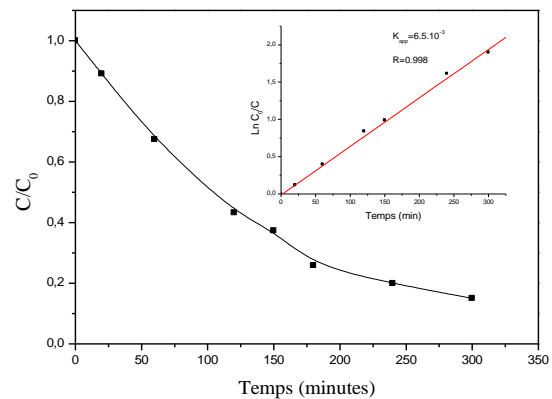


Fig. 7 Cinétique de disparition du phénol (10⁻⁴M) en présence de RB (10 ppm) et TiO₂ (40 ppm) à pH = 6.

IV. CONCLUSIONS

Le travail présenté dans cette étude a pour but d'étudier la photodégradation de polluant organique en milieux aqueux, d'une part par photolyse directe et d'autre part par



Le 2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 2nd International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



photocatalytique en milieu homogène (Rose Bengale) et hétérogène (Rose Bengale / TiO₂). Les résultats obtenus ont démontré que l'efficacité de ces derniers systèmes a été nettement supérieure comparativement à celle de la photolyse directe.

L'illumination du rose de Bengale en milieu homogène à (300 nm < λ_{irr} < 450 nm) est une voie de production de l'oxygène singulet (¹O₂). La cinétique de dégradation du phénol par l'oxygène singulet est moins efficace avec un taux de disparition d'environ 12,7 % pendant 23 heures d'irradiation.

En milieu hétérogène, L'excitation photochimique du rose de Bengale et le TiO₂ dans une solution aqueuse, conduit au transfert d'électrons générés par excitation du rose de Bengale vers la bande de la conduction de TiO₂. Il en résulte également une grande concentration en électrons à l'interface RB/TiO₂. Les résultats obtenus montrent que la dégradation de phénol est beaucoup plus rapide avec un taux de disparition d'environ 85% au bout de 5 heures d'irradiation. L'étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1.

REFERENCES

- [1] D. Vialaton, C. Richard, "Phototransformation of aromatic pollutants in solar light: Photolysis versus photosensitized reactions under natural water conditions," *Aquat Sci.*, 64, 207-215. 2002.
- [2] A. Leifer, "The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry. Theory and Practice," *ACS Professional Reference Book. American Chemical Society*, Washington, D. C. 1988.
- [3] S. Hokyong, P. Sherub, "Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO₂)," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 19, N^o. 1, 1-16 February 2008.
- [4] R. A. Larson, K.A. Marley, "Singlet oxygen in the environment," *Environmental Photochemistry*, vol. 2. Springer-Verlag, Berlin, pp. 123-137, 1999.
- [5] JianYuan, Mingxia Chen, Jianwei Shi, Wenfeng Shangguan, "Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride," *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 1326 – 1331, 2006.
- [6] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, "Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets," *Water Research*, 35, 1022-1028, 2001.
- [7] R. Redmond, W. Gamlin, "A Compilation of Singlet Oxygen Yields from Biologically Relevant Molecules," *J. Photochem. Photobiol.*, 70 (4) : 391-475, 1999.
- [8] D.R. Kearns, R.W. Chambers, "Triplet states of some common photosensitizing dyes," *Photochem. Photobiol.*, 10, 218, 1969.
- [9] F. Wilkinson, W.P. Helman, A.B. Ross, "Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electrochemically excited singlet state of molecular oxygen in solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22, 113-262, 1993.
- [10] S.D.-M. Islam, O. Ito, "Solvent effects on rates of photochemical reactions of rose bengal triplet state studied by nanosecond laser photolysis," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 123, 53-59, 1999.
- [11] C. Schweitzer, R. Schmidt, "Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen," *Chem Rev.* 103: 1685-757, 2003.
- [12] K. Okamoto, F. Hondo, A. Itaya and S. Kusabayashi, "Kinetics of dye-sensitized photodegradation of aqueous phenol," *J. Chem. Eng. Japan*, 15, 368, 1982.
- [13] M. Seip and H.D. Brauer, "Photochemical elimination of singlet oxygen from iridium peroxo complexes," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 79,19, 1994.
- [14] K. Lang, D. M. Wanerova and P. Stopka, "Reduction of dioxygen to superoxide photosensitized by anthraquinone-2-sulphonate" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 67, 107, 1992.
- [15] C. María, Palumbo and A. Norman García "singlet molecular oxygen mediated photooxidation of monochloro and mononitrophenols. a kinetic study," *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 29, pp. 85-94.1990.
- [16] E.A. Lissi, M.V. Encinas, E. Lemp, M.A. Rubio, "Singlet oxygen bimolecular processes. Solvent and compartmentalization effects," *Chem. Rev.* 699-723. 1993.
- [17] CS. Foote, "Quenching of singlet oxygen." In: Wasserman HH, Murray RW editors. *Singlet Oxygen*. New York: Academic Press. p 139-73. 1979.
- [18] M.I. Gutierrez, N.A. Garcia, "Dark and photoinduced interactions between xanthene dyes quinines," *Dyes and Pigments* 38 (4), 195-209. 1998.
- [19] P. C. C. Lee, M. A. J. Rodgers, "laser flash photokinetic studies of rose bengal sensitized photodynamic interaction of nucleotides and DNA," *Photochem. Photobiol.* 45, 79-86, 1987.
- [20] C. Tanielian, L. Golder, C. Wolff, "Production and quenching of singlet oxygen by the sensitizer in dye-sensitized photo-oxygenations," *Journal of Photochemistry*, p117-125. 1984.
- [21] T. Shen, Z. G. Zhao, Q. Yu, et al., "Photosensitized reduction of benail by heteroatom-containing anthracene," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 47: 203-212. 1989.
- [22] LI Xiangzhong., ZHAO Wei., ZHAO Jincai., "Visible light-sensitized semiconductor photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol," *science in china (Series B)* August Vol. 45, 2002.
- [23] A. Gary, Epling, Lin. Chitsan, "Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light," *Chemosphere.*, 46, 561-570. 2002.
- [24] Foote CS, Clennan EL. Properties and reactions of singlet dioxygen. In: *Active oxygen in chemistry*. CS Foote, JS Valentine, A Greenberg and JF Liebman, eds. Blackie Academic & Professional, pp. 105-140. 1995.
- [25] Paulina Górska, Adriana Zaleska, Jan Hupka "Photodegradation of phenol by UV/TiO₂ and Vis/N,C-TiO₂ processes: Comparative mechanistic and kinetic studies," *Separation and Purification Technology* 68 90-96, 2009.