



**Université de Constantine 3**  
**Faculté de Génie de Procédés**  
**Département de Génie d'environnement**

**MISE EN OEUVRE DE DEUX PROCEDES AOP EMERGENTS, TYPES  
FENTON, CHLORE/  $Fe^{2+}$  ET CHLORE/  $Fe^{3+}$ : APPLICATION A LA  
DEGRADATION DE COLORANTS EN PHASE AQUEUESE**

**THESE**

**Présentée en vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat en sciences en Génie des procédés  
Option: Génie d'environnement**

**Par**

**Fatima Zohra MEGHLAOU**

**Année Universitaire**

**2021/2022**





**Université de Constantine 3**

**Faculté de Génie de Procédés**

**Département de Génie d'environnement**

N° de série:

N° d'ordre:

**MISE EN OEUVRE DE DEUX PROCEDES AOP EMERGENTS, TYPES  
FENTON, CHLORE/  $Fe^{2+}$  ET CHLORE/  $Fe^{3+}$ : APPLICATION A LA  
DEGRADATION DE COLORANTS EN PHASE AQUEUESE**

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat en sciences en Génie des procédés  
Option: Génie d'environnement

**Par**

Fatima Zohra MEGHLAOU

**Devant le jury composé de :**

CHIKHI Mustapha	Président	Professeur	Université S. Boubnider-Constantine 3
BOUHELASSA Mohammed	Directeur	Professeur	ENSB-Constantine
ZERTAL Abdennour	Examineur	Professeur	Université des frères Mentouri-Constantine 1
DJABALLAH Med Larbi	Examineur	MCA	ENP Constantine
BEKKOUCHE Salim	Examineur	MCA	Université S. Boubnider-Constantine 3
ARRIS Sihem	Examineur	Professeur	Université S. Boubnider-Constantine 3
MEROUANI Slimane	Invité	Professeur	Université S. Boubnider-Constantine 3

**Année Universitaire**

**2021/2022**



## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) du Département de Génie des Procédés de l'Université Salah Boubnider-Constantine 3.

Tout d'abord, je tiens à remercier notre dieu tout puissant qui m'a donné la santé, la volonté et la patience afin de réaliser ce travail.

Je remercie profondément mon Directeur de thèse, Monsieur Mohammed BOUHELASSA, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie Constantine, pour l'intérêt constant qu'il a réservé à ce travail, pour sa disponibilité permanente et pour ses orientations et remarques pointues, tout au long de cette étude. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude,

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Slimane MEROUANI, Professeur à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider de m'avoir accueilli au sein de son équipe du laboratoire, d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur CHIKHI Mustapha, Professeur à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Madame ARRIS Sihem, Professeur à l'Université de Constantine 3, Monsieur ZERTAL Abdennour, Professeur à l'Université de Constantine 1, Monsieur BEKKOUCHE Salim, Maître de conférences à l'Université de Constantine 3 et Monsieur DJABALLAH Med Larbi, Maître de conférences à ENP Constantine, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

## DEDICACE

Je tiens à remercier Mes défunts parents, qui ont été d'un amour et d'une générosité inouïe à mon égard. Je les remercie pour les opportunités qu'ils m'ont données pour avancer personnellement et professionnellement. Je rends grâce à la chance que j'ai eu de les avoir eus comme parents.

Mes remerciements vont également à ma famille, mes chers sœurs et frères pour leur soutien moral et physique.

Merci à mes enfants Meriem, Yasmine et Youcef, qui ont supporté mon stress et mes coups de colère tout le long de cette période.

J'adresse mes vifs remerciements à mon époux pour ses encouragements, sa patience et son réconfort dans les moments de doutes et de découragement. Merci à mon mari pour

Je ne saurai oublier toutes personnes qui a contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail.

TABLE DE MATIERES

LISTE DES FIGURES..... viii

LISTE DES TABLEAUX..... xi

LISTE DES ABREVIATIONS..... xii

RESUME..... xiii

INTRODUCTION GENERALE..... 1

**CHAPITRE I**

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUES**

I.1. Colorants..... 3

I.1.1. Définition et domaines d’application des colorants..... 3

I.1.2. Classification des colorants..... 4

I.1.2.1. Groupes auxochromes..... 5

I.1.2.2. Groupes chromophores..... 5

I.1.3. Colorants azoïques..... 6

I.1.4. Rejets chargés en colorants..... 6

I.2. Méthodes de traitement des effluents aqueux colorés..... 8

I.2.1 Méthodes classiques..... 8

I.2.1.1. Méthodes physico-chimiques..... 8

I.2.1.2. Méthodes d'oxydation classique..... 9

I.2.2 Procédés d'oxydation avancée POA..... 12

I.2.2.1. Radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$ ..... 12

    a. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)..... 13

    b. Addition électrophile sur des liaisons insaturées (hydroxylation)..... 13

    c. Transfert d'électrons (oxydoréduction) ..... 13

I.2.2.2. Radical chlore et dichlorure ( $\text{Cl}\bullet/\text{Cl}_2\bullet^-$ )..... 14

    a) Caractéristiques physico-chimiques..... 14

b) Méthode expérimentale d'obtention des radicaux chlorés $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ .....	14
c) Réactivité des radicaux chlorés $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$ .....	16
➤ Avec des composés minéraux.....	16
➤ Avec des composés organiques.....	16
I.2.3. Procédés d'oxydation avancée non photochimiques. ....	17
I.2.3.1. Procédé Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ).....	17
• Effet du pH.....	19
• Effet de la température.....	19
• Effet de la concentration des sels de fer.....	19
• Influence de la concentration de $H_2O_2$ .....	20
I.2.3.2. Procédé électro-Fenton.....	21
I.2.4. Procédés d'oxydation avancée photochimiques.....	22
I.2.4.1. Photolyse directe.....	22
I.2.4.2. Photocatalyse homogène.....	22
I.2.4.2.1. Photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2/UV$ ).....	23
I.2.4.2.2. Photolyse de l'ozone ( $O_3/UV$ ).....	23
I.2.4.2.3. Procédé photo-Fenton homogène.....	24
I.2.4.3. Photocatalyse hétérogène.....	25
I.2.4.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	25
I.2.4.3.2. Semi-conducteurs.....	26
I.2.4.3.3. Application au traitement des colorants.....	27
I.3. Travaux réalisés sur l'élimination des effluents utilisant $HClO$ .....	28
I.4. Quelques travaux réalisés sur l'élimination de Vert Cibacron (RG12).....	32
I.5. Conclusion.....	33

## **CHAPITRE II**

### **MATERIELS ET METHODES**

II.1. Réactifs .....	35
----------------------	----



II.1.1. Le colorant Vert Cibacron (RG12).....	35
II.1.2. Autres réactifs.....	36
a) Oxydant.....	36
b) Additifs organiques .....	36
c) Additifs minéraux.....	37
d) Tensioactifs .....	37
e) Matrices.....	38
f) Colorants.....	39
II.3.3. Réacteur et procédures.....	39

## **CHAPITRE III**

### **RESULTATS ET DISCUSIONS**

<b>III.1. Etude du procédé Fe(II)/Chlore.....</b>	<b>43</b>
III.1.1. Introduction.....	43
III.1.2. Résultats et discussion.....	45
III.1.2.1. Mécanisme de réaction du système Fe(II)/chlore.....	45
III.1.2.2. Efficacité du procédé Fe(II)/chlore.....	48
III.1.2.3. Détermination du rôle des espèces réactives.....	50
III.1.2.4. Influence des paramètres expérimentaux.....	53
III.1.2.4.1. Influence du pH de la solution initiale : distribution des radicaux en fonction du pH.....	53
III.1.2.4.2. Influence de la dose de chlore.....	56
III.1.2.4.3. Influence de la concentration de Fe(II).....	58
III.1.2.4.4. Influence de la concentration initiale de RG12.....	59
III.1.2.4.5. Influence de la température du liquide.....	61
III.1.2.5. Influence de la présence d'espèces minérales et organiques..... ;....	62
III.1.2.6. Efficacité du processus dans différentes matrices d'eau.....	65
II.1.3. Conclusion.....	66

<b>III.2. Etude du procédé Fe(III)/Chlore.....</b>	<b>68</b>
III.2.1. Introduction.....	68
III.2.2. Résultats et discussion.....	70
III.2.2.1. Efficacité du procédé Fe(III)/chlore.....	70
III.2.2.2. Mécanisme réactionnel proposé pour le système Fe(III)/chlore.....	72
III.2.2.3. Détection des espèces réactives.....	76
III.2.2.4. Effet de la concentration du chlore.....	79
III.2.2.5. Effet du pH.....	80
III.2.2.6. Effet de la température du liquide.....	83
III.2.2.7. Effet de la concentration initiale du colorant.....	84
III.2.2.8. Effet des sels minéraux.....	85
III.2.2.9. Effet des compétiteurs organiques.....	86
III.2.3. Conclusion.....	87
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>91</b>
<b>LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>106</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure	page
<b>I.1</b> Influence du pH sur la répartition des radicaux pour une concentration totale en ions Cl <sup>-</sup> égale à 0,1 M.....	15
<b>I.2</b> Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse	26
<b>II.1</b> Structure chimique du colorant RG-12. ....	35
<b>II.2</b> Dispositif expérimental (Réacteur). ....	40
<b>II.3</b> Spectre d'absorption du colorant RG12. ....	40
<b>II.4</b> Courbe d'étalonnage du colorant synthétique RG12. ....	41
<b>II.5</b> Courbe d'étalonnage du colorant synthétique TB.....	41
<b>II.6</b> Courbe d'étalonnage du colorant synthétique CB .....	42
<b>II.7</b> Courbe d'étalonnage du colorant synthétique BF. ....	42
<b>III.1.1.a</b> Cinétique d'élimination du RG12 par le chlore seul et le procédé Fe(II)/chlore .....	49
<b>III.1.1.b</b> Efficacité d'élimination après 30s des colorants (RG12, BF, TB, CB) En Présence de chlore seul et du système Fe(II)/chlore.....	49
<b>III.1.2</b> Effet des piègeurs de radicaux sur l'élimination du RG12 par le procédé Fe(II)/chlore .....	52
<b>III.1.3</b> Effet du pH sur la cinétique d'élimination du RG12 .....	54
<b>III.1.4.a</b> Effet de la concentration initiale de chlore .....	57
<b>III.1.4.b</b> Concentration initiale de chlore pour les deux procédés Fe(II)/chlore et chloration seule.....	57
<b>III.1.5.a</b> Effet de la concentration initiale de Fe(II). ....	59
<b>III.1.5.b</b> Concentration de colorant éliminé (en mg/L) après 30 s par rapport à la concentration initiale de fer pour les deux procédés de chloration et de Fe(II)/chlore. ....	59
<b>III.1.6.a</b> Effet de la concentration initiale de RG12.....	60

<b>III.1.6.b</b>	Concentration de colorant éliminé (en mg/L) après 30 s par rapport à la concentration initiale $C_0$ par les deux procédés de chloration et de Fe(II)/chlore. ....	60
<b>III.1.7.a</b>	Effet de la température du liquide .....	61
<b>III.1.7.b</b>	Concentration de colorant éliminé (en mg/L) après 30 s par rapport à la température du liquide pour les deux procédés de chloration et de Fe(II)/chlore.....	61
<b>III.1.8</b>	Effet des sels sur l'élimination du RG12 après 30 s de traitement par le procédé Fe(II)/chlore .....	62
<b>III.1.9</b>	Impact de l'acide humique et des surfactants sur l'élimination du RG12 après 30 s de traitement par le procédé Fe(II)/chlore.....	63
<b>III.2.1.a</b>	Effet de la concentration initiale de Fe(III) sur la cinétique. d'élimination du RG12 avec le système Fe(III)/Chlore .....	70
<b>III.2.1.b</b>	Quantité (en mg/L) éliminée après 30s lors des traitements chlore et Fe(III)/chlore et indice d'amélioration par rapport au dosage initial de Fe(III). ....	70
<b>III.2.2</b>	Efficacité d'élimination des colorants RG12, BF, TB et CB par le chlore seul et le procédé Fe(III)/chlore à 30 s .....	71
<b>III.2.3</b>	Comparaison des systèmes Fe(III)/chlore et Fe(II)/chlore sur la cinétique d'élimination du RG12 .....	75
<b>III.2.4</b>	Influence des capteurs de radicaux spécifiques sur la cinétique de dégradation de RG12 par le processus Fe(III)/HClO .....	78
<b>III.2.5.a</b>	Effet de la concentration initiale de chlore sur la cinétique d'élimination de TB sur le système Fe(III)/chlore .....	80
<b>III.2.5.b</b>	Quantité de chlore éliminée (en mg/L) après 30 s ainsi que l'indice d'amélioration par rapport à la dose initiale de chlore. ....	80
<b>III.2.6.a</b>	Effet du pH de la solution initiale .....	82
<b>III.2.6.b</b>	Quantité éliminée (en mg/L) après 30s et l'indice d'amélioration.....	82
<b>III.2.7.a</b>	Effet de la température de la solution .....	83

<b>III.2.7.b</b>	Quantité (mg/L) éliminée après 30 s ainsi que l'indice d'amélioration....	83
<b>III.2.8.a</b>	Effet de la concentration initiale de RG12 .....	84
<b>III.2.8.b</b>	Quantité (mg/L) éliminée après 30s ainsi que l'indice d'amélioration par rapport à la concentration initiale de RG12.....	84
<b>III.2.9</b>	Effet des sels sur l'élimination du RG12 après 30 s de traitement au Fe(III)/chlore.....	85
<b>III.2.10</b>	Effet de l'acide humique et des surfactants sur l'élimination du RG12 après 30 s par le procédé Fe(III)/chlore .....	87

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		page
<b>I.1</b>	Principaux groupes chromophore et auxochromes. ....	4
<b>I.2</b>	Types de colorant et structure principale selon la classification chimique.	5
<b>I.3</b>	Techniques d'éliminations des colorants en phase aqueuse.....	10
<b>I.4</b>	Potentiers standards d'oxydoréduction de quelques oxydants.....	13
<b>I.5</b>	Réaction des radicaux $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ avec quelques composées inorganiques.	16
<b>I.6</b>	Mécanismes de réactions du système Fenton et Constantes cinétiques correspondantes.....	18
<b>II.1</b>	Caractéristique physico-chimique du colorant RG-12.....	36
<b>II.2</b>	Concentrations micellaires critiques des tensioactifs employés.....	38
<b>II.3</b>	Caractéristiques physico-chimique des colorants RG12, BF, BT et CB....	39
<b>III.1.1</b>	Mécanisme de réaction pour le système Fe(II)/chlore.....	46
<b>III.1.2</b>	Réactivité entre les capteurs et les radicaux dans le système Fe(II)/chlore..	50
<b>III.1.3</b>	Effets des piègeurs et contribution des radicaux. ....	52
<b>III.1.4</b>	Efficacité d'élimination du colorant RG12 par le procédé au Fe(II)/chlore à pH 5 dans l'eau minérale naturelle, l'eau de mer et l'eau de rivière.....	66
<b>III.2.1</b>	Mécanisme de réaction pour le système Fe(III)/chlore. ....	73
<b>III.2.2</b>	Effets des piègeurs.....	77
<b>III.2.3</b>	Réactivité entre les capteurs et les radicaux dans le système Fe(II)/chlore.	77

## LISTE DES ABREVIATIONS

AB:	Acide benzoïque
AscA :	Acide ascorbique
BF :	Basic fuschin
C:	Concentration du colorant à l'instant t ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_0$ :	Concentration initiale [ $\text{mgL}^{-1}$ ]
CB :	Chlorazol black
CCM	Concentration critique de microorganismes
COT:	Carbone organique total [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
DBO :	Demande biologique en oxygène [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
DCO :	Demande chimique en oxygène [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
DSS :	Dodécylsulfate de sodium
$E^0$ :	Potentiel d'oxydoréduction [V]
$e^-$ :	Electron
ED:	Eau distillée
EDTA:	Acide éthylènediamine tétraacétique
EI	<i>Indice d'amélioration</i>
EM:	Eau de mer
ESH :	Electrode standard à hydrogène
F :	Nombre de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ )
HA :	<i>Acides humiques</i>
$h^+$ :	Trou positif
$k_i$ :	Constante de vitesse [ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
min:	Minute
$M^{n+}$ :	Métal ionisé
MON :	Matière organique naturelle
NB :	Nitrobenzène
NC:	Noir chlorazol
neg:	négligeable
NHE :	<i>Electrode à Hydrogène Normal</i>
Ph :	Phénol
POA :	Procédé d'oxydation avancé
poll :	Polluant
POP:	Polluant organique persistant
RCS	<i>Espèce de réactif de chlore</i>
$r_0$ :	Vitesse initiale de dégradation [ $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ]
RG12	<i>Reactive green 12</i>
TBA:	Tert-butanol
tBuOH:	Hydroxyde de tert-butyle
TB :	Toluidine blue
UV:	Lumière ultraviolette
V:	Volt
$\varepsilon$ :	Absorptivité [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]
$\lambda_{\text{max}}$ :	Longueur d'onde d'absorption maximale [nm]
$\mu\text{M}$ :	Micro molaire
$\Phi_{\text{int}}$ :	Diamètre intérieur

## RESUME

La grande stabilité et la résistance à la biodégradation des colorants synthétiques, rend leur élimination dans les des eaux de rejet issus des industries textiles, très difficile.

Dans ce travail deux systèmes POA émergent et innovants Fe(II)/chlore et Fe(III)/chlore similaire au procédé Fenton ont été testé pour l'élimination de quatre colorants synthétiques : le Basic fuschin (BF), Le Toluidine blue (TB), le Chlorazol black (CB) et le C.I. Reactive green 12 (RG12). Une grande partie a été ensuite consacrée à une étude paramétrique détaillée au dernier colorant (RG12).

Comparativement à une chloration seule et au bout de 30 s de traitement ; Une solution à 16,32  $\mu\text{M}$  de chaque colorant, contenant 250  $\mu\text{M}$  de chlore accélère l'élimination de 60% avec 25  $\mu\text{M}$  de Fe(II) et un pH= 5 pour Fe(II)/chlore et de 40% avec 50  $\mu\text{M}$  de Fe(III) et un pH= 4 pour Fe(III)/chlore. Ainsi dans les deux systèmes l'ajout de Fe(II) ou Fe(III) apporte une synergie appréciable.

L'utilisation de piègeurs de radicaux à savoir le nitrobenzène, l'acide benzoïque, le t-butanol et l'azoture de sodium a révélé que  $\text{Cl}_2^\bullet$  joue un rôle dominant majeur dans le processus d'oxydation impliquant les deux systèmes, d'autres radicaux réactifs tels que  $^\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{ClO}^\bullet$  ont été mis en évidence et impliqués dans le processus avec une activité plus faible.

Pour le système Fe(II)/chlore, des taux de dégradation supérieurs de 80% ont été obtenus à pH 5 et 6, bien que des degrés de dégradation très élevés aient été également obtenus à pH 3 et 4. A pH 5 et 6, les radicaux hydroxyles ont contribué pour environ 11-22% dans le processus global d'élimination, alors qu'une contribution négligeable a été remarquée à pH 3.

Pour le système Fe(III)/chlore, la meilleure activité des radicaux libres a été obtenue à pH 4. Toutefois, le processus a également bien fonctionné aux pH 3- 5 et 6.

Pour les deux systèmes, L'efficacité de l'élimination augmente avec les doses de chlore et de fer jusqu'à un certain niveau optimal, au-delà duquel un effet inhibiteur a été observé.

Les ions sulfate et bromure ainsi que l'agent tensioactif cationique Adogen 464 ont eu un effet inhibiteur sur les rendements du procédé.

Les composants organiques tels que les acides humiques et les tensioactifs (en dehors d'Adogen 464) n'ont pas affecté l'efficacité des procédés. Dans des matrices réelles, l'efficacité a été affectée différemment avec une importance relative. Une réduction de seulement 2% a été observée dans une eau minérale naturelle, 13% dans l'eau de mer et ~20% dans une eau de rivière pour le système Fe(II)/chlore.

Au vu de ces résultats encourageants, il est pertinent de s'intéresser à ces deux systèmes POA type Fenton émergents, vu leur facilité à mettre en œuvre avec des réactifs simple, disponibles et pas couteux (sels de fer et eau de javel), à des pH proches de la neutralité, contrairement au procédé Fenton qui est performant à pH 3.

**Mots-clés :** Colorants synthétiques ; Procédé Fe(II)/chlore ; Procédé Fe(III)/chlore; Radical

$\text{Cl}_2^\bullet$ ; Matrices réelle; Dégradation ; POA.



## ABSTRACT

The high stability and resistance to biodegradation of synthetic dyes makes their removal from textile industries waste water, very difficult.

In this work two emerging and innovative POA systems Fe(II)/chlorine and Fe(III)/chlorine, similar to the Fenton process, were tested for the removal of four synthetic dyes: Basic fuschin (BF), Toluidine blue (TB), Chlorazol black (CB) and C.I. reactive green 12 (RG12). A large part was then devoted to a detailed parametric study with the last dye (RG12).

Compared to chlorination alone and after 30 s of treatment; A solution at 16.32  $\mu\text{M}$  of each dye, containing 250  $\mu\text{M}$  of chlorine accelerates the elimination by 60% with 25  $\mu\text{M}$  of Fe(II) and a pH= 5 for Fe(II)/chlorine and by 40% with 50  $\mu\text{M}$  of Fe(III) and a pH= 4 for Fe(III)/chlorine. Thus in the two systems the addition of Fe(II) or Fe(III) provides an appreciable synergy

The use of radical scavengers namely nitrobenzene, benzoic acid, t-butanol and sodium azide revealed that  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  plays a dominant role in the oxidation process, involving the two systems, Other reactive radicals such as  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^{\bullet}$  and  $\text{ClO}^{\bullet}$  have been highlighted and implicated the process with lower activity.

For the Fe(II)/chlorine system, degradation rates higher than 80% were obtained at pH 5 and 6, however very high degrees of degradation were also obtained at pH 3 and 4. At pH 5 and 6, the contribution of radical hydroxyl in the overall elimination process is about 11-22%, while a negligible contribution was noticed at pH 3. For the Fe(III)/chlorine system, the best activity of free radicals was obtained at pH 4. However, the process also worked well at pH 3-5 and 6.

For both systems, the efficiency of the elimination increases with chlorine and iron doses up to a certain optimal level, beyond which an inhibitory effect has been observed.

Organic components such as humic acids and surfactants (except Adogen 464) did not affect process efficiency. In real matrices, efficiency was affected differently with relative importance; For the Fe(II)/chlorine system.

A reduction of only 2% was observed in natural mineral water, 13% in seawater and ~20% in river water.

In view of this encouraging results, it is relevant to take an interest in these two emerging POA systems, Fenton type. In fact, they are easy to implement with simple, available and inexpensive reagents (iron salts and bleach), at pH close to neutrality, unlike the Fenton process which is effective at pH 3.

**Keywords:** Synthetic dyes; Fe(II)/chlorine process; Fe(III)/chlorine process; Radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ; Real matrices; Degradation; AOP.

## ملخص

إن الثبات الكبير والمقاومة للتحلل الحيوي للأصباغ الاصطناعية يجعل التخلص منها في مياه الصرف من الصناعات النسيجية أمرًا صعبًا للغاية.

في هذا العمل ، تم اختبار نظامين ناشئين ومبتكرين في POA هما Fe (II) / كلور و Fe (III) / كلور مشابهان لعملية Fenton للتخلص من أربعة أصباغ اصطناعية: fuschin الأساسي (BF)، Toluidine blue (TB) ، Chlorazol أسود (CB) والأخضر التفاعلي (RG12) 12. ثم تم تخصيص جزء كبير لدراسة بارامترية مفصلة باستخدام الصبغة الأخيرة (RG12).

مقارنة بالكلور وحده وبعد 30 ثانية من المعالجة ؛ يعمل محلول عند 16.32 ميكرومتر من كل صبغة ، يحتوي على 250 ميكرومتر من الكلور ، على تسريع التخلص بنسبة 60 ٪ مع 25 ميكرومتر من الحديد (II) ودرجة الحموضة = 5 للحديد (II) / الكلور وبنسبة 40 ٪ مع 50 ميكرومتر من الحديد (III) ودرجة الحموضة = 4 للحديد (III) / الكلور. وبالتالي في النظامين ، توفر إضافة Fe (II) أو Fe (III) تأزرًا ملموسًا.

أظهر استخدام كاسحات جذرية مثل النيتروبنزين وحمض البنزويك و t-بيوتانول وأزيد الصوديوم أن  $Cl_2^{\bullet}$  يلعب دورًا مهيمناً رئيسياً في عملية الأكسدة التي تشمل النظامين ، د الجذور التفاعلية الأخرى مثل  $OH^{\bullet}$  و  $ClO^{\bullet}$  و  $Cl^{\bullet}$  تم إثباتها في العملية ذات النشاط المنخفض.

بالنسبة لنظام Fe (II) / الكلور ، تم الحصول على معدلات تحلل أعلى بنسبة 80 ٪ عند pH=5 و pH=6 ، على الرغم من الحصول أيضاً على درجات عالية جداً من التحلل عند درجة الحموضة 3 و 4. عند pH=6 و pH=5 ، ساهمت جذور الهيدروكسيل بحوالي 11-22 ٪ في عملية التخلص الشاملة ، بينما لوحظت مساهمة ضئيلة عند درجة الحموضة 3.

بالنسبة لنظام الحديد (III) / الكلور ، تم الحصول على أفضل نشاط للجذور الحرة عند درجة الحموضة 4. ومع ذلك ، نجحت العملية أيضاً في درجة الحموضة 3-5 و 6.

بالنسبة لكلا النظامين ، تزداد كفاءة الإزالة مع زيادة جرعات الكلور والحديد إلى مستوى أمثل معين ، والذي تم بعده ملاحظة تأثير مثبط.

كان لأيونات الكبريتات والبروميد بالإضافة إلى الفاعل للمؤثر السطحي الكاتيوني Adogen 464 له تأثير مثبط على إنتاجية العملية.

لم تؤثر المكونات العضوية مثل الأحماض الدبالية والمواد الخافضة للتوتر السطحي (باستثناء Adogen 464) على كفاءة العملية. في المصفوفات الحقيقية ، تأثرت الكفاءة بشكل مختلف مع الأهمية النسبية. لوحظ انخفاض بنسبة 2 ٪ فقط في المياه المعدنية الطبيعية ، و 13 ٪ في مياه البحر و ~ 20 ٪ في مياه الأنهار لنظام الحديد (II) / الكلور. في ضوء هذه النتائج المشجعة ، من المناسب الاهتمام بهذين النظامين الناشئين من نظام POA من نوع Fenton ، نظراً لسهولة تنفيذهما باستخدام كواشف بسيطة ومتاحة وغير مكلفة (أملاح الحديد والتبييض) ، ودرجة الحموضة قريبة من المحايدة ، على عكس عملية فنتون ذات الكفاءة عند درجة الحموضة 3.

**الكلمات المفتاحية:** الأصباغ الاصطناعية؛ Fe (II) / عملية الكلور ؛ Fe (III) / عملية الكلور ؛ الجذر- $Cl_2^{\bullet}$ ؛ المصفوفات الحقيقية؛ تراجع ؛ POA.

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau, au même titre que l'air, est une ressource indispensable à tout être vivant sur terre. Elle entre dans différents usages, du plus élémentaire comme la consommation ou l'agriculture au plus avancé comme l'industrie avec toutes ses formes. Sa répartition étant non homogène à la surface du globe, cette ressource représente à la fois un enjeu politique, économique et stratégique. L'importance que revêt cette ressource fait que sa protection et sa conservation sont essentielles. En effet l'eau est soumise à différents types de pollution qui peuvent la rendre impropre voir dangereuse pour la consommation. Hormis l'accès limité à la ressource, dû à des sécheresses ou à une surconsommation, on distingue deux grands risques : le risque biologique et le risque chimique. L'eau étant un milieu où la vie peut se développer, c'est un bassin pour les microorganismes aussi bien bénéfiques que pathogènes pour les hommes, et donc un vecteur important de maladies. L'eau est aussi un solvant universel, en effet toutes les molécules organiques ou inorganiques peuvent, dans une certaine proportion, se solubiliser en son sein. Afin de réduire sa pollution par des substances toxiques et pathogènes, plusieurs procédés de traitement et de potabilisation ont été mis en œuvre dans la plupart des régions du monde.

Il est connu que l'industrie textile est un producteur de pollution car ses déchets sont constitués de molécules organiques réfractaires qui ne peuvent être traitées par les méthodes classiques de dépollution. Les colorants synthétiques sont constitués de colorants azotés qui sont parmi les principales sources de pollution dans l'eau. Les eaux polluées sont envoyées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. Cette situation est exacerbée par le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement appropriés capables de réduire les concentrations de substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. Les eaux usées mal traitées conduisent à une dégradation de la qualité des sources en eau et, ainsi de l'eau potable.

Les progrès les plus récentes dans le domaine du traitement de l'eau visent à rechercher des méthodes basées sur la formation d'espèces chimiques hautement réactives capables de décomposer les molécules les plus résistantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés inorganiques, tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ : ce sont les procédés d'oxydation avancés (AOP). Les AOP sont basés sur la génération in situ de radicaux hautement réactifs, dont le principal est le radical  $\cdot\text{OH}$ . Ces espèces chimiques sont capables d'oxyder une large gamme de polluants organiques de manière rapide et non sélective. Les

systèmes à phase homogène tels que:  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2$ ,  $Fe/H_2O_2$  ont été largement utilisés pour le traitement de l'eau, avec un certain succès et quelques limitations telles que le pH ou l'instabilité de l'ozone.

L'objectif général de ce travail est de développer des processus d'oxydation avancés émergents capable de répondre aux limitations des procédés classiques d'oxydation. Ces procédés  $Fe(II)/HClO$  et  $Fe(III)/HClO$ , dits type Fenton sont basés sur l'utilisation du chlore et du fer afin de produire des radicaux autres que  $\cdot OH$  et aussi réactifs. Il est nécessaire d'évaluer en détail l'applicabilité de ces procédés en tant que POA émergente en appréciant le rôle des différentes espèces réactives impliquées dans ce procédé homogène et en clarifiant les avantages et les inconvénients de ces procédés en ce qui concerne la limitation du pH et les charges de réactifs. De plus, il est nécessaire de vérifier la performance de ces procédés pour la dégradation des contaminants dans des matrices environnementales réelles, qui permettent de prédire la réactivité des espèces réactives produites avec les composants de la matrice aqueuse. Toutes ces tâches ont été peu traitées précédemment.

Ce manuscrit présentant les différents travaux effectués se compose de trois chapitres. Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique qui résume la problématique de la contamination des eaux par les polluants issus de l'industrie textile, suivie d'une présentation des différents procédés d'oxydation avancée.

Le deuxième chapitre, présente la démarche expérimentale, les matériaux nécessaires et les méthodes analytiques pour effectuer l'expérimentation.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de cinétique de la dégradation de colorant RG12 avec les deux systèmes  $Fe(II)/HClO$  et  $Fe(III)/HClO$ . Les espèces réactives responsables de la dégradation du RG12 ont été identifiées, un mécanisme réactionnel a été proposé, l'impact de différentes conditions de fonctionnement sur l'efficacité du procédé a été étudié, comme l'influence des sels, des matières organiques et la mise en œuvre des procédés dans plusieurs matrices environnementales réelles.

Enfin, une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans cette thèse.

## CHAPITRE I

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUES

#### I.1 Colorants

L'utilisation des colorants naturels remontent au néolithique, ils sont fabriqués à partir de pigments naturels d'origine minéral, végétal ou organiques et même d'animaux ou d'insectes, parmi les colorants naturels, on peut citer l'indigo, la malachite le rouge carmin... La mauvéine est le premier colorant synthétique découvert par William Henry Perkin en 1856, depuis, l'industrie a produit et développée plusieurs autres colorants synthétiques, ces colorants représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 800 000 t/an; dont une grande partie, environ 140 000 t/an sont rejetés lors des étapes de fabrication et de teinture des tissus ; ces rejets, composés de tensioactifs, de composés biocides, de suspensions solides, d'agents dispersants et mouillants, de colorants et de traces de métaux lourds, qui sont pour la plupart toxiques pour les êtres vivants (**Mansour et al., 2011**).

L'hétérogénéité de la composition des colorants rend difficile, presque impossible, l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles. (**Mansour et al., 2009**).

##### I.1.1 Définition et domaines d'application des colorants

Un objet est dit coloré lorsqu'il reçoit toutes les composantes de la lumière blanche, les absorbe et les diffuse ou les transmet. C'est cette composante diffusée ou transmise qui donne à l'objet sa couleur. Les colorants sont constitués principalement de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.).

À mesure que le nombre de cycles aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons augmente et le système conjugué s'étend. L'énergie des liaisons  $\pi$  décroît et l'activité des électrons  $\pi$  augmente, ce qui produit un déplacement vers des longueurs d'onde plus grandes. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons est mis sur un système aromatique conjugué, il rejoint la conjugaison du système  $\pi$ , la molécule absorbe à des longueurs d'onde plus grandes et donne des couleurs plus foncées (**Zhenwang et al., 2000**). Ces groupes sont notamment capables de transformer la lumière blanche du spectre visible

(380-750 nm) en lumière colorée. Chaque couleur correspond à une longueur d'onde bien spécifique.

Aujourd'hui, plus de 12000 composés chimiques sont associés au processus de coloration. Ils sont classés dans un index appelé Colour Index, C.I. a publié en collaboration avec deux sociétés, la British Society of Dyers and Colourists et l'American Association of Textile Chemists and Colorists (Colour Index., 1975). Ces index indiquent les caractéristiques essentielles de chaque colorant, telles que: sa formule chimique; sa couleur et sa teinte; sa résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à divers agents chimiques.

Les colorants sont fréquemment utilisés dans les industries du textile, du plastique, de la pharmacie, de l'alimentation, des cosmétiques, de la pâte à papier, du savon et du tannage (Rajgopalan et al., 1995 ; Routh et al., 1998 ; Ali et al., 2001 ; Koplín et al., 1999-2000). Néanmoins, l'industrie textile est toujours la plus grande utilisatrice de colorants. Les colorants synthétiques sont notamment appréciés pour leur stabilité chimique et photolytique, pour la facilité de leur synthèse et pour la variété de leurs couleurs. Leurs principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le tableau (I.1).

**Tableau (I.1):** Principaux groupes et chromophore et auxochromes (Bizani et al., 2006)

Groupes Chromophores	Groupes Auxochromes
Azo(-N=N-)	Amineprimaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Aminesecondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Aminetertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy
Sulfure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

### I.1.2. Classification des colorants

Les modes de classification des colorants se font de deux façons :

- selon la nature de leurs groupes chromophores,

➤ selon la nature de leurs groupes auxochromes.

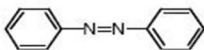
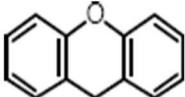
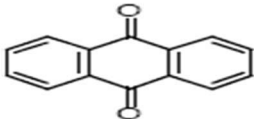
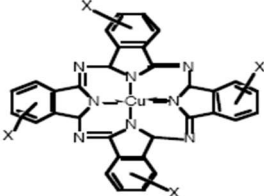
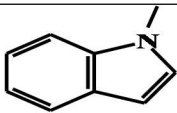
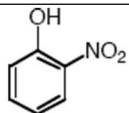
### I.1.2.1. Groupes auxochromes

Ce type de classification des colorants est basé sur la façon dont la couleur est utilisée et appliquée. Elle est plus valorisée par l'utilisateur car les informations sur la dissolution du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les différentes fibres et la nature de sa fixation sont connues. Cette classe de colorants comprend les colorants acides ou anioniques, les colorants basiques ou cationiques, les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants mordants, les colorants réactifs, les colorants azoïques insolubles et les colorants dispersés (Raghavacharya et al., 1997).

### I.1.2.2. Groupes chromophores

Ce principe de classification est basé sur la structure chimique des colorants (Swamy et al., 1998). Suite à cette classification, les différents types de colorants et leur structure principale sont regroupés dans le tableau (I.2).

**Tableau (I.2):** Types de colorant et structure principale selon la classification chimique.

Type de colorants	Structures principales	Type de colorants	Structures principales
Azoïques		Xanthène	
Anthraquinoniques		Phtalocyanines	
Indigoïdes		Nitrés et nitrosés	

Cependant, La seule propriété commune à tous les colorants de cette dernière classification est leur capacité d'absorption dans le visible. Enfin, une autre classification

peut être envisagée, basée sur l'état physique du colorant : à l'état solide il prend le nom de pigment et à l'état liquide il garde le nom de colorant. Pour les objectifs de la recherche, nous nous intéresserons à cette dernière classification qui est basée sur la structure chimique. Et plus particulièrement, nous nous intéresserons, dans cette étude aux colorants azoïques.

### I.1.3. Colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence d'un groupe fonctionnel azoïque ( $-N=N-$ ) reliant deux groupes alkyle ou aryle identiques ou non (azo symétrique et dissymétrique respectivement). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azoïque. Actuellement, sur plus d'un million de tonnes de colorants fabriquées annuellement dans le monde, 60 à 70 % sont des colorants azoïques (DosSantos et al., 2003). Les colorants azoïque peuvent être classés en trois sous-classes en fonction du nombre de liaison azo ( $-N=N-$ ), monoazo, diazo et triazo.

### I.1.4. Rejets chargés en colorants

Les rejets d'eaux usées contenant des colorants textiles provoquent des nuisances considérables en matière de pollution liée à l'eutrophisation, la bioaccumulation à long terme et même à un aspect non esthétique. Ces colorants ont un effet toxiques sur les microorganismes, la vie aquatique et humaine et réduisent la pénétration de la lumière dans les eaux contaminées. La majorité de la pollution des eaux usées issues des industries textiles provient des processus de teinture, de finition y compris le blanchiment, l'impression et raidissement.

La majorité des industries qui utilisent couramment les colorants traitent leur rejets avant de les déverser directement dans les milieux récepteurs (sol et eau) en respectant les normes requises, mais la décoloration n'est pas complète, cependant la plupart des pays pauvres ou émergent les rejettent sans traitement. De plus, le fait que le degré de fixation des colorants azoïques ne soit pas total, vient accentuer leur présence régulière dans les eaux usées (Pekakis et al., 2006).

Les principaux méfaits de l'industrie textile sur l'environnement sont ceux résultant du rejet d'effluents non traités (Bhatia, 2017), qui constituent 80% des émissions totales générées par cette industrie (Wang, 2016), en raison de la délocalisation dans les pays du tiers monde pour réduire les coûts de fabrication et de l'absence totale de traitement.



La plupart des eaux de rejets de l'industrie textile présentent des niveaux relativement élevés de demande biochimique en oxygène (DBO) de 80 à 6000 mg/L, de demande chimique en oxygène (DCO) de 2900 à 3000 mg/L et de solides en suspension entre 70 et 80 mg/L (**Setiadi, Andriani, et Erlania, 2006**), attribuées à une grande quantité de composés organiques non biodégradables, notamment les colorants textiles (**Orts, del Río, Molina, Bonastre, et Cases, 2018**). Leur présence dans les eaux, même en faible quantité (< 1 ppm), visible et indésirable, donne une couleur à un substrat donné (**Shamey et Zhao, 2014; Robinson et al., 2001**) à cause de la présence de groupes chromophores dans leur structure moléculaire, cependant la propriété de fixation de la couleur à la matière est liée aux groupes auxotrophes, qui sont polaires et peuvent donc se fixer d'autres groupes polaires (**Wardman, 2017**). Les eaux souterraines sont également polluées par les colorants par le lessivage du sol (**Khaled et al., 2009**).

Les colorants sont des composés organiques très solubles (**Mahapatra.,2016**), notamment ceux qui sont classés comme réactifs, directs, basiques et acides. Ils ont une grande capacité de solubilité dans l'eau, ce qui rend difficile leur élimination par les méthodes classiques (**Hassan et Carr, 2018**).

En plus des dommages liés aux aspects esthétiques dans les eaux de rejets, Les colorants textiles empêchent la pénétration de la lumière dans l'eau, ce qui réduit le taux de photosynthèse (**Setiadi et al., 2006; Carret et al., 2018 ;Imran et al., 2015**) et des niveaux d'oxygène dissous faibles affectant l'ensemble du biote aquatique (**Hassan et Carr, 2018**). Les colorants textiles sont également des produits toxiques, mutagènes et cancérigènes (**Aquino et al., 2014; Khatriet al., 2018**), subsistent en tant que polluants environnementaux et franchissent des chaînes alimentaires par biomagnification (**Sandhya, 2010; Newman, 2015**). En ce sens, une attention particulière doit être portée aux colorants textiles de type azoïque, dont 15 à 50 % ne se fixent pas au tissu pendant le processus de teinture et finissent dans les eaux usées qui sont couramment utilisées pour l'irrigation des terres agricoles (**Rehman et al., 2018**). L'utilisation de ces composés azoïques est très négative pour les milieux microbiens du sol (**Imran et al., 2015**) et pour la germination et la croissance des plantes (**Rehman et al., 2018**).

Plusieurs travaux de recherche sur la toxicité des colorants vis-à-vis organismes aquatiques ont été effectués. Le caractère complexant de certains colorants les amènent à séquestrer les ions métalliques provoquant la génotoxicité et la microtoxicité dans le milieu (**Foo et al., 2010**). La plupart des colorants azoïques ne sont initialement pas toxiques, sauf ceux comportant le groupement amine libre (**Brown et al., 1993**). Cependant, la dégradation

de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques (1,4- phénylènediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine) qui sont connues par leurs caractères cancérigènes et mutagènes.

Il est donc essentiel chercher des stratégies de traitement des rejets de colorants (Orts et al., 2018), dans le but de contribuer à la sauvegarde de l'environnement laissé aux futures générations (Jordão et al., 2018) par le biais de technologies physiques, chimiques et biologiques ou une combinaison de celles-ci (Setiadi et al., 2006) ou par de nouveaux procédés émergents, surtout qu'il a été observé que malgré les succès réalisés par les moyens physico-chimiques, ceux-ci impliquent des inconvénients générés par l'élimination des boues avec des coûts élevés (Imran et al., 2015).

## **I.2. Méthodes de traitement des effluents aqueux colorés**

Les colorants présents dans les rejets aqueux ont fait l'objet de nombreux procédés de traitement avec plus ou moins de réussite, certains ne font que déplacer le colorant d'une phase à une autre, d'autres procèdent à sa destruction systématique. Dans ce qui suit, sont présentées les techniques les plus appliquées, chacune avec ses avantages et ses inconvénients. Ils seront séparés en deux types : les méthodes dites classiques, généralement non destructives et les méthodes émergentes constitués principalement de procédés d'oxydations avancés (POA), destructives.

### **I.2.1 Méthodes classiques**

#### **I.2.1.1. Méthodes physico-chimiques**

L'adsorption est une technique qui permet le transfert du polluant de la phase liquide vers une phase solide. La phase solide (adsorbant) doit posséder des propriétés spécifiques, les plus importantes sont une affinité pour l'adsorbat et une surface spécifique suffisante. L'adsorbant qui possède ces caractéristiques et le plus utilisé est le charbon actif, notamment lorsqu'elles contiennent des polluants organiques tels les colorants (Adeyemo et al., 2015).

Concernant les colorants, l'adsorption sur le charbon actif n'est efficace que sur certaines classes de colorants (colorants cationiques, mordants, dispersés en cuve et réactifs) et dans une certaine gamme de pH (Khenifi et al., 2007). Cependant, l'adsorption ne solutionne pas le problème, elle déplace simplement la pollution d'une phase à une autre, ce qui pose ensuite un autre problème environnemental (Mohammed et al., 2014).

Les procédés membranaires permettent de retenir en amont les contaminants dont la taille est supérieure à celle des pores de la membrane afin de produire un perméat purifié et

un concentrât qui reçoit les impuretés inorganiques et organiques. Ainsi, l'ultrafiltration n'est applicable que pour la réduction de la DCO et des matières en suspension, et n'est vraiment efficace qu'avec la combinaison de la coagulation-floculation.

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique par lequel les particules ou les solides en suspension sont précipités, à l'aide de produits chimiques ajoutés (coagulants et flocculants) en espèces plus visibles et séparables (flocs). Dans ce processus, plusieurs facteurs tels que le type et la dose de coagulant/flocculant, le pH, la vitesse et le temps d'agitation, la température et le temps de rétention, influencent l'efficacité (**Khouni et al., 2011**). Mais en fin de traitement, le processus de coagulation/floculation génère de grandes quantités de boues, qui demandent des investissements additionnels pour une éventuelle valorisation. En général, les techniques physico-chimiques non destructives nécessitent une régénération et/ou un post traitement coûteux du concentrât solide. C'est pour cette raison que les méthodes classiques d'oxydation ont été proposées comme alternative

#### **I.2.1.2. Méthodes d'oxydation classique**

Les procédés de dépollution biologique sont conçus à partir de la biotransformation microbienne des colorants. Cependant, la majorité des colorants sont très résistants et non biodégradables. Si ces procédés sont bien adaptés à un grand nombre de polluants organiques, ils ne sont pas toujours utilisables pour les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la destruction des micro-organismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques conduisent à la production de grandes quantités de boues à traiter et augmentent donc le coût du procédé.

Quand les eaux usées contiennent des micropolluants toxiques, persistants et non biodégradables, les processus biologiques et physico-chimiques sont inefficaces il est nécessaire de recourir à l'oxydation chimique. Les techniques d'oxydation chimique peuvent oxyder partiellement ou totalement la matière organique, les microorganismes vivants, les bactéries et les métaux comme le fer ou le manganèse.

Pour cela, on utilise principalement des agents oxydants tels que le chlore, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Mais l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas nécessairement efficace pour éliminer les polluants organiques émergents. En effet, les colorants sont destinés à résister à la dégradation, ils sont donc chimiquement stables, non biodégradables, toxiques et cancérogènes (**Turhan et al., 2012**).

Globalement sur les traitements classiques appliqués aux colorants il est possible de tirer les conclusions suivantes :

Les techniques de traitement physico-chimiques comme l'adsorption (Yeh et al., 2002), la coagulation- floculation (Alinsafi et al., 2005) et la filtration (Métivier Pignon et al., 2003) sont problématiques car elles ne font que de transporter la pollution d'une phase à une autre et exigent un processus de prétraitement consécutif du concentrât.

Le traitement biologique (Paprowicz et al., 1988) est limité en raison de la grande stabilité des colorants (Wu et al., 2008), qui induit une faible minéralisation (Khouni et al., 2011 ; Alinsafi et al., 2005 ; Liu et al., 2007) et aussi la formation de grandes quantités de boues à retraiter, ce qui accroît le coût du processus.

L'oxydation chimique classique reste malgré tout insuffisante, soit pour des raisons de célérité (cinétique lente), soit du fait que certains polluants sont réfractaires, soit parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation des réactifs intermédiaires plus toxiques que le polluant initial.

Pour dépasser toutes ces limites, des technologies émergentes d'oxydation avancées, toutes basées sur la formation in situ d'espèces radicalaires oxydantes, ont été élaborées. Les principales techniques d'éliminations des colorants en phase aqueuse avec leurs avantages et leurs inconvénients résumées sont dans le tableau suivant :

**Tableau (L3):** Techniques d'éliminations des colorants en phase aqueuse avec leurs avantages et leurs inconvénients.

Procédé	Avantage	inconvénients
Adsorption ➤ Charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitement efficace avec un couplage de coagulation</li> <li>- Réduction des polluants (MES, matière organique, couleur)</li> <li>- Qualité de l'effluent traité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé non destructif avec des cinétiques parfois lentes</li> <li>- Investissement relativement élevé</li> <li>- Saturation rapide et encrassement des réacteurs (régénération coûteuse)</li> <li>- Inefficace sur certains types de polluants</li> </ul>
Physico-chimique ➤ Coagulation- Floculation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equipement simple et économiquement intéressant</li> <li>- Efficace pour les polluants en suspension et les particules colloïdales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite des produits chimiques (coagulants, décolorants, floculants) non réutilisables</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Réduction significative de la DCO</li> <li>-bonne réduction de la couleur</li> <li>- Efficace pour les polluants insolubles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Contrôle de l'effluent (pH, .....</li> <li>- Formation de boues (gestion, traitement, coût)</li> </ul>
<p>Membranaire</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Filtration</li> <li>➤ Osmose inverse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Technique simple, rapide et efficace (même à forte concentration)</li> <li>-Elimine tous types de molécules, sels et dérivés minéraux</li> <li>- Pas de produits chimiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cout d'investissement élevé</li> <li>- Procédés spécifiques et non destructifs (élimination du concentré)</li> <li>- Encrassement des membranes (incapable de traiter des volumes importants)</li> </ul>
<p>Biologique</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Biodégradation</li> <li>➤ Lagunage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Technique économiquement attractive (peu onéreux)</li> <li>- Elimine efficacement la matière organique biodégradable</li> <li>- Réduit la couleur</li> </ul>	<p>Nécessite un prétraitement physico-chimique</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation, gestion et maintenance de cultures biologiques</li> <li>- Spécifique à certains polluants et inefficace sur les composés non biodégradables</li> <li>- Procédés lents et inefficaces en présence de substances toxiques</li> <li>- Production importante de boues et produits de dégradation inconnus</li> </ul>
<p>Oxydation chimique</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Ozonation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé adapté à différentes charges de polluants</li> <li>-Elimination efficace de la pollution</li> <li>- Augmentation de la biodégradabilité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Investissement coûteux et besoin en énergie important</li> <li>- Production, transport et gestion des oxydants (autre que l'ozone)</li> <li>- Prétraitement indispensable</li> <li>- Formation de composés intermédiaires (inconnus) et production de boues</li> <li>- Pas d'effet sur la DCO</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Electrochimie</li> <li>-Electrolyse</li> <li>Electrocoagulation</li> <li>Electrofloculation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Procédé adapté à différentes charges de polluants;</li> <li>-Elimination efficace de la pollution;</li> <li>- Augmentation de la biodégradabilité.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Nécessite des produits chimiques (coagulants, floculants, sels)</li> <li>- Formation de boues (problèmes de filtrabilités)</li> </ul>
<p><b>Oxydation avancée</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Production in situ de radicaux réactifs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé émergent</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Photochimique</li> <li>➤ Photocatalytique</li> <li>➤ Fenton et type Fenton</li> <li>➤ Sonolyse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé intéressant (dégradation rapide, pas de production de boues)</li> <li>- Pas ou peu de produits chimiques</li> <li>- Minéralisation du composé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Economiquement en développement</li> <li>- Formation de sous-produits</li> <li>- Contraintes techniques</li> </ul>
--	---	---

## I.2.2 Procédés d'oxydation avancée POA

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont non biodégradables et toxiques et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, pouvant conduire à une minéralisation complète de ces polluants ont fait l'objet d'un grand intérêt dans les dernières décennies. Ce sont les procédés d'oxydation avancée (POA)s .

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation avancée, caractérisé par l'utilisation commune des espèces chimiques radicalaires, pour la dégradation des composés organiques récalcitrants. Parmi ces espèces radicalaires, la plus intéressante reste le radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$ , bien qu'il soit non sélectif, il possède un fort potentiel standard d'oxydation ( $E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/ESH}$ ) (Buxton et al., 1988).

### I.2.2.1. Radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$

Le radical hydroxyle est une espèce chimique formée par la rupture homolytique d'une liaison covalente. Cette caractéristique lui donne une grande réactivité par rapport à de nombreux composés organiques, inorganiques et bactériens. C'est une espèce très réactive caractérisée par une demi-vie d'environ  $10^{-9}\text{s}$  (Pulgarin et al., 1991).

En général, le mécanisme d'action du radical hydroxyle dépendra de la nature du substrat polluant: structure aliphatique ou aromatique, saturée ou insaturée, présence éventuelle de groupements activants et/ou désactivants, etc. Toutefois, les réactions d'oxydation des substances organiques par les radicaux hydroxyles en milieu aqueux sont principalement interprétées par quatre modes d'action différents.

**Tableau (I.4):** Potentiels standards d'oxydoréduction de quelques oxydants (Mokrini et al, 1997).

Oxydant	E° (V/ENH)
•OH	2,80
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
HO <sub>2</sub> •	1,70
Cl <sub>2</sub> •-	2,09
CO <sub>3</sub> •-	1,78
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

**a. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)**

Les radicaux hydroxyles peuvent par abstraction d'atome d'hydrogène des substrats organiques créer des sites radicalaires, sur lesquels l'oxygène peut attaquer pour conduire à une rupture homolytique d'une liaison C-H:

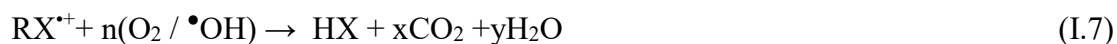
**b. Addition électrophile sur des liaisons insaturées (hydroxylation)**

Les radicaux hydroxyles attaquent facilement les sites de forte densité électronique tels que les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcyne :

**c. Transfert d'électrons (oxydoréduction)**

Le transfert d'électrons intervient lorsque la molécule polluante possède des substituant halogènes ou un obstacle stérique qui bloque les attaques nucléophiles. Dans ce cas, ce phénomène génère des radicaux organiques qui vont donner des radicaux hydroxyles par

addition de dioxygène, ce qui initie des réactions en chaîne de dégradation oxydative jusqu'à la minéralisation du polluant.



### I.2.2.2. Radical chlore et dichlorure ( $Cl^{\bullet}$ / $Cl_2^{\bullet-}$ )

#### a) Caractéristiques physico-chimiques

Ces radicaux peuvent être détectés par spectrométrie UV/Visible aux longueurs d'onde suivantes (Buxton et al., 1988 ; Nagarajan et al., 1985) :

$Cl^{\bullet}$  : 340-350 nm

$Cl_2^{\bullet-}$  : 454 nm

Le potentiel d'oxydation des radicaux  $Cl^{\bullet}$  et  $Cl_2^{\bullet-}$  est presque aussi élevé que celui de  $\bullet OH$  (De Laat et al., 2004):

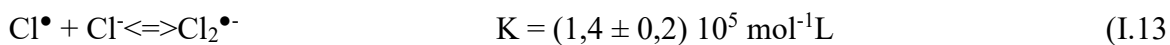
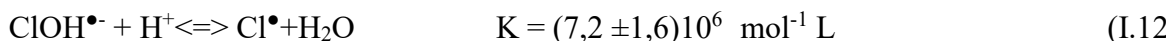
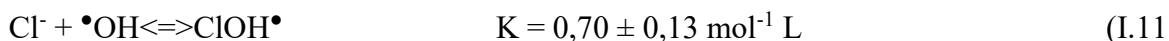


Comme le radical hydroxyle, les radicaux  $Cl^{\bullet}$  et  $Cl_2^{\bullet-}$  peuvent réagir par transfert d'électron, arrachement d'un atome d'hydrogène ou addition sur une double liaison. Notez que les ions chlorures sont souvent présents dans la solution à cause de l'apport de NaCl (augmentation de la conductivité) ou de HCl (acidification). Le radical  $Cl_2^{\bullet-}$  est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydoréduction égale à 2,09V (ENH) pour le couple  $Cl_2^{\bullet-}/2Cl^-$  (Shwarz et al., 1984).

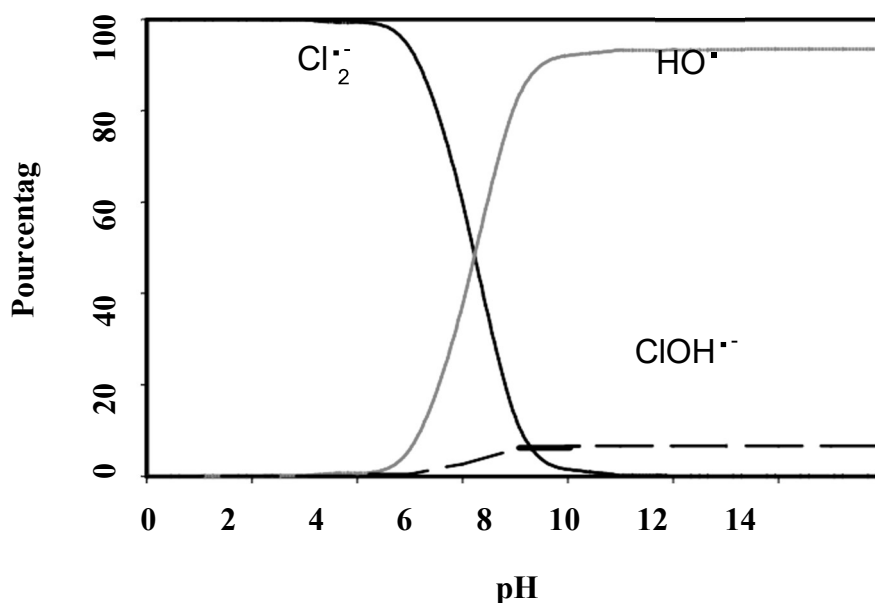
#### b) Méthode expérimentale d'obtention des radicaux chlorés $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$

La formation des radicaux  $Cl^{\bullet}$  et  $Cl_2^{\bullet-}$  peut provenir de plusieurs réactions : l'oxydation de l'ion chlorure par le radical hydroxyle formant le radical chlorure  $Cl^{\bullet}$  suivant une série de réactions réversibles proposées par (Jayson et al., 1973; De Laat et al., 2004):





Ainsi, De Laat et al. ont montré que le radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  est majoritaire à  $\text{pH} < 4$  (figure (I.1)).



**Figure(I.1) :** Influence du pH sur la répartition des radicaux pour une concentration totale en ions  $\text{Cl}^-$  égale à  $0,1 \text{ M}$  (De Laat et al., 2004)

- La photolyse d'un composé organochloré (comme le 4-chlorophénol, par exemple) :



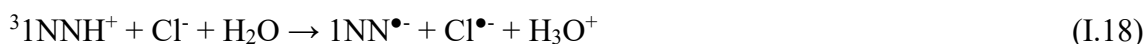
- La photolyse de l'ion chlorure à  $\lambda < 200 \text{ nm}$  (Buxton et al., 1988) :



- La photolyse du complexe  $\text{FeCl}^{2+}$  (Thorton et al., 1973; Nadtochenko et al., 1998):



L'utilisation du triplet d'un photosensibilisateur en présence d'ions  $\text{Cl}^-$  (Brigante et al., 2011):



### c) Réactivité des radicaux chlorés $\text{Cl}\cdot/\text{Cl}_2\cdot^-$

La décomposition de  $\text{Cl}_2\cdot^-$  a été étudiée en détail tant en photolyse flash qu'en radiolyse pulsée. Il a été montré qu'en présence d'une faible concentration de  $\text{Cl}_2\cdot^-$ , sa cinétique de disparition suivait un ordre 1 tandis qu'en présence d'une forte concentration, sa cinétique de disparition suivait une cinétique d'ordre 2.

#### ➤ Avec des composés minéraux

Peu d'études existent concernant la réactivité des radicaux  $\text{Cl}\cdot/\text{Cl}_2\cdot^-$ . Cependant, lors de l'étude du procédé Fenton, il a été montré que  $\text{Cl}\cdot$  et  $\text{Cl}_2\cdot^-$  réagissaient avec le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène. Les réactions impliquées sont consignées dans le tableau (I.5).

**Tableau (I.5) :** Réaction des radicaux  $\text{Cl}\cdot$  et  $\text{Cl}_2\cdot^-$  avec quelques composés inorganiques

N°	Réactions	k (mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )	Références
(I.20)	$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	1,0x10 <sup>9</sup> (2,0±0,3) x10 <sup>9</sup>	De Laat et al,2004 Yu et al,2003a
(I.21)	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	4,1x10 <sup>4</sup> (1,4±0,2) x10 <sup>6</sup>	De Laat et al,2004 Yu et al,2003a
(I.22)	$\text{Cl}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$	5,9x10 <sup>9</sup>	De Laat et al, 2004
(I.23)	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FeCl}_2$	1,4x10 <sup>7</sup>	De Laat et al, 2004

#### ➤ Avec des composés organiques

Les constantes de vitesse d'oxydation de ces radicaux avec certains composés organiques sont de l'ordre de 10<sup>3</sup> à 10<sup>8</sup> mol<sup>-1</sup>.L s<sup>-1</sup>.

En résumé, les constantes de vitesse de réaction des radicaux  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  avec des composés organiques en milieu aqueux n'ont pas encore été largement étudiées. En présence d'ions chlorures et en milieu acide, la réaction des radicaux hydroxyles avec les ions chlorures entrainera la formation de faible quantité de radicaux  $\text{Cl}^\bullet$  et d'une majorité de radicaux  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  peuvent être moins réactifs que les radicaux hydroxyles. Les radicaux chlorés  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  sont encore peu étudiés, et les quelques études réalisées à ce sujet traitent surtout leur rôle dans la phase aqueuse.

Par conséquent, il est important de déterminer le rôle, l'impact et la réactivité des radicaux chlorés sur les polluants dans le milieu aqueux, et des études approfondies sont nécessaire pour évaluer la contribution possible de ces radicaux dans la dégradation de composés étudié et aussi il est nécessaire de caractériser les produits de dégradation formés.

### 1.2.3. Procédés d'oxydation avancée non photochimiques.

#### 1.2.3.1. Procédé Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

Le réactif Fenton est le système d'oxydation radicalaire le plus connu. Il s'agit d'un mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques en vue de générer des espèces radicalaires ( $\bullet\text{HO}$ ,  $\text{HO}\bullet_2$ , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (Lin et al., 1997). En catalyse homogène, les couples redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène, suivant l'équation générale (réaction (I.24)).



Le système de Fenton est le siège de nombreuses réactions chimiques dont le tableau (I.6) présente une liste limitée de réactions résumant le mécanisme impliqué.

Le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) est destiné pour traiter les eaux usées de différentes compositions qui contiennent des composés organiques non biodégradables. Cependant, son efficacité dépend de plusieurs paramètres dont les plus importants sont les suivants: le pH (Sun et al., 2007), la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  (Oturant et al., 2010), la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Bautista et al., 2007), la concentration initiale des polluants (Bouafia-Chergui et al., 2010) et la température (Gulkaya et al., 2006).

**Tableau (I.6):** Les mécanismes de réactions du système Fenton et les constantes cinétiques correspondantes (Oturán et al., 2004).

Réaction	k (mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )	Réaction
<b>Initiation:</b>		
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \bullet\text{OH}$	51-76	(I.25)
<b>Catalyse : régénération du fer(II)</b>		
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\bullet$	$3,1 \times 10^{-3}$	(I.26)
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$2 \times 10^4$	(I.27)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \times 10^7$	(I.28)
<b>Propagation :</b>		
$\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\bullet$	$3,3 \times 10^7$	(I.29)
$\text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\bullet^-$	$1,6 \times 10^5$	(I.30)
$\text{RH} + \text{HO}\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\bullet$	$10^7-10^9$	(I.31)
$\text{ArH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ArH}\bullet\text{OH}$	$10^8-10^{10}$	(I.32)
<b>Inhibition :</b>		
$\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^8$	(I.33)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^6$	(I.34)
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2\bullet^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$	(I.35)
$\text{HO}_2\bullet + \text{O}_2\bullet^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$	(I.36)
$\text{HO}_2\bullet + \text{HO}\bullet_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$	(I.37)

$\text{HO}^{\bullet}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \times 10^9$	(I.38)
$\bullet\text{OH} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10}$	(I.39)
$\bullet\text{OH} + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^- + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$	(I.40)
$\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$	(I.41)
$\text{H}_2\text{O}^{\bullet} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{HO} + \bullet\text{OH}$		(I.42)

- **Effet du pH**

L'effet du pH sur la réaction de Fenton au cours de l'oxydation des polluants organiques a été bien élucidé et présente un optimum dans l'intervalle 2,8-3,0. En effet, pour des pH inférieures à 2,5, la réaction prépondérante conduit à la formation de l'ion  $\text{H}_2\text{O}_3^+$  selon l'équation (réaction (I.43)) ci-dessous.



Cependant, cet ion est moins réactif que le peroxyde d'hydrogène vis-à-vis du  $\text{Fe}^{2+}$ , ce qui limite la production des radicaux hydroxyles. En revanche à des valeurs de pH supérieures à 4, les ions ferriques forment de précipité d'hydroxyde,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ( $k_s = 10^{-38}$ ) et limite la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , par conséquent la production de radicaux  $\bullet\text{OH}$ .

- **Effet de la température**

L'effet de ce facteur sur la réaction de Fenton lors de l'étude du traitement de certains colorants textiles, montre une légère amélioration du taux d'élimination du COT en fonction de la température avec un optimum de 50°C (Meric et al., 2005). Ces observations sont expliquées par la faible énergie d'activation de l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire (Rivas et al., 2007).

- **Effet de la concentration des sels de fer**

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de ce paramètre. Il a été démontré qu'une forte concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  (comme catalyseur), diminue le taux de minéralisation à cause de la réaction parasite entre  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

- **Influence de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Le rapport de concentration  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ , est un paramètre important qui détermine le taux de l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Aux faibles rapports et dans des milieux suffisamment acides ( $0 < \text{pH} < 3$ ), les réactions d'initiation (I.25) et de terminaison (I.41) sont prédominantes. En revanche, l'augmentation du rapport R favorise la réaction de propagation (I.29) et la formation du radical hydroperoxyde  $\bullet\text{OH}_2$  qui peut réduire ensuite  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et propager le cycle de décomposition (**Deng et al., 2006**). Ainsi, un excès de réactifs peut avoir un effet inhibiteur, car  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  peuvent devenir des piègeurs de radicaux hydroxydes (réactions (I.29) et (I.33)) et causer une diminution de la dégradation de la matière organique.

Plusieurs travaux ont visé la dégradation des polluants organiques réfractaires par activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux. Par exemple, (**Goelet et al., 2003**) ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) dans la dégradation du naphthalène présent dans les eaux destinées à la consommation humaine. En outre, L'oxydation de Fenton a été utilisé pour la décoloration des effluents des industries de la teinture (**Kuo, 1992**), pour la dégradation de composés organiques toxiques tels que les phénols (**Eisenhauer, 1964; Kang et al., 2002; Zazo et al., 2005; Kavitha et Palanivelu, 2004**), le nitrophénol (**Wang et al., 1999; Kavitha et al, 2005**), nitrotoluène (**Li et al., 1997; Liou et al., 2003**), le crésols (**Kavitha et Palanivelu, 2005**), les chlorophénols (**Watts et al., 1990**). Des rendements de dégradation élevés ont été obtenus dans des conditions de fonctionnement optimales; Cependant, l'économie du procédé, pour le traitement des eaux usées à l'échelle industrielle, est très dépendante de la consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (**Bautista et al., 2008**). Cependant, malgré sa facilité à mettre en œuvre, ce procédé présente quelques inconvénients tels que:

- pH fortement acide, son ajustement avant le traitement, nécessite une étape au procédé et par conséquent augmente son coût;
- la formation des résidus métalliques (hydroxyde de fer) lorsque de fortes concentrations sont utilisées induisant une pollution secondaire qui nécessite un coût supplémentaire.
- l'utilisation de grandes quantités de réactifs, qui malgré donne un faible taux de minéralisation

Ces inconvénients liés au procédé ont poussé de nombreux chercheurs à développer des systèmes plus efficaces. Il s'agit des procédés développés par couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton et l'électrochimie (électro-Fenton), Fenton et la photochimie

(photo- Fenton),  $\text{H}_2\text{O}_2$ /périodate ( $\text{IO}_4^-$ ), afin d'optimiser la production des radicaux hydroxyles afin de traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

### 1.2.3.2. Procédé électro-Fenton

Le procédé Electro-fenton est un procédé d'oxydation avancée (POA) permettant la production de radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ). Ces intermédiaires radicalaires très réactifs permettent d'oxyder et d'éliminer efficacement les polluants organiques.

Ce procédé est basé sur la production de radicaux hydroxyles utilisant comme seul réactif l'oxygène pour générer du  $\text{H}_2\text{O}_2$  par réduction électrochimique. Ce dernier formera des ( $\cdot\text{OH}$ ) par action d'un ion ferreux présent en quantité catalytique et régénéré électrochimiquement (**Oturan et al., 2000; Brillas et al.,2009**).

Les avantages d'un tel procédé par rapport aux autres POA (photochimie, photocatalyse, oxydation chimique homogène, Fenton) sont (bien que ce dernier nécessite aussi un pH fortement acide):

- i. la production in situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , limitant les risques liés au transport et à sa conservation;
- ii. la possibilité de contrôler la cinétique et d'étudier le mécanisme de dégradation;
- iii. la régénération continue du  $\text{Fe}^{2+}$  à la cathode favorise une grande vitesse de dégradation;
- iv. l'absence de formation de boues et d'ajout de réactifs supplémentaires;
- v. une faisabilité et un faible coût d'investissement et de fonctionnement en optimisant les paramètres opératoires.
- vi. le contrôle de la production des réactifs et l'élimination des risques de manipulation de produits réactifs

En général et du point de vue opérationnel, les procédés électrochimiques fonctionnent dans les conditions ambiantes, d'où une grande adaptation avec l'environnement; sont très faciles à utiliser d'une manière autonome. La réaction de Fenton électrochimisée a déjà été exploitée avec succès pour la dégradation et la minéralisation de nombreux et différents composés organiques, tels que les chlorophénols. (**Oturan et al., 2001**), le chlorure de 1- butylpyridinium (**Mejjide et al.,2017**), le diméthoxyhydroquinone (**Lyngsie et al., 2018**), les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides) (**Dominguez et al.,2018; Gözmen et al.,2003; Brillas et al., 1995**) et les polluants pharmaceutiques (**Oturan et al., 2017; Sopaj et al., 2016**), Miron (**Miron et al., 2019**) ont proposé une nouvelle gamme d'électrodes pour le procédé électro-électro Fenton

par une voie innovante, i.e. par synthèse par voie sol-gel de composites feutre de carbone- hybrides organique-inorganique de structure de type talc en employant de l'aminopropyltriméthoxysilane, des chlorures de magnésium et de fer(III) hexahydratés, du feutre de carbone et de l'éthanol.

#### 1.2.4. Procédés d'oxydation avancée photochimiques

Les procédés d'oxydation avancée photochimiques constituent un outil simple, efficace et intéressant sur le plan économique et écologique pour éliminer les micropolluants organiques présents dans les effluents aqueux. Ils ont le pouvoir à la fois de désinfecter et de traiter les contaminants. et sont par conséquent devenues très attractives ces dernières années. On peut faire une classification de ces procédés en trois catégories: photolyse directe, procédés photochimiques en phase homogène (UV/oxydant, photo-Fenton (UV/oxydant/M<sup>n+</sup>), photocatalyse hétérogène (UV/oxydant/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) ou M représente un élément métallique.

##### 1.2.4.1. Photolyse directe

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière ultraviolette (UV) ou visible par le polluant organique (poll). Bien que le mécanisme s'avère complexe dans les eaux naturelles et dépende du type de substrat; il peut être schématisé par les principales étapes suivantes:



Avec  $h\nu$  : photon ;  $\text{poll}^*$  : polluant dans un état électronique excité ; X : solvant, polluant ou autre(s) molécule(s) présente(s) dans la solution. Les photo-produits peuvent être ensuite totalement ou partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation (**Oturanet al., 2004**).

##### 1.2.4.2. Photocatalyse homogène

La photodégradation indirecte est fondée sur la photolyse des agents oxydants par la lumière UV pour former des radicaux hydroxyles, lesquels réagissent ensuite avec les polluants organiques.



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

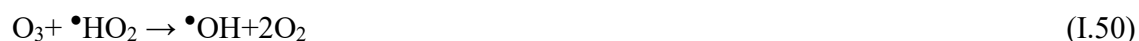
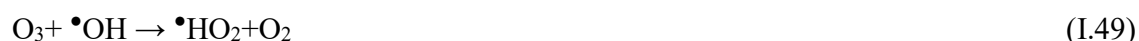
La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'ondes comprise 200 et 300 nm provoquent la rupture homolytique de la liaison O-O de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Buxton et al., 1988).



La vitesse de cette réaction est influencée par plusieurs paramètres (Crissot., 1996) tel que le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines, l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et la dégradation des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène et le benzène (Doré., 1989). La principale limite de ce procédé est due au faible coefficient d'absorption de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\epsilon = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 253,7 nm) (Rodríguez et al., 2002).

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

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'absorption à 253,7 nm (Craeynest et al., 2004). Cette réaction mène à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour détruire les polluants organiques et les bactéries.



Toutefois, dans le système (O<sub>3</sub>/UV), les réactions parasites ((I.38) et (I.41)), se produisent et affectent l'efficacité du procédé. Cette combinaison est particulièrement avantageuse dans la mesure où le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ( $\epsilon_{254} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) est supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène ( $\epsilon_{254} = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) à 253,7 nm. Le procédé O<sub>3</sub>/UV a été appliqué pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COV). En outre, le procédé (O<sub>3</sub>/UV) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de

polluants organiques tels que les pesticides (Lafi et al., 2006), les composés pharmaceutiques (Ketoprofen)(Illés ou al.,2014), les antibiotiques (Balcioglu et al., 2004),les méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, et Benzyl-paraben(Asgariet al.,2019), le 1,4-dioxane (Wang et al.,2020), les micropolluants: atrazine, alachlor, bisphenol A et 1,7-a-ethinylestradiol (Wardenier et al., 2019), colorants (Hsing et al., 2007).

#### 1.2.4.2.3. Procédé photo-Fenton homogène

La réaction de Fenton est un processus qui est efficace en présence de Fe(II). La réaction de Fenton ralentit au fur et à mesure que le Fe(III) se forme et le degré de minéralisation reste limité. Il a été prouvé que des radiations dans le domaine spectral UV et/ou visible augmentent les vitesses d'oxydation et le taux de déminéralisation. (Pignatello., 1994;J. De Laat., 1999; Bauer., 1997).

Un mécanisme simplifié du procédé photo-Fenton, peut être décrit:



L'efficacité du processus photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe(III) et peroxyde d'hydrogène, du pH et évidemment de l'intensité lumineuse (Sauleda et al., 2001). Ces paramètres affectent l'efficacité de la même façon que dans la réaction de Fenton classique. Malgré que la lumière UV favorise une régénération rapide du  $\text{Fe}^{2+}$  et par conséquent une cinétique rapide, cet apport continu d'énergie externe constitue le principal inconvénient du procédé photo- Fenton. En effet, il faut tenir compte des caractéristiques spectrales et de la puissance des lampes utilisées, des types de polluants, de la turbidité de la solution et, évidemment génère des coûts d'installation et de fonctionnement supplémentaires.

De nombreux travaux ont porté sur l'application du procédé photo-Fenton dans le traitement des effluents industriels. Par exemple, il a été utilisé pour le traitement des effluents textiles, L'étude du traitement des colorants tels que le RB5 (Lucas et al., 2006); le RY14 (Muruganandham et al., 2006) et le réactif Orange 4 (Muruganandham et al., 2004), C.I. Acid Orange 7(Zhong et al., 2011), blue de methylene(Zhao et al., 2020), Rhodamine B(Li et al., 2019).

Cependant, ce procédé bien qu'il soit beaucoup plus efficace que le procédé Fenton demande un coût énergétique plus élevé et a les mêmes inconvénients concernant l'ajustement d'un pH acide, la production de boues :

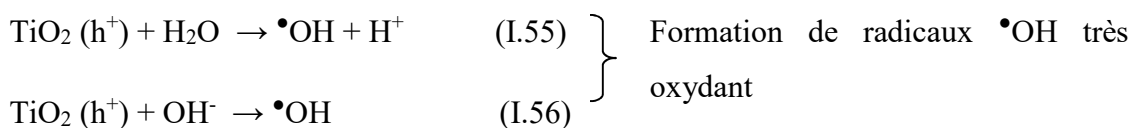
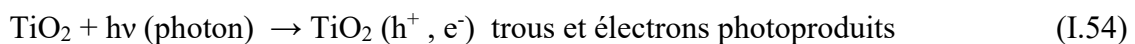
### 1.2.4.3. Photocatalyse hétérogène

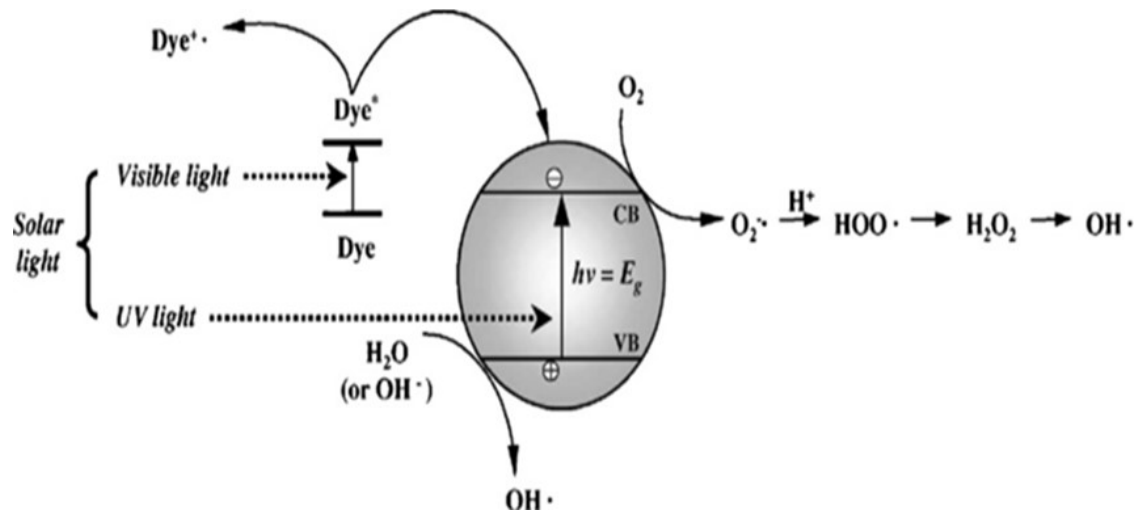
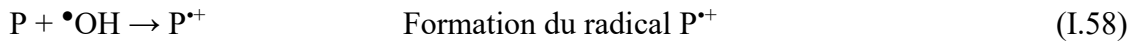
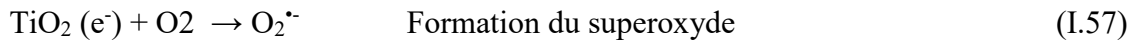
#### 1.2.4.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'absorption d'un photon par un semi-conducteur. Le photon doit avoir une énergie supérieure au gap du semiconducteur pour en extraire un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Des vides appelés trous (holes  $h^+$ ) sont produits dans la bande de valence. Si la recombinaison des trous est empêchée, en faisant intervenir dans le milieu un capteur d'électron, souvent de l'oxygène dissous transféré dans le milieu liquide, un système d'oxydoréduction se met en place. La phase de réduction est au niveau de l'accepteur d'électrons, en effet l'oxygène dissous est réduit en radical superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  ou selon le pH en radical hyperoxyde  $HO_2^{\bullet}$  tandis que les trous constituent la phase d'oxydation par lesquels les molécules d'eau et les ions  $OH^-$  adsorbés à la surface du semiconducteur conduisent aux radicaux  $OH^{\bullet}$ , très réactifs et non sélectif. Notons que la phase de réduction peut conduire aussi aux radicaux  $^{\bullet}OH$ , en effet les radicaux générés  $O_2^{\bullet-}$  et  $HO_2^{\bullet}$  (moins réactifs) peuvent donner après une série de réactions radicalaires du  $H_2O_2$  qui à son tour donne des radicaux  $^{\bullet}OH$  (Lachheb et al., 2002; Boroski et al., 2009).

Une molécule de polluants organiques P dissous (comme les colorants) est transformée par les radicaux  $^{\bullet}OH$  en radical  $P^{\bullet+}$ , donneur d'électron, susceptible de réagir ensuite avec  $O_2^{\bullet-}$ ,  $H_2O$  ou  $O_2$  pour se déprotonner par exemple s'il est acide ou en réducteur dans le cas où P est un cationique (figure (I.2)). Ces différents transferts électroniques créés par le procédé photocatalytique sont à la base de l'oxydation et de la réduction des différents micropolluants ou microorganismes adsorbés à la surface du semi-conducteur. Le but ultime est une minéralisation complète.

Les différentes étapes décrites ci-dessus sont représentées par les réactions suivantes :





**Figure (I.2):** Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse (Rauf et al., 2009).

#### 1.2.4.3.2. Semi-conducteurs

Plusieurs semi-conducteurs ont la capacité de générer les radicaux hydroxyles pour l'oxydation des polluants organiques, l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) de forme anatase (80%) et rutile (20%) a été le plus utilisé en raison :

- Non toxique (mis à part quelques réserves récentes concernant les nanoparticules);
- Abondant et coût peu élevé;
- Bonne activité photocatalytique.

La principale limite de la plupart de ces photocatalyseurs est liée d'une part à leur bande d'énergie relativement large, notamment 3,2- 2,97 eV pour  $\text{TiO}_2$  anatase (Zhang et al., 2010); 3,02 eV pour  $\text{TiO}_2$  (Ghikov et al., 2009) et 3,2 eV pour ZnO (Feng et al., 2014). Par conséquent, leur activation nécessite de la lumière UV ( $\lambda < 380$  nm), représentant seulement 4% de la lumière solaire (dans le cas d'une photocatalyse solaire plus intéressante du point de vue énergétique). D'autre part, la vitesse de recombinaison des trous positifs, réduit de façon systématique l'efficacité d'oxydation. Comme alternative, les oxydes de Fer à des degrés d'oxydations variables et une composition chimique

convenable, semblent être prometteur à cause de leur faible bande d'énergie et leur stabilité chimique (Cong et al., 2014). En effet, il a été rapporté que les oxydes de fer absorbent 40% de la lumière solaire (Zhang et al., 2010), soit 10 fois plus que le TiO<sub>2</sub>. Cependant, parmi les oxydes et hydroxydes de fer bien connus, seul l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est largement utilisé en photocatalyse hétérogène (Aredes et al., 2012). Néanmoins, l'hématite présente quelques limites tels que: l'incapacité des électrons de la bande de conduction à réduire l'oxygène dissous O<sub>2</sub> (Bi et al., 2013) et le faible parcours moyen des trous photo-générés pour arriver à la surface où se produisent les réactions d'oxydation (Liang et al., 2014). Par conséquent, pour améliorer leur efficacité plusieurs recommandations ont été formulées tels que le dopage (Tang et al., 2012) par les hétéroatomes, les métaux nobles; la formation des composites en les associant à d'autres semi-conducteurs ou la substitution des atomes de fer par certains métaux de transition (Xiao et al., 2014; Pang et al., 2015). Sathishkumar et al. (Sathishkumar et al., 2013) ont exploré l'ajout d'une charge de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aux nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pour la dégradation du réactif rouge 184 et ont noté un accroissement de l'activité photocatalytique et des propriétés magnétiques. En plus de la formation des espèces réactives oxygénés et des trous par les oxydes de fer, il est important de prendre en considération la formation des radicaux par les ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> de la surface du catalyseur. En effet, la dissolution du photocatalyseur, entraîne des ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en solution aqueuse. Une fois en phase aqueuse, ces ions accélèrent la dégradation des polluants organiques par les réactions Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), like-Fenton (Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et même photo-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV). Cependant, la photocatalyse présente aussi quelques limites tels que:

- a. La difficulté de séparation des nanoparticules, en particulier celles de TiO<sub>2</sub>.
- b. La courte distance de diffusion (2-4 nm) des trous et la faible mobilité (0,01-0,1 cm<sup>2</sup>/Vs<sup>4</sup>) des électrons (Zhang et al., 2010), par conséquent, il se produit une rapide recombinaison des trous et électrons en quelques nanosecondes (Xu et al., 2012).

#### 1.2.4.3.3. Application dans le traitement des effluents textiles

Plusieurs études ont été effectuées sur une grande variété de polluants organiques. Carey et al (Carey et al., 1976) furent les premiers à publier une étude concernant la dégradation photocatalytique du biphenyle et du chlorophenyle en présence du dioxyde de Titane ; depuis, plusieurs études utilisant le procédé TiO<sub>2</sub>/UV ont été réalisées (Jakob et al., 1993); entre autres celles appliquées à l'élimination des colorants synthétiques en milieu

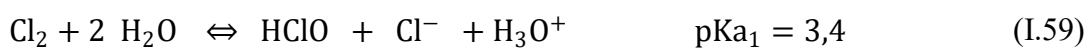
aqueux. Plusieurs colorants azoïques ont été dégradé en présence de la lumière UV artificielle émise à partir de lampes (Bianco et al., 2001) ou en présence d'irradiation solaire (Wang et al., 1999) et (Chen et al., 2000).

De nombreux autres travaux ont porté sur l'application du procédé photocatalytique au traitement des colorants tels que le rouge solophényle 3 BL qui a fait l'objet d'un travail réalisé par Habibi (Habibi et al., 2005, 2007), le Bleu de méthylène (Nagaveni et al., 2004), le Méthyle orange et l'orange II (Augugliaro et al., 2002), la Rhodamine B (Li et al., 2020), le Bleu de méthylène et Méthyle orange (Chandel et al., 2019) ou le réactive rouge 45 (Peternel et al., 2007).

### I.3. Travaux réalisés sur l'élimination des effluents utilisant HClO

- **La chloration**

Le chlore est le produit le plus utilisé dans la décontamination de l'eau potable, il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO<sup>-</sup>) et l'ion chlorure (Cl<sup>-</sup>).



L'acide hypochloreux, majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. Il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. Il traverse alors la membrane cytoplasmique, contrairement à l'ion hypochlorite, qui ne pénètre pas du fait de sa charge négative (Sips et al., 1981) l'intérieur de la cellule, le HOCl bloque toute activité enzymatique, provoquant ainsi la destruction cellulaire (Albrich et al., 1982). De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques (Acero et al., 2008).

Hara et al (Hara et al., 2020) ont utilisé le processus d'oxydation avancée de la photolyse ultraviolette du chlore (UV/chlore), le système est plus sélectif en milieu acide qu'en condition basique. Dans cette étude, une cellule électrochimique à deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'anions comme diaphragme a été introduite dans un réacteur UV/chlore pour réaliser une opération sans réactif en utilisant des protons produits

par l'anode et du chlore libre. L'élimination du 1,4-dioxane par le procédé UV/électrochlore sans réactif a été estimé à 15,7 kWh/(ordre de m<sup>3</sup>), ce qui est comparable à celui des procédés AOP classiques tels que les procédés O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV et UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Des constantes de vitesse de second ordre inconnues pour les réactions de trois pesticides organophosphorés (chlorpyrifos, chlorfenvinfos et diazinon) avec le chlore ont été déterminées dans l'étude de **Acero (Acero et al., 2008)**, et l'influence du pH et de la température a été établie. Il a été constaté qu'une augmentation du pH a un effet négatif sur le taux de dégradation des pesticides. Les réactions des espèces de chlore avec le chlorpyrifos et le diazinon ont également été calculées, ce qui a permis de conclure que la réaction entre l'acide hypochloreux et le pesticide est prédominante à pH neutre. L'élimination de ces pesticides dans les eaux de surface a également été étudiée. Une dose de chlore de 2,5 mg L<sup>-1</sup> a suffi pour oxyder presque complètement le chlorpyrifos et le diazinon. L'élimination du chlorfenvinfos n'était pas appréciable. Par conséquent, la chloration est une option réalisable pour l'élimination des pesticides organophosphorés avec groupe phosphorothioate lors des processus d'oxydation et de désinfection, mais pas pour l'élimination des pesticides avec groupe phosphate.

**Carra (Carra et al.2020)**, ont montré la faisabilité de l'utilisation du procédé UV/Chlore avec des UV-LED pour l'élimination des pesticides dans l'eau potable. Les résultats suggèrent qu'un compromis est nécessaire entre le pH, la concentration de chlore et la stratégie de dosage du chlore pour éliminer les pesticides, mais aussi pour minimiser la formation de sous-produits de désinfection. Un prétraitement efficace est nécessaire pour garantir une faible concentration en COD. Cela permet d'effectuer le processus sans avoir à ajuster le pH. En outre, il est possible d'utiliser des concentrations de chlore plus faibles.

Les possibilités techniques d'une réaction de type Fenton de l'ion cuivreux (Cu<sup>+</sup>) avec l'acide hypochloreux (HOCl) (Cu(I)/HOCl) et d'un procédé électrochimique de type Fenton utilisant cette réaction ont été examinées dans l'étude de **Ito (Ito et al.; 2018)**. Le 1,4-dioxane a été décomposé en mélangeant Cu<sup>+</sup> et HOCl, et que la réaction  $\text{Cu}^+ + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \cdot\text{OH} + \text{Cl}^-$  a eu lieu. Suite à l'électrolyse d'une solution de 1,4-dioxane contenant l'ion cuivrique (Cu<sup>2+</sup>) et l'ion chlorure (Cl<sup>-</sup>), le 1,4-dioxane a été décomposé avec une efficacité de 6,1%, ce qui est supérieur à celle des expériences de contrôle (1,7 - 1,8%). Il a donc été confirmé que le procédé électrochimique de type Fenton avec la réduction cathodique de Cu<sup>2+</sup> en Cu<sup>+</sup> et l'oxydation anodique de Cl<sup>-</sup> en chlore était réalisable. L'effet de la densité de courant sur le

procédé électrochimique de type Fenton a été examiné. Bien que le taux d'élimination du 1,4-dioxane ait été amélioré avec l'augmentation de la densité de courant dans la plage de 2,5 - 10 mA/cm<sup>2</sup>, l'efficacité ne dépendait pas clairement de la densité de courant.

La faisabilité du traitement électro-Fenton utilisant le système Fe<sup>2+</sup>/HOCl comme procédé d'oxydation avancée a été examinée par Kishimoto (**Kishimoto et al., 2010**). Le réacteur utilisé était composé d'une cellule unique non divisée avec une anode en titane recouverte de dioxyde de ruthénium et une cathode en acier inoxydable, dans laquelle le Fe<sup>2+</sup> et l'HOCl étaient régénérés catalytiquement à partir de fer ferrique à la cathode et d'ions chlorure à l'anode, respectivement. Bien que le réacteur ait bien fonctionné, le taux de dégradation du 1,4-dioxane en tant que sonde de radicaux hydroxyles a diminué à la densité de courant. Ils ont déduit que la diminution du taux de dégradation était due au fait que la consommation de radicaux hydroxyle par un excès de HOCl et le dépôt d'hydroxyde ferrique sur la cathode à une densité de courant relativement élevée. L'efficacité actuelle de l'élimination du 1,4-dioxane est restée plus de 90 % à une densité de courant inférieure à 6,92 mA cm et à une concentration en fer d'au moins 1,0 mmol/L. La concentration en fer était un facteur influençant la performance du traitement électro-Fenton utilisant le système Fe<sup>2+</sup>/HOCl.

Dans une autre recherche de **Kishimoto (Kishimoto et al., 2013)** qui ont étudié l'influence des détergents sur la réaction de type Fenton utilisant le couple Fe<sup>2+</sup>/HOCl. Les molécules testées étaient l'acide oxalique, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP). Les radicaux hydroxyles générés ont été déterminés par la dégradation du 1,4-dioxane. Lorsque le HOCl a réagi avec le Fe<sup>2+</sup> à un pH de 6,0, l'acide oxalique et l'EDTA ont fortement inhibé la dégradation du 1,4-dioxane. Cependant, l'effet d'inhibition a diminué à un pH acide en raison de la protonation des groupes carboxyle dans les détergents. Le HEDP se distingue des autres détergents par son effet d'inhibition. Il n'a montré l'effet d'inhibition que sous la faible dose à pH 6,0. Au contraire, la dose plus élevée et le pH acide ont amélioré l'efficacité de la dégradation du 1,4-dioxane.

**Coledam (Coledamet al., 2018)** ont soumis quatre méthodes (HOCl/Fe<sup>2+</sup> (type Fenton), HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA (type photo-Fenton), HOCl/UVC, et électrochimique) basées sur trois réactions catalytiques pour produire le •OH pour la minéralisation de l'herbicide piclorame. Les deux procédés HOCl/Fe<sup>2+</sup> et HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA ont conduit à de faibles performances de minéralisation par rapport au procédé HOCl/UVC, les taux d'oxydation et



de minéralisation du procédé HOCl/UVC ont toujours été supérieurs, avec ~95% d'élimination du carbone organique total (COT) après 12 h de traitement. La consommation d'énergie par unité de masse de COT éliminé est restée aux environs de 4 et 8 kW h g<sup>-1</sup> pour les procédés de traitement HOCl/UVC et électrochimique après élimination de 90 % du COT, respectivement. Enfin, le procédé HOCl/UVC est une option raisonnable pour traiter les solutions contaminées par des polluants organiques, car les problèmes courants associés aux procédés à base de Fenton (solution acide, récupération des ions Fe<sup>2+</sup>, génération d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et électrochimiques (transport de masse) peuvent être facilement contournés.

**Belghit et al (2020a)**, ont étudié l'impact de différents anions minéraux, de divers substrats organiques et de différentes matrices environnementales sur l'élimination du colorant textile réfractaire C.I. reactive green 12 (RG12) par un procédé d'oxydation avancée (AOP) émergent UV/chlore a été réalisé. La coexposition de RG12 (20 mg L<sup>-1</sup>) aux UV et au chlore (0,5 mM) à pH 5 a produit un fort synergisme sur le taux de dégradation. La technique des capteurs de radicaux a montré que •OH et Cl<sub>2</sub>•<sup>-</sup> étaient la source principale de l'effet synergique. Le bromure, le bicarbonate et le chlorure à faible dose (1 mM), ont augmenté la vitesse de dégradation de RG12, mais avec des concentrations plus élevées de ces anions le processus de dégradation est inhibé. Les anions sulfates n'ont pas modifié le taux de dégradation du colorant, mais le nitrite l'a arrêté à ~ 90%. L'effet inhibiteur du nitrate n'est apparu qu'à un moment avancé de la réaction (> 1 min). D'autre part, la matière organique naturelle (MON) a réduit la vitesse de dégradation. En outre, le tensioactif SDS à 1 µM a accéléré l'efficacité de la dégradation de ~ 12 %. Cependant, le Tween 80 a montré un effet insignifiant alors que des réductions de 10% et 30% ont été enregistrées par le Triton X100 et le Tween 20, respectivement. Le taux de dégradation de RG12 n'a pas été affecté dans l'eau minérale, mais il a été amélioré dans l'eau de mer. À l'inverse, une diminution considérable de l'efficacité de la dégradation du RG12 a été obtenue dans l'effluent des eaux usées. Le procédé UV/chlore est très efficace pour dégrader les polluants dans les matrices exemptes de MON. Cependant, le processus perd son application potentielle dans les matrices riches en MON.

**Belghit et al (2020b)**, ont utilisé le procédé UV/chlore pour la dégradation d'un polluant organique (colorant textile réfractaire) tel que réactive green 12 (RG12); ils ont examiné la dépendance synergique des conditions opérationnelles dans ce procédé. Les essais réalisés avec 500 µM de chlore et 20 mg L<sup>-1</sup> de RG12 ont donné un indice de synergie (IS) élevé de 3. Ce dernier augmente avec l'augmentation des concentrations initiales de chlore et de RG12 jusqu'à certains optimums à 500 µM de chlore et 20 mg L<sup>-1</sup> de RG12 et

diminue par la suite. La meilleure valeur de SI, c'est-à-dire 3, a été obtenue à pH 5, puis à pH 7 (SI = 2,2)). D'autre part, l'indice de synergie a diminué de manière importante, passant de 3 à 25 °C à seulement 1,2 à 55 °C. Enfin, en utilisant différents piègeurs de radicaux, il a été constaté que parmi les différents oxydants suspectés, seuls  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{Cl}_2\bullet$  jouent un rôle important dans l'effet synergique entre les UV et le chlore pour la dégradation du RG12.

#### I.4. Quelques travaux réalisés sur l'élimination de Vert Cibacron (RG12)

Dans ce travail, c'est le vert Cibacron qui est l'objet de nos investigations. Le Vert Cibacron T3G-E (CI réactive green 12, nommé RG12) est un colorant appartenant à la famille des colorants azoïques. A cause de sa forte stabilité vis-à-vis de la lumière, le RG12, comme beaucoup d'autres colorants azoïques, qui est très utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de la laine, du nylon, de la soie et les textiles d'une manière générale. D'autres utilisations industrielles comprennent la teinture de l'aluminium anodisé, des savons et de la caséine, la préparation des encres pour écriture et les teintures pour le bois.

**Hadjsalah et al (2004)** ont étudié la dégradation photocatalytique du Vert Cibacron (RG12) en suspension aqueuse de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . La décoloration totale de la suspension est effective après 90 min de traitement et s'accompagne d'une minéralisation partielle de 60% pour une gamme de concentration initiale en RG12 entre 10-40  $\text{mg L}^{-1}$ .

Dans une autre étude (**HadjSalah et al., 2011**) le colorant RG12 a été dégradé avec efficacité par un processus photocatalytique utilisant du  $\text{TiO}_2$  fixé sur support en verre et un réacteur à boucle de recirculation. Trois couches successives ont été déposées et caractérisées. Les paramètres expérimentaux ont été optimisés, avec une lampe UV à 254 nm située à 8 cm de la solution à traiter et un débit optimal de 550 mL/mn, et un temps de séjour de 22s. L'approche cinétique de la photodégradation du colorant montre que le modèle de Langmuir-Hinshelwood n'est pas bien adaptée pour décrire le phénomène et aucune modification du rapport anatase / rutile n'a été observée après calcination à 475 °C.

Des expériences de biosorption sur ce colorant ont été menées pour évaluer l'efficacité de Lemnagibba(LGB) (**Guendouz et al., 2012**), (**Guendouz et al., 2014**) l'effet du temps de contact, du dosage de la biomasse et de la concentration initiale de colorant a été évalué. L'étude thermodynamique a montré que la biosorption du colorant était un processus spontané et endothermique. L'efficacité de l'utilisation de la biomasse de lentilles d'eau pour la bioélimination du colorant a été limitée à des concentrations  $\leq 50 \text{ mgL}^{-1}$ , indiquant que la biomasse de L. gibba peut convenir dans l'étape du raffinage de traitement

des effluents textiles. Les résultats ont montré aussi qu'un pH très acide (pH=1) était une valeur optimale pour la biosorption du colorant. Lorsque le système aqueux a été chargé avec le colorant ( $\geq 15$  mg / L), la capacité de biosorption du colorant a diminué et la capacité de sorption de LGB a été réduite de 15%. Les résultats de la modélisation cinétique ont prouvé que la biosorption unique de RG-12 était mieux représentée par une cinétique de pseudo-second ordre ( $R^2 > 0,96$ ). Lorsque deux polluants organiques étaient simultanément présents dans la solution, une cinétique de pseudo-premier ordre convenait mieux pour éliminer le RG-12 du mélange.

**Zeghioud et al (2019)**, ont proposé une nouvelle interface photocatalytique préparée par pulvérisation magnétron à impulsion de haute puissance, pour étudier la dégradation du Réactive Green 12 (RG12) en tant que contaminant sous l'éclairage de diodes électroluminescentes en lumière visible. Le photocatalyseur nanoparticulaire  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  a été pulvérisé séquentiellement sur du polyester. La formulation du photocatalyseur a été optimisée en étudiant l'effet de différents paramètres tels que le temps de pulvérisation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , le courant appliqué et le mode de dépôt. Les résultats ont montré que la dégradation la plus rapide du RG12 a été obtenue sur un échantillon de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  préparé à 40 A. La meilleure efficacité de décoloration est de 53,4% obtenue en 360 min avec une concentration initiale de 4 mg/L de RG12. L'effet sur la décoloration, du rapport surface/volume (volume de colorant), de la présence de différents produits chimiques (piégeurs, pollution oxydante ou minérale ou sels), de l'ajout de quantité de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) a également été étudié.

**Belghit et al (2020)**, ont utilisé le procédé UV/chlore pour la dégradation du colorant textile réfractaire (reactive green 12 (RG12)); ils ont examiné la dépendance synergique des conditions opérationnelles dans ce procédé.

## I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, il ressort des données bibliographiques recueillies que les colorants sont parmi les polluants organiques les plus répandus en raison de leur large domaine d'application. Ces substances conçues pour résister à plusieurs facteurs (physique, chimique et biologique) sont pour la plupart toxiques, cancérigènes et non biodégradables. Face à la complexité des effluents colorés, les techniques non destructives tels que l'adsorption, les procédés membranaires, la coagulation-floculation ; sont inefficaces en plus de générer des concentrât qui requièrent un traitement supplémentaire. En alternative, les techniques

destructives telles que l'oxydation chimique classique et le traitement biologique ont été employées sans un véritable succès en raison de la dégradation partielle des polluants. L'oxydation chimique génère dans certains cas des sous-produits plus dangereux que les polluants initiaux tandis que dans le traitement biologique, la forte toxicité des polluants, inhibe l'action oxydante des microorganismes. En dernier ressort, les techniques capables d'une oxydation quasi-totale des polluants organiques ont été proposées. Il s'agit des procédés dits oxydation avancée, ayant la formation in situ des espèces radicalaires très réactives dont principalement le radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$ . Il a été démontré le long de ce chapitre que les radicaux hydroxyles sont capables d'oxyder de manière non sélective tous les composés organiques y compris les perhalogénés.

Dans ce travail, un procédé AOP émergent, en phase homogène type Fenton, basé sur les systèmes  $\text{HClO} / \text{Fe}^{2+}$  et  $\text{HClO} / \text{Fe}^{3+}$  est proposé pour le traitement d'un colorant. Nous pensons qu'il sera de moindre coût et plus efficace grâce aux radicaux hydroxyles et chlorés générés par le processus.

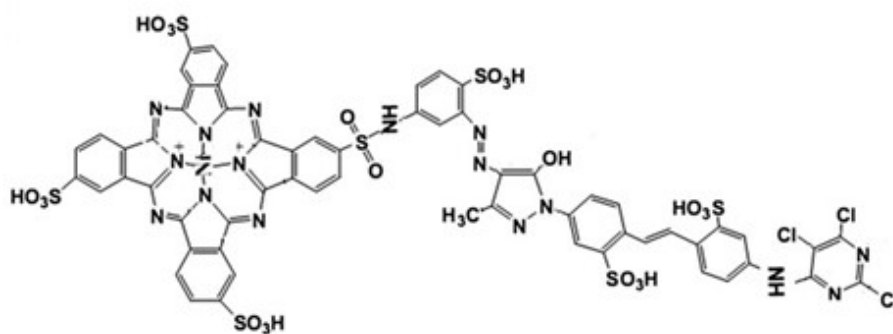
## CHAPITRE II

## MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, spécifiques à dégradation des colorants.

**II.1. Réactifs****II.1.1. Le colorant Vert Cibacron (RG12)**

Le colorant Vert Cibacron (RG12), est un colorant azoïque qui pose un réel problème de pollution des eaux du à l'activité d'une industrie locale en Algérie, et dont sa dégradation a été peu étudiée dans la littérature. A cause de sa forte stabilité vis-à-vis de la lumière, le RG12, comme beaucoup d'autres colorants azoïques, qui est très utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de la laine, du nylon, de la soie et les textiles d'une manière générale. D'autres utilisations industrielles comprennent la teinture de l'aluminium anodisé, des savons et de la caséine, la préparation des encres pour écriture et les teintures pour le bois. La structure chimique de ce colorant est présentée sur la figure (II.1).



**Figure(II.1) :** Structure chimique du colorant RG-12 (Guendouz et al., 2013).

Les caractéristiques physico-chimiques du colorant azoïque RG12 est décrite dans le tableau (II.1):

**Tableau (II.1):**Caractéristiques physico-chimique du colorant RG-12

Colorant	Vert réactif 12 (vert Cibacron)
numéro CAS	12225-80-8
Formules brute	C <sub>60</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>16</sub> NiO <sub>21</sub> S.6Na
Abréviation	RG-12
Nature de la teinture	Colorant réactif
Poids moléculaire	1837g/mol
Longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ (nm)	613

### II.1.2. Autres réactifs

Tous les réactifs ont été utilisés tels quels, sans purification préalable. Ils étaient des produits commerciaux de la qualité la plus pure disponible (Sigma-Aldrich).

#### g) Oxydant

- Hypochlorite de sodium (formule moléculaire: NaClO; poids moléculaire 74,442 g mole<sup>-1</sup>; chlore disponible ~15%)

#### h) Additifs organiques

- Tert-butanol (pureté 99 % ; formule moléculaire: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O; poids moléculaire 74,12 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Sulfate de fer (pureté 99 % ; formule moléculaire: FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; poids moléculaire 151,908 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Acide ascorbique (pureté 99 % ; formule moléculaire : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> ; poids moléculaire : 176,12 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Acide benzoïque (pureté 99 % ; formule moléculaire : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>; poids moléculaire : 122,12 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Nitrobenzène (pureté 99 % ; formule moléculaire : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>; poids moléculaire :

123,11 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich

- Azoture de sodium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{NaN}_3$ ; poids moléculaire : 65,0099 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich

i) **Additifs minéraux**

- Nitrite de sodium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{NaNO}_2$ ; poids moléculaire : 68,99 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Chlorure de sodium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{NaCl}$ ; poids moléculaire : 58,44 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Sulfate de sodium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; poids moléculaire : 142,04 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Phénol (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ; poids moléculaire : 94,11 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Nitrate de sodium (pureté 98% ; formule moléculaire :  $\text{NaNO}_3$ ; poids moléculaire : 84,99 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Bromure de potassium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{KBr}$ ; poids moléculaire : 119 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Hydroxyde de sodium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{NaOH}$ ; poids moléculaire : 39,997 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Acide sulfurique (pureté 98 % ; formule moléculaire :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; poids moléculaire : 98,078 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.

j) **Tensioactifs**

- Triton X-100 (pureté > 99% ; formule moléculaire :  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ , poids moléculaire : 624,8232 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Tween 20 (pureté > 99% ; formule moléculaire :  $\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$ , poids moléculaire : 1 227,54 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.

- Tween 80 (pureté > 99%; formule moléculaire :  $C_{64}H_{124}O_{26}$ , poids moléculaire : 1310 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Dodécylsulfate de sodium « DSS » (pureté > 99% ; formule moléculaire :  $NaC_{12}H_{25}SO_4$ , poids moléculaire : 288,372 g mole<sup>-1</sup>), produit par SigmaAldrich.
- Adogen 464 (pureté > 99% ; poids moléculaire : 1338,73 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.

Les concentrations des surfactants ont été sélectionnées de façon à ne pas dépasser leurs concentrations micellaires critiques (CMC) portées dans le Tableau II.2.

#### k) Matrices

- Eau distillée.
- Eau de mer de la Méditerranée, collectée au nord-est de l'Algérie (Skikda) à l'automne de 2018. Sa salinité est de  $\sim 35,7$  g L<sup>-1</sup>, distribuée comme suit:  $Na^+ \approx 11$  g.L<sup>-1</sup>,  $Mg^{2+} = 1,3$  g.L<sup>-1</sup>,  $Ca^{2+} \approx 0,4$  g.L<sup>-1</sup>,  $Cl^- \approx 20$  g.L<sup>-1</sup> et  $SO_4^{2-} = 3$ g.L<sup>-1</sup>.
- Eau naturel minérale: pH 7.2,  $Ca^{2+} = 81$  mg/L,  $Mg^{2+} = 24$  mg/L,  $Na^+ = 15.8$  mg/L,  $Cl^- = 72$  mg/L (2 mM),  $SO_4^{2-} = 53$  mg/L (0.55 mM),  $HCO_3^- = 265$ mg/L (4.34 mM).
- Eau d'une station d'épuration (STEP) : pH 7,6, Salinité = 0.8 g/L,  $DBO_5 = 13$  mg/L.

**Tableau( II.2) : Concentrations micellaires critiques des tensioactifs employés**

Tensioactif	Caractère	Masse molaire (g/mol)	CMC (mM)
<b>Triton X-100</b>	Non-ionique	625	0.29–0.3 (Mandal et al. 1988)
<b>DSS</b>	anionique	288.37	8–8.27 (Mandal et al. 1988)
<b>TWEEN 20</b>	Non-ionique	1228	0.049–0.06 (Sigma-Aldrich)
<b>TWEEN 80</b>	Non-ionique	1310	$(1.53-1.68) \cdot 10^{-2}$ (Mandal et al. 1988)
<b>ADOGEN 464</b>	cationique	1338.735	0.8–0.9 (Mallick et al. 2016)



## I) Colorants

Les caractéristiques physico-chimiques des colorants textiles étudiés dans cette étude sont présentées dans le tableau (II.3):

**Tableau (II.3):** Caractéristiques physico-chimique des colorants RG12, BF, BT et CB.

Nom commercial	Basic fuschin	Toluidine blue	Chlorazol black	C.I. reactive green 12
Abréviation	BF	TB	CB	RG12
Numéro- cas	569-61-9	6586-04-5	1937-37-7	12225-80-8
Formule chimique	$C_{20}H_{20}ClN_3$	$C_{15}H_{16}ClN_3S \cdot 0,5ZnCl_2$	$C_{34}H_{25}N_9Na_2O_7S_2$	$C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S_7 \cdot H_2O$
Poids moléculaire g/mol	337.84	373.97	781.73	1837.7
Fournisseur	Sigma-Aldrich			Usine de textile locale

### II.3.3. Réacteur et procédures

Les expériences ont été effectuées en batch dans un réacteur cylindrique en pyrex (300 mL,  $\varphi$ int = 6 cm) munie d'une double enveloppe pour contrôler la température figure(II.2).

Des solutions mères de colorants (1 g/L, pH 5), de chlore (10 mM, pH 5) et de fer (5 mM, pH 3) ont été préparées à l'aide d'eau distillé et conservées à l'obscurité à 5 °C.

Les essais d'oxydation ont été réalisés à des volumes de 200 ml de solutions équilibrées à l'air libre. Pour chaque expérience, les solutions de colorant sont préparés aux concentrations et à la température désirées, une fois le pH ajusté, on ajoute la quantité de fer nécessaire, puis enfin la quantité de chlore qui constitue le temps zéro de la réaction. Des échantillons sont prélevés périodiquement, les concentrations de colorants sont évaluées à la longueur d'onde d'absorption maximales, dans le domaine visible ( $\lambda_{max}(RG12) = 614$  nm) Figure (II.3),  $\lambda_{max}(TB) = 628$  nm,  $\lambda_{max}(CB) = 578$  nm,  $\lambda_{max}(BF) = 543$  nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405).

Le pH de la solution est ajusté à l'aide de NaOH ou de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et lu sur un pH-mètre Jenway3505. Toutes les expériences ont été répétées au moins trois fois et les valeurs

moyennes ont été présentées. (Les barres d'erreur indiquent des intervalles de fiabilité à 95%).

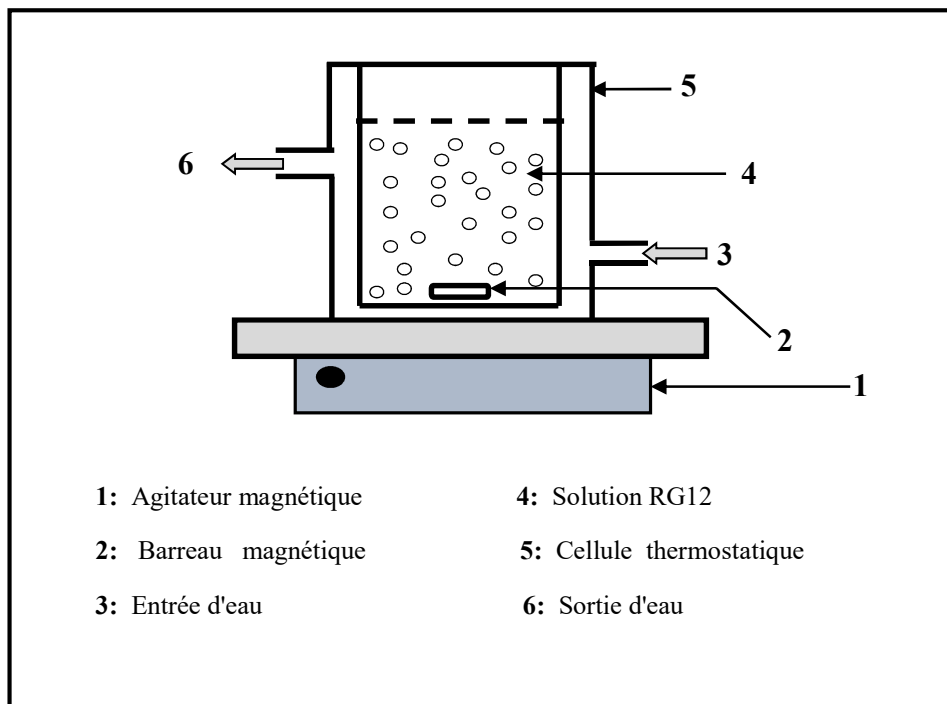


Figure (II.2): Dispositif expérimental (Réacteur)

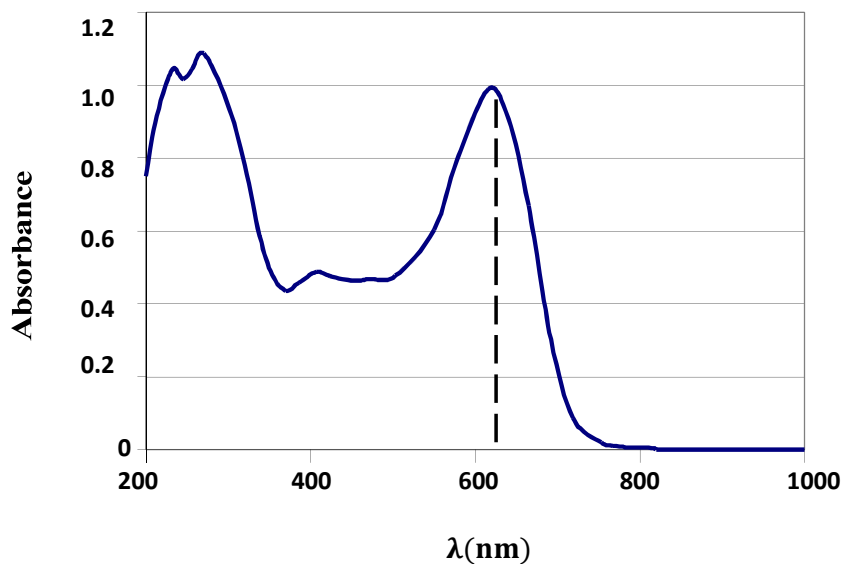


Figure (II.3): Spectre d'absorption du colorant RG12.

Les droites d'étalonnage des colorants (Absorbance en fonction des concentrations des colorants) a été tracée à l'aide des mesures de l'absorbance des concentrations des solutions filles préparées par dilution de la solution mère au maximum d'absorption des colorants sont illustrées sur les figures (II.4); (II.5) ; (II.6) et (II.7).

Les représentations ci-dessus sont des droites linéaires. Ces droites d'étalonnages  $Abs=f(C)$  nous a permis de calculer les concentrations des colorants restantes dans la solution aqueuse après traitement tout au long de cette étude.

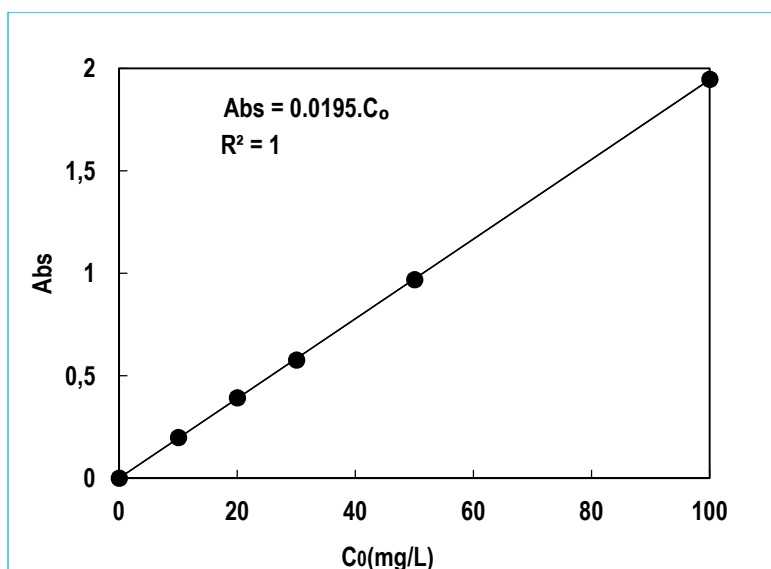


Figure (II.4): Courbe d'étalonnage du colorant synthétique RG12

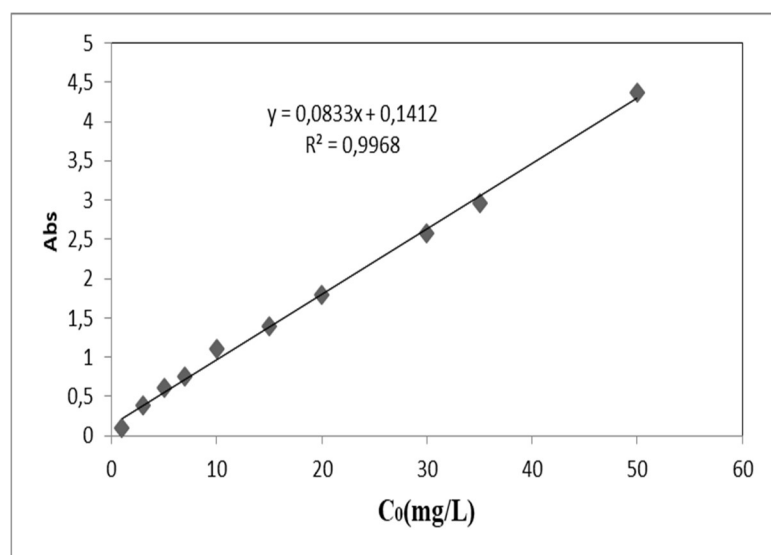


Figure (II.5): Courbe d'étalonnage du colorant synthétique TB

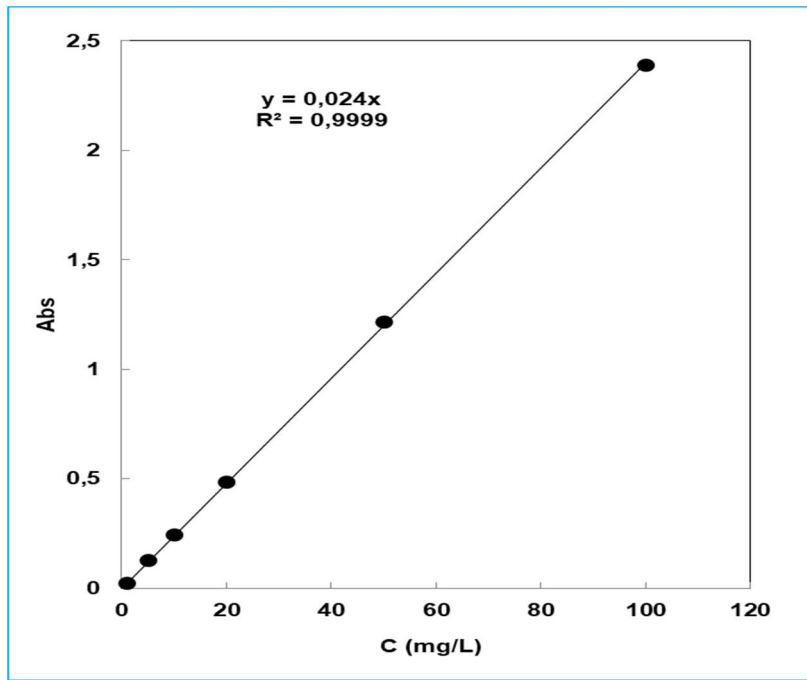


Figure (II.6): Courbe d'étalonnage du colorant synthétique CB

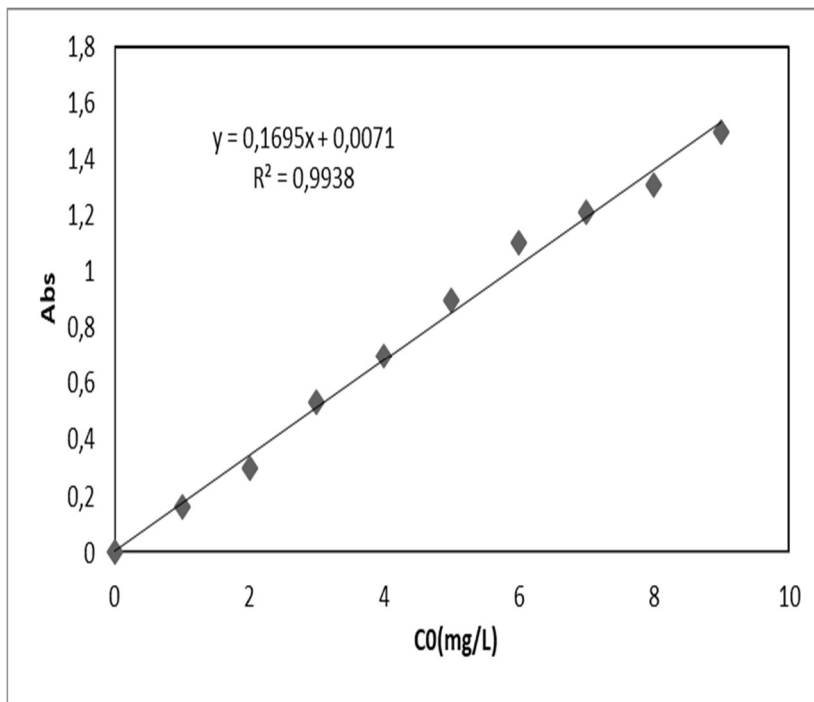


Figure (II.7): Courbe d'étalonnage du colorant synthétique BF

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSIONS

#### III.1. Etude du procédé Fe(II)/Chlore

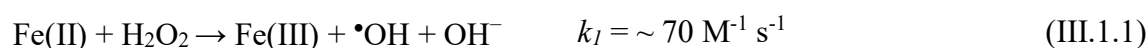
##### III.1.1. Introduction

Le traitement conventionnel des eaux usées est basé sur la réduction de la matière organique, des nutriments et d'autres composés par la combinaison d'opérations mécaniques, biologiques, physiques et chimiques. L'utilisation d'un traitement biologique est essentielle pour l'élimination de la matière organique solubilisée, produisant une décontamination par l'action métabolique des microorganismes (**Henze et al., 2008 ; Sarayu et al., 2012**). Bien que cette chaîne d'opérations soit appropriée pour la plupart des eaux usées d'origine domestique, le traitement des effluents industriels est généralement plus compliqué en raison d'une charge élevée en matière organique, de salinité, de pH non neutres, de la couleur ou de la présence de composés chimiques synthétiques à forte persistance et faible biodégradabilité (**Vasquez-Medrano et al. 2018**). Les effluents textiles en sont des exemples typiques et représentatifs. Même avec de très petites quantités de colorants dans l'eau (< 1 mg/L pour certains colorants), la couleur demeure très visible (**Guzman-Duque et al., 2011**). De plus ces effluents contiennent généralement des produits chimiques, en majeure partie des colorants qui sont toxiques, cancérigènes, mutagènes ou tératogènes pour divers organismes aquatiques et espèces de poissons (**Sarayu et al., 2012**). Les colorants sont généralement classés en fonction de leur groupe chromophore. La majorité de ces composés utilisés à l'échelle industrielle sont des dérivés azoïques (-N=N-), bien que des dérivés d'anthraquinone, d'indigoïde, de tryphénylméthane, de xanthène, de soufre ou de phtalocyanine soient fréquemment utilisés (**Carmen et al., 2012**). Ces composés peuvent fréquemment donner naissance à des espèces plus stables et plus toxiques dues à des transformations biotiques et abiotiques (**Sarayu et al., 2012**). Par conséquent, il faut mettre en œuvre des options technologiques spécifiques visant l'élimination totale de ces composés chimiques réfractaires aux traitements conventionnels ou du moins diminuer leur niveau de dangerosité dans l'effluent.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont une alternative car ils se sont avérés efficaces pour dégrader les polluants organiques dans les eaux usées industrielles, y compris les polluants organiques persistants (POP) (**Asghar et al., 2015**). Les POA peuvent aussi

accélérer la biodégradabilité de ces constituants en générant des intermédiaires moins récalcitrants (**Chan et al., 2012**).

La principale caractéristique des POA est la génération in situ d'agents oxydants radicalaires puissants dont le plus représentatif est le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) ; connu pour ses capacités destructrices des POP ou du moins en les transformant en molécules plus petites plus faciles à éliminer. La capacité d'oxydation du radical hydroxyle provient de son potentiel d'électrode standard élevé égal à 2,8 V, de sorte qu'il peut réagir avec la plupart des composés organiques (**Moreira et al., 2017**). Plusieurs types d'oxydation de POA sont basés sur des réactions chimiques, photochimiques, sonochimiques ou électrochimiques (**Oturan et al., 2014 ; Oturan et al., 2018 ; Habibi et al., 2005 ; Habibi et al., 2015 ; Habibi et al., 2017 ; Habibi et al., 2017**). Le POA chimique le plus ancien et le plus utilisé est le procédé de Fenton qui utilise un mélange d'un sel de fer(II) soluble et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , appelé réactif de Fenton, mis en œuvre en milieu homogène pour dégrader et détruire les POP (**Polo-López et al. 2018**). La réaction de Fenton (Eq.II.1) exige des conditions spécifiques pour obtenir une élimination maximale de la matière organique. Dans le cas du pH, la chimie du fer exige que la réaction de Fenton soit réalisée dans des conditions acides (pH 3-4) pour éviter sa précipitation sous forme d'hydroxyde (**Brillas et al., 2009**). La réaction présente son activité catalytique maximale à pH 3, pour des valeurs supérieures son efficacité diminue (**Oturan et al., 2014**).



Plus récemment, Behin et ses collaborateurs (**Behin et al., 2017**) ont signalé que l'hypochlorite de sodium peut être une solution de rechange au peroxyde d'hydrogène dans le procédé de Fenton. Ils ont appliqué ainsi les procédés Fenton et Fe/ $\text{NaClO}$  pour la dégradation d'eaux usées pétrolières simulées à des  $\text{pH} \leq 4$  et différentes concentrations en fer et oxydants (**Behin et al., 2017**). Leurs résultats ont montré de fortes similitudes entre les deux procédés, cependant une efficacité d'oxydation plus élevée a été obtenue avec le système de Fenton. Néanmoins, les auteurs n'ont donné aucune indication sur l'effet d'une chloration seule, qui est un procédé très rapide en conditions acides (**Deborde et al., 2008**). En outre, la détermination des espèces réactives responsables de la dégradation n'est pas effectuée. Kaluzna-Czaplińska et ses collaborateurs (**Kaluzna-Czaplińska et al., 2010**) ont comparé l'efficacité du chlore avec celle du système Fe(II)/chlore à un pH de 3,5 en faisant varier la dose de fer dans une fourchette de 5 à 30 mg/L et en maintenant le  $\text{NaClO}$  à 0,5

mg de NaClO par mg de colorant Acide Brun 349 (AB349). Ils ont observé une efficacité du système Fe(II)/chlore plus faible que celle d'une chloration seule en termes de décoloration uniquement, cependant une élimination importante de la DCO a été obtenue par le procédé combiné. Par ailleurs, les auteurs n'ont pas signalé ni apporté des précisions sur une quelconque implication radicalaire. Il est donc nécessaire d'évaluer en détail l'applicabilité de ce procédé homogène en tant que PAO émergent en faisant ressortir les différentes espèces réactives impliquées et en précisant ses avantages et ses inconvénients notamment en ce qui concerne les intervalles de pH et des concentrations des réactifs. De plus, il est nécessaire d'examiner la performance de ce procédé pour la dégradation des contaminants présents dans des matrices environnementales réelles. Aussi l'un des principaux objectifs de cette partie est d'apporter des précisions sur les insuffisances mises en évidence, relatives au procédé émergent Fe/NaClO. Aussi, les objectifs de cette étude sont donc les suivants :

- Appliquer le procédé Fe(II)/chlore pour la dégradation d'un colorant organique synthétique,
- Comparer le système Fe(II)/chlore par rapport à une simple chloration,
- Proposer un mécanisme de réaction pour le système Fe(II)/chlore et identifier l'impact des différentes conditions de fonctionnement sur l'efficacité du procédé,
- Déterminer le rôle des différentes espèces radicalaires réactives dans le processus de dégradation en utilisant des piègeurs de radicaux spécifiques,
- Evaluer l'impact des sels et des matières organiques sur l'efficacité du procédé,
- Tester le procédé dans plusieurs matrices environnementales réelles.

A notre connaissance, ce travail fait partie des toutes premières études, sinon la première étude systématique ayant pour but de s'intéresser à un large volet concernant système Fe(II)/chlore pour la dégradation des colorants organiques textiles.

### **III.1.2. Résultats et discussion**

#### **III.1.2.1. Mécanisme de réaction possible pour le système Fe(II)/chlore**

Dans ce paragraphe sont données les principaux résultats et observations d'une étude bibliographique sur le système Fe(II)/chlore.

Un simple transfert d'électrons entre Fe(II) et HClO génère des radicaux hydroxyles et chlorés (Eq.III.1.2 et III.1.3) (Candeias et al., 1994 ; Folkes et al., 1995 ; Prütz et al., 1997 ; Panasenکو et al., 2014). La constante de vitesse de second ordre pour la réaction

entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{HClO}$  est  $\sim 10^4 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , elle est environ 140 fois plus élevée que celle de la réaction de Fenton (Eq.III.1). La coexistence de  $\bullet\text{OH}$  et  $\bullet\text{Cl}$  peut induire une chaîne réaction similaire à celle produite par le POA (UV/chlore) (Remucal et al., 2016 ; DE Laat et al., 2017).  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  réagissent avec  $\text{HClO}$  pour produire le radical  $\text{ClO}\bullet$  (Eq.III.1.4 et III.1.5) ; ces réactions sont caractérisées par des constantes de vitesse élevées de second ordre.  $\text{Cl}\bullet$  peut également réagir avec  $\text{Cl}^-$  pour former  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  (Eq.III.1.6) ou être hydrolysé dans l'eau pour former  $\text{HClO}\bullet^-$  (Eq. III.1.7), qui est instable et réagit de plusieurs manières (Eqs. III.1.9 et III.1.10) (Remucal et al., 2016).  $\text{HClO}\bullet^-$  peut également être régénéré par les réactions (III.1.11) et (III.1.12), en fonction de l'acidité du milieu. La chaîne de réaction peut alors être terminée par recombinaison radicalaire comme dans les Eqs(III.1.13)-(III.1.19) (DE Laat et al.,2017).

**Tableau (III.1.1):** Mécanisme de réaction pour le système Fe(II)/chlore

Reaction	Rate constants ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	n°
$\text{Fe(II)} + \text{HClO} \rightarrow \text{Fe(III)} + \bullet\text{OH} + \text{Cl}^-$		(III.1.2)
$\text{Fe(II)} + \text{HClO} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Cl}\bullet + \text{OH}^-$		(III.1.3)
$\bullet\text{OH} + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k_4 = 2 \times 10^9$	(III.1.4)
$\text{Cl}\bullet + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$k_5 = 3 \times 10^9$	(III.1.5)
$\text{Cl}\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$k_6 = (0.65-2.1) \times 10^{10}, k_{-6} = 6 \times 10^4$	(III.1.6)
$\text{Cl}\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}\bullet^- + \text{H}^+$	$k_7 = 2.5 \times 10^5$	(III.1.7)
$\text{HClO}\bullet^- \rightleftharpoons \bullet\text{OH} + \text{Cl}^-$	$k_8 = 6.1 \times 10^9, k_{-8} = 4.3 \times 10^9$	(III.1.8)
$\text{HClO}\bullet^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k_9 = 2.1 \times 10^{10}$	(III.1.9)





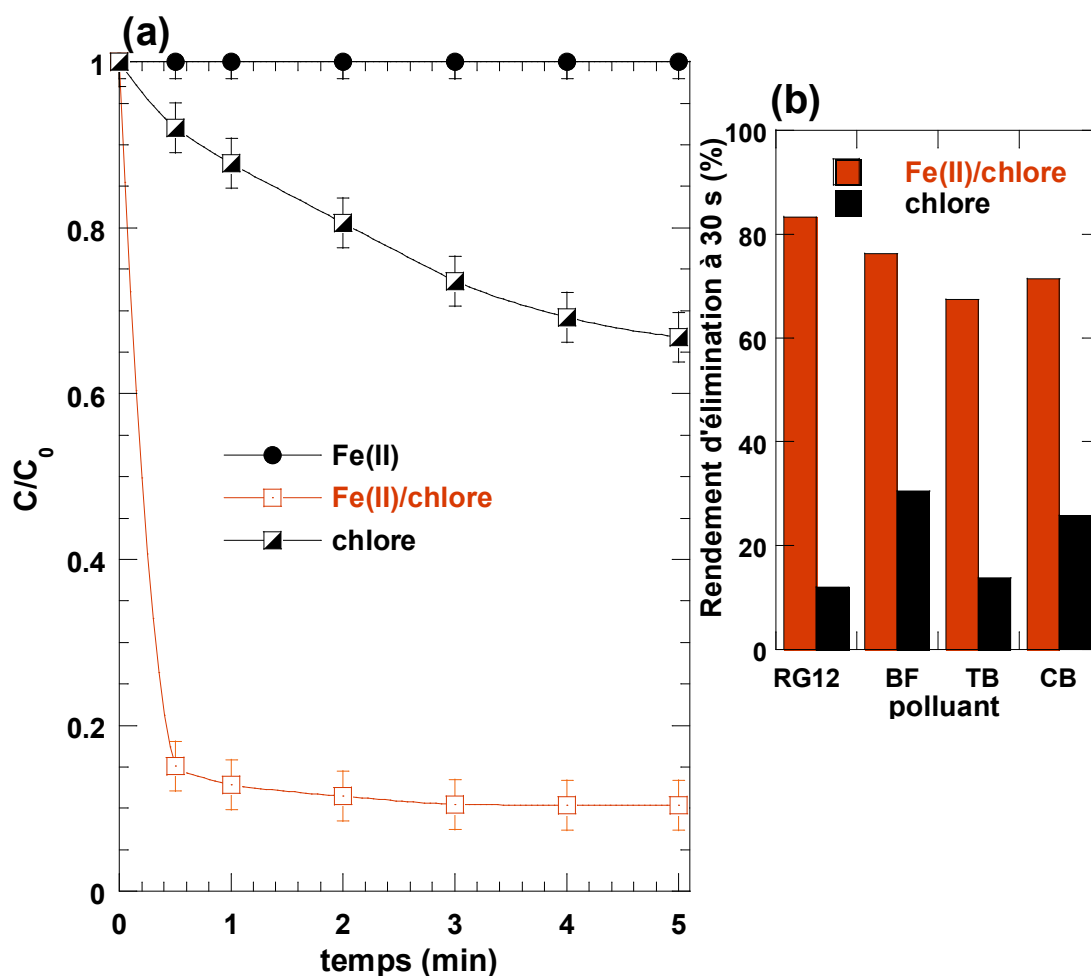
Le mécanisme de réaction ci-dessus dans le tableau (III.1.1) propose des réactions entre le Fe(II) et le chlore, espèces oxygénées  $\text{OH}^{\bullet}$  et chlorées (CRS) impliquant principalement  $\text{Cl}^{\bullet}$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  et  $\text{ClO}^{\bullet}$  sont générées. Ces espèces réactives sont considérées comme les espèces les plus actives dans le POA (UV/chlore) (**Remucal et al., 2016 ; DE Laat et al., 2017**). Cependant, il n'y a pas d'informations disponibles sur la contribution de  $\text{OH}^{\bullet}$  dans le système Fe(II)/chlore. Candeias (**Candeias et al., 1994**) a montré que la contribution des radicaux hydroxyles est de 27%, mis en évidence par l'hydroxylation du benzoate, le reste étant attribué à des espèces réactives indéterminées.

Le radical  $\bullet\text{OH}$  a également été déterminé récemment dans les boues conditionnées avec du  $\text{Fe(II)/Ca(ClO)}_2$ . En revanche, Folkes et al. (Folkes et al., 1995) ont signalé que la réaction du fer(II) avec le  $\text{HClO}$  a produit des réactifs intermédiaires pouvant être distingués des radicaux hydroxyles (c.-à-d., probablement, les RCS).  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{Cl}_2\bullet^-$  sont des oxydants forts avec  $E^0(\text{Cl}/\text{Cl}^-) = 2,43 \text{ V}$  et  $E^0(\text{Cl}_2\bullet^-/\text{Cl}^-) = 2,13 \text{ V}$  (DE Laat et al., 2017). Bien que la réactivité de  $\text{Cl}\bullet$  avec de nombreux composés soit similaire à celle de  $\bullet\text{OH}$ , il est généralement plus réactif et sélectif et réagit par addition d'atomes H ou de Cl avec des constantes de vitesse dans la gamme de  $10^8$ - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Remucal et al., 2016 ; DE Laat et al., 2017). Comme  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{Cl}_2\bullet^-$  peut réagir également par addition d'atomes d'hydrogène ou de Cl avec des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^2$ - $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Remucal et al., 2016 ; Neta et al., 1988). La durée de vie de  $\text{Cl}_2\bullet^-$  est beaucoup plus longue que celle de  $\text{Cl}\bullet$ , donc, il s'accumule en solution à des concentrations plus élevées que celles de  $\text{Cl}\bullet$  (DE Laat et al., 2017).  $\text{ClO}\bullet$ , qui a un potentiel de réduction inférieur à ceux de  $\text{Cl}\bullet$  et  $\text{Cl}_2\bullet^-$  (c'est-à-dire que le potentiel de réduction de  $\text{Cl}_2\bullet^-$  est plus élevé que celui de  $\text{Cl}\bullet$ ),  $E^0 = 1,5$ - $1,8 \text{ V}$  par rapport à la NHE), est sélectif pour les phénolates et les méthoxybenzènes (Alfassi et al., 1988), il a joué un rôle important dans la dégradation de la triméthopime et des régulateurs lipidiques par le système UV/chlore (Wu et al., 2016 ; Kong et al., 2018). La constante de vitesse de la réaction entre ce radical et certains polluants est relativement élevée ( $\sim 10^7$ - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Wu et al., 2016 ; Kong et al., 2018).

### III.1.2.2. Efficacité du procédé Fe(II)/chlore

L'efficacité du procédé Fe(II)/chlore a été évaluée en fonction de la dégradation de quatre colorants organiques ( $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ): le vert réactif 12 (RG12), le bleu de toluidine (TB), la fuchsine basique (BF) et le noir de chlorazol (CB), à un pH égal à 5 en utilisant une faible quantité de Fe(II),  $25 \text{ }\mu\text{M}$  ( $\sim 1,4 \text{ mg/L}$ ) et de  $[\text{chlore}]_0 = 250 \text{ }\mu\text{M}$ . La figure(III.1.a) décrit la cinétique d'élimination du RG12 par le chlore seul et le procédé Fe(II)/chlore.

Sur la figure (III.1.a) on peut observer qu'après 30s de traitement, près de 85 % de RG12 a disparu en présence du système Fe(II)/chlore, alors que seulement 12 % ont été éliminés avec une chloration seule. Des accélérations similaires ont été obtenues en appliquant le procédé Fe(II)/chlore aux autres colorants, comme le montre la figure (III.1.b), en effet des rendements de 76 %, 68 % et 71 % d'éliminations ont été enregistrées pour le BF, le TB et le CB, respectivement, après 30 s, en revanche, avec une simple chloration seuls 30 %, 14 % et 26 % sont obtenus pour le BF, le TB et le CB, respectivement.



**Figure (III.1.1):** (a) Cinétique d'élimination du RG12 par le chlore seul et le procédé Fe(II)/chlore (conditions :  $C_0 = 30$  mg/L ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{M}$ , pH 5, température :  $20 \pm 2$  °C). (b) Efficacité d'élimination après 30s des colorants (RG12, BF, TB, CB) en présence de chlore seul et du système Fe(II)/chlore.

Ainsi, la combinaison du Fe(II) et du chlore a augmenté l'élimination des colorants de plus de 60 % ; cette augmentation est certainement dû à l'implication des radicaux libres générés par le système Fe(II)/chlore. La chute rapide des concentrations de colorant en 30 s est due à la réaction rapide entre le Fe(II) et le chlore ( $k \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Folkes et al., 1995)), qui est plus rapide que celle du réactif de Fenton Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $k = 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), environ 140 fois. Folkes et al. (Folkes et al., 1995) ont signalé que la réaction rapide entre le Fe(II) et le chlore à pH 5 donnait des intermédiaires très réactifs (non déterminés) différents des radicaux hydroxyles, Candeias et al. (Candeias et al., 1994) ont montré avec une

hydroxylation du benzoate, que le radical hydroxyle est formé avec un rendement de 27%. Cependant, ces auteurs n'ont pas mis en évidence les autres espèces réactives.

### III.1.2.3. Détermination du rôle des espèces réactives

Comme l'illustre le paragraphe (III.1.2.1), les espèces réactives  $\bullet\text{OH}$  et RCS ( $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{ClO}\bullet$  et  $\text{Cl}_2\bullet^-$ ) peuvent avoir une grande contribution à la dégradation des composés visés dans le processus Fe(II)/Chlore. Pour confirmer le rôle de ces différents radicaux, des piègeurs de radicaux comme le nitrobenzène (NB), l'acide benzoïque (AB), le t-butanol (TBA) et l'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) sont utilisés. Le tableau (III.1.2) montre la réactivité de ces quatre capteurs de radicaux avec  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{ClO}\bullet$  et  $\text{Cl}_2\bullet^-$ . NB ne réagit qu'avec  $\bullet\text{OH}$  et il est résistant au RCS et au chlore (Wu et al., 2017). Par conséquent, le NB est utilisé pour différencier le rôle de  $\bullet\text{OH}$  de celui des RCS et du chlore. AB peut piéger  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{Cl}\bullet$  ; mais son effet de piégeage de  $\text{ClO}\bullet$ ,  $\text{Cl}_2\bullet^-$  et du chlore est négligeable. Il a donc été utilisé pour déterminer indirectement la contribution de  $\text{Cl}\bullet$ . TBA peut capturer  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$  et  $\text{ClO}\bullet$  et son effet de capture de  $\text{Cl}_2\bullet^-$  est négligeable. Aussi, le TBA a été utilisé pour apprécier le rôle plausible de  $\text{Cl}_2\bullet^-$ . Enfin,  $\text{N}_3^-$  peut rapidement piéger tous les radicaux. Il a donc été utilisé pour évaluer approximativement la contribution de la chloration directe dans le processus d'oxydation Fe(II)/chlore.

**Tableau(III.1.2):** Réactivité entre les piègeurs et les radicaux dans le système Fe(II)/chlore

Capteurs	Constantes de vitesse $k$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )			
	$\bullet\text{OH}$	$\text{Cl}\bullet$	$\text{Cl}_2\bullet^-$	$\text{ClO}\bullet$
Nitrobenzène (NB)	$3.9 \times 10^9$ <sup>a</sup>	<i>neg.</i> <sup>a</sup>	<i>neg.</i> <sup>a</sup>	<i>neg.</i> <sup>b</sup>
Acidebenzoïque(AB)	$1.8 \times 10^9$ <sup>a</sup>	$1.8 \times 10^{10}$ <sup>a</sup>	$(0.2-1.8) \times 10^6$ <sup>a,b</sup>	$< 3 \times 10^6$ <sup>c</sup>
Ions azotés( $\text{N}_3^-$ )	$1.4 \times 10^{10}$ <sup>d</sup>	$5.2 \times 10^9$ <sup>e</sup>	$(0.5-1.2) \times 10^9$ <sup>d,f</sup>	$2.5 \times 10^8$ <sup>c</sup>
t-butanol (TBA)	$6 \times 10^8$ <sup>d</sup>	$3 \times 10^8$ <sup>d</sup>	0-700 <sup>g</sup>	$1.3 \times 10^7$ <sup>d</sup>

**a:**Réf. (Remucal et al., 2016),**b:** Réf. (DE Laat et al., 2017), **c:** Réf.(Alfassi et al., 1988), **d:** Réf. (Wu et al., 2017), **e:** Réf. (Buxton et al., 2000), **g:** Réf. (Neta et al., 1988), **h:** Réf.(Buxton et al., 1998).

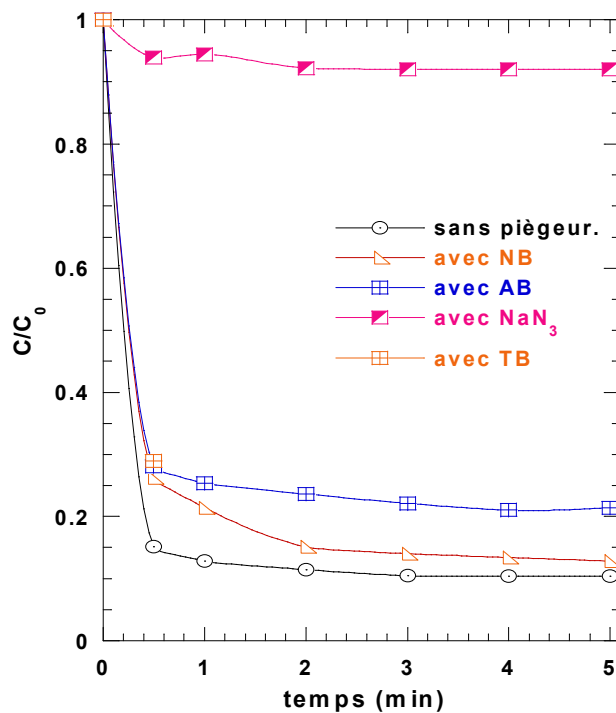
La figure (III.1.2) montre l'influence des quatre piègeurs de radicaux sur la cinétique d'élimination du RG12. La concentration initiale utilisée de NB, AB et  $\text{NaN}_3$  est de 10 mM, et celle de TBA 100 mM<sup>1</sup>.

L'ajout de NB a réduit l'élimination du RG12 en 30 s de 85% à 74%, donc  $\bullet\text{OH}$  contribue pour environ 11 % du taux global d'élimination. Par ailleurs, seuls 6 % d'élimination sont obtenus en présence de  $\text{N}_3^-$ , ce qui signifie que la contribution de la chloration directe est de 6 % seulement. Nous concluons donc que RCS contribuent pour (86%) à l'élimination globale du RG12. En outre, AB qui neutralise  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{Cl}\bullet$  a entraîné une réduction de 13% seulement, ce qui indique un rôle négligeable de  $\text{Cl}\bullet$  dans la dégradation du RG12 (c'est-à-dire 2 %) puisque  $\bullet\text{OH}$  seul a une contribution de 11 %. Le TBA, qui peut piéger tous les radicaux sauf  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ , a réduit l'élimination du RG12 d'environ 14 %, cette valeur de même ordre de grandeur que l'inhibition obtenue par l'AB (13 %), indique un rôle insignifiant de  $\text{ClO}\bullet$  et met en évidence le rôle dominant de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  dans la dégradation globale du RG12 par le système Fe(II)/Chlore(65%).

Les effets des piègeurs de radicaux ont mis en évidence la contribution de chaque radical ainsi que celle de la chloration seule. Les résultats de l'étude sont récapitulés dans le tableau (III.1.3). Ils montrent clairement que la dégradation du RG12 par le système Fe(II)/chlore se fait par les radicaux RCS, avec un rôle dominant de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . En outre, l'implication du radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  est modeste, de l'ordre de 15% par rapport à celle des RCS c'est-à-dire  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . Ces résultats confirment fortement les conclusions de Candeias concernant la non-dominance des radicaux hydroxyles dans l'oxydation du benzoate par le système  $\text{HClO}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (Candeias et al., 1994).

---

<sup>1</sup> Les concentrations ont été choisies de manière à ce que les piègeurs de radicaux soient en excès dans la solution. Elles ont été déterminées en tenant compte de l'influence des concentrations viables de chaque capteur sur l'efficacité de l'élimination du colorant sur le procédé Fe(II)/chlore (c'est-à-dire que la concentration au-dessus de laquelle il n'y a pas eu de réduction supplémentaire de l'élimination du colorant a été choisie comme concentration excédentaire).



**Figure (III.1.2):** Effet des piègeurs de radicaux sur l'élimination du RG12 par le procédé Fe(II)/chlore (conditions :  $C_0 = 30$  mg/L ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{Fe(II)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{M}$ , pH 5, température :  $20 \pm 2$  °C).

**Tableau (III.1.3):** Effets des piègeurs et contribution des radicaux et du chlore.

Piègeurs	NB	AB	TBA	N <sub>3</sub>	Contribution par radical %
$\bullet\text{OH}$	+	+	+	+	11
$\text{Cl}\bullet$	-	+	+	+	2
$\text{Cl}_2^{\bullet-}$	-	-	-	+	65
$\text{ClO}\bullet$	-	-	+	+	1
$\text{Cl}_2$	-	-	-	-	6
Effets des capteurs %	11	13	14	79	

### III.1.2.4. Influence des paramètres expérimentaux

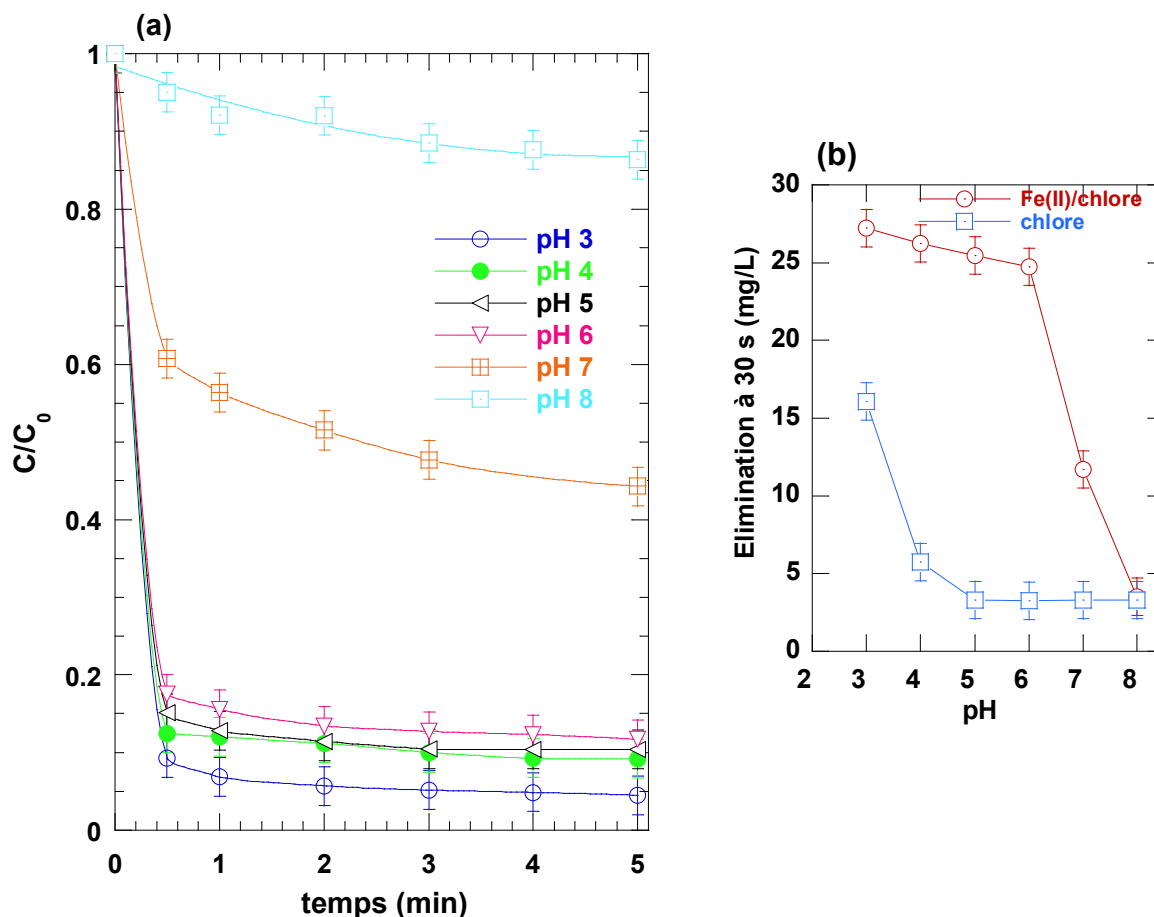
L'influence de la concentration initiale de chlore, de Fe(II) et de RG12, du pH de la solution initiale et de la température du liquide sur la performance du procédé Fe(II)/chlore sur la dégradation du RG12 a été évaluée.

#### III.1.2.4.1. Influence du pH de la solution initiale : distribution des radicaux en fonction du pH

Le pH est varié de 3 à 8 pour des concentrations initiales de fer et de chlore égales à 25  $\mu\text{M}$  et 250  $\mu\text{M}$ , respectivement et une concentration initiale  $C_0$  de RG12 de 30 mg/L (16,3  $\mu\text{M}$ ), (figure (III.1.3)).

Une élimination d'environ 90 % a été obtenue à pH 3 après 30s seulement, ce taux reste appréciable, supérieur à 80 % jusqu'à pH 6 ; au-delà de cette valeur de pH, il diminue notablement de façon continue jusqu'à atteindre 39 % à pH 7 et 13 % à pH 8. Il est à noter que jusqu'à un pH de 8, aucune précipitation de fer n'a été observée dans la solution. Parallèlement, l'élimination du RG12 par chloration seule est relativement notable pour des pH compris entre 3 et 4 (entre 50 et 13%), puis se stabilise autour de 10 % à des pH > 4 (figure (III.3.b)). Les rapports entre l'élimination par le système Fe(II)/chlore et par le chlore seul varient comme suit : 1,7 à pH 3 ; 4,5 à pH 4 ; 7,7 à pH 5 et 6 ; 3,5 à pH 7 et 1 à pH 8. Ainsi, en présence du système Fe(II)/chlore, il paraît clair que des effets bénéfiques importants sont obtenus jusqu'à des pH autour de la neutralité (5 à 6), rendant ce procédé beaucoup plus intéressant que celui de Fenton pour lequel les rendements maximums sont obtenus pour des pH fortement acide situé entre 3 et 4.

De plus, nos résultats sont en excellent accord avec les résultats de Candeias et al (Candeias et al., 1994) qui ont trouvé une constante de vitesse de second ordre élevée à pH 5 et 6, diminuant de moitié à pH 7 pour atteindre des valeurs très faibles à pH 8 et 9 (~ 10% de celle obtenue à pH 5), leur système mis en œuvre est la réaction entre le chlore et le ferrocyanure comme source de Fe(II), notons que ces auteurs n'observent également aucune précipitation de fer<sup>2</sup>. Les auteurs ont démontré que leurs résultats sont dus à la modification de la réactivité des espèces de chlore avec le Fe(II) lorsque le pH varie. Le chlore a des valeurs de pKa de ~1 et 7,54 (DE Laat et al., 2017).



**Figure(III.1.3) :** Effet du pH sur la cinétique d'élimination du RG12 (conditions :  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlore}]_0 = 250$  mM, pH 3-8, température :  $20 \pm 1$  °C).

Dans les solutions aqueuses diluées, les principales espèces de chlore libre sont le  $\text{Cl}_2$  aqueux, l'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ) et l'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ).  $\text{Cl}_2$  est majoritaire à  $\text{pH} < 3$  (DE Laet et al., 2017),  $\text{HClO}$  est l'espèce prédominante à  $4 < \text{pH} < 6,5$ , alors que  $\text{ClO}^-$  est prédominant à  $\text{pH} \geq 8$  (DE Laet et al., 2017). Candeias et al. (Candeias et al., 1994) ont déterminé les constantes de vitesse pour la réaction de  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$  avec  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ , ils trouvent  $k_{\text{HClO}} = 220 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $k_{\text{ClO}^-} = 15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivement. Par conséquent, les taux de dégradation plus élevés du RG12 obtenus à des pH compris entre 4-6 sont dus à la grande efficacité de la réaction du Fe(II) avec le HClO.

<sup>2</sup> Il est à noter que cet ordre rapporté de la constante de vitesse avec le pH est conforme à l'efficacité d'élimination du RG12 par rapport au pH : 85 % à pH 5, 39 % à pH 7 (~ 1/2 de celle à pH 5) et 11 % à pH 8 (~ 13 % de celle à pH 5).



A pH 8, la très faible réactivité du Fe(II) avec le  $\text{ClO}^-$ , implique qu'aucun radical ne se serait formé dans la solution et donc, l'élimination du RG12 serait très faible (Figure (III.1.3)). A pH 7, le chlore existe sous forme de mélange de HClO (80%) et de  $\text{ClO}^-$  (20%). Par conséquent, l'élimination du RG12 a été réduite principalement en raison d'une augmentation de la fraction de  $\text{ClO}^-$  dans la solution, diminuant la réactivité du fer (II) avec le chlore. A pH égal à 3 l'efficacité d'élimination très élevée (90%) par rapport à celle de pH 4-6 est due au fait que la réactivité du HClO en milieu acide est beaucoup plus élevée que celle en condition neutre ou proche de la neutralité. Déborde et Gunten (**Deborde et al., 2008**) ont rapporté que le taux des constantes de second ordre pour plusieurs composés organiques et inorganiques avec HClO en conditions acides sont plusieurs centaines ou milliers de fois plus élevées que celles rapportées à pH neutre. En outre, à pH 3, une faible fraction du chlore (~ 3 %) existe sous forme de  $\text{Cl}_2$ , qui est plus réactif que le HClO à pH acide (c'est-à-dire que les constantes de vitesse de second ordre de  $\text{Cl}_2$ , HClO à pH acide et HClO à pH 7 avec des substrats organiques sont disponibles dans la réf. (**Deborde et al., 2008**)).

L'analyse des radicaux libres effectuée à pH 5 a été réalisée à pH 3 et 6. Les résultats obtenus ont confirmé la dominance de  $\text{Cl}_2^{\bullet}$  dans la dégradation globale du RG12 par le système Fe(II)/Chlore mais la distribution des espèces oxydantes a été significativement affectée par le pH de la solution. La contribution de  $\bullet\text{OH}$  était négligeable à pH 3 (~2%), mais elle a augmenté à 11% à pH 5 et à 22% à pH 6. La chloration directe a contribué avec 38% à pH 3 alors que sa contribution à pH 5 et 6 n'était que de 6 à 8%. En outre, la contribution de  $\text{Cl}_2^{\bullet}$  était de 60 % à pH 3, 83 % à pH 5 et 70 % à pH 6.

L'absence de précipitation du fer dans le système de réaction Fe(II)/Chlore peut être interprétée comme suit : il est bien connu que le pH affecte fortement la précipitation et donc la solubilité du fer dans l'eau, c'est pourquoi l'optimum pour la réaction de Fenton ou photo-Fenton est à pH ~ 3 (**Bokare et al., 2014**). Les trois fractions d'espèces de Fe(II) trouvées dans l'eau en fonction du pH sont  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , prédominant à  $\text{pH} \leq 3$  ;  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  à  $\text{pH} > 4$ ; et  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  ou  $\text{FeOH}^+$  à pH inférieur à 5. Dans ces conditions, la concentration de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  est maximale à un pH~3 alors que la précipitation du fer est importante lorsque le pH est supérieur à 3 (**Pignatello et al., 2006**). Cependant, la spéciation du fer est fortement dépendante de plusieurs autres paramètres dont la force ionique et la concentration en fer total (**Polo-López et al. 2018**). L'ajout d'électrolytes augmente la force ionique de la solution, ce qui déplace la précipitation du fer vers des

valeurs de pH plus élevées. King (**King et al., 1998**) a étudié la spéciation du Fe(II) dans l'eau pure contenant :

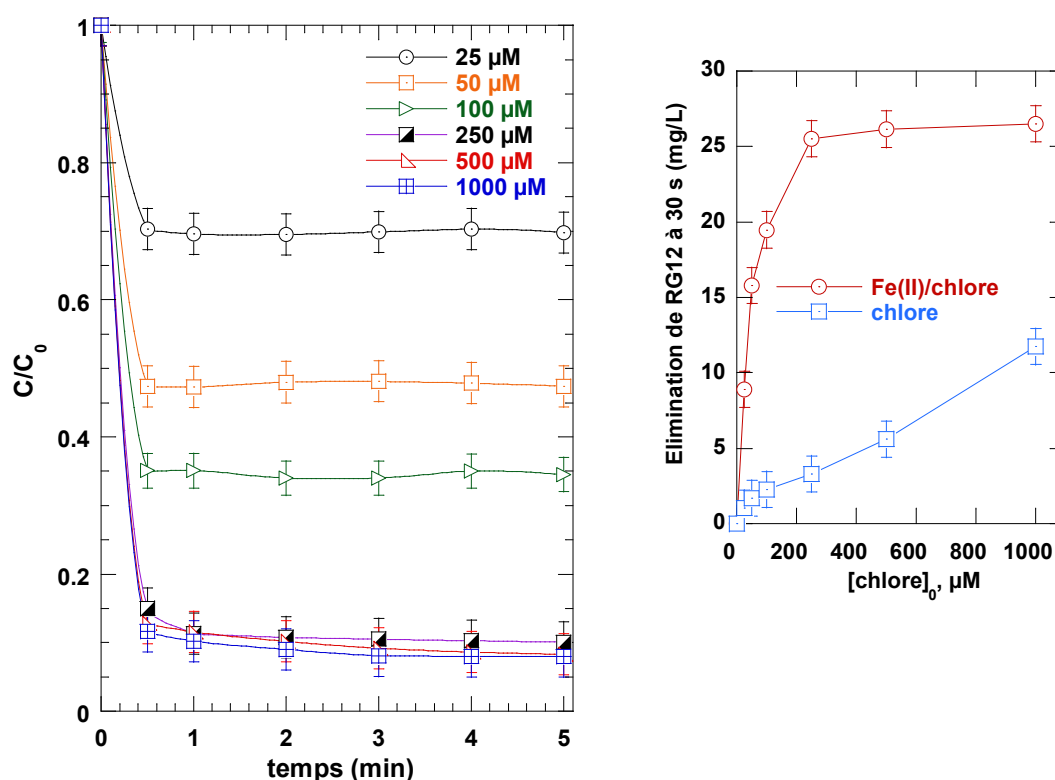
- (i) 2.3 mM de  $\text{NaHCO}_3$  ;
- (ii) 0.7 M  $\text{NaCl}$  ;
- (iii) 0.03 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ;
- (iv) 2.3 mM  $\text{NaHCO}_3$ .

Dans le cas (i), l'ion ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) était l'espèce dominante jusqu'à pH 7 ; dans le cas (ii), la limite a été déplacée à pH 7,5. Millero et al. (**Millero et al., 1995**) ont étudié la spéciation du Fe(II) dans l'eau de mer (salinité : 35 %). Leurs résultats ont indiqué que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont dominants dans la solution jusqu'à un pH de 8,5. Par conséquent, les espèces  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  qui peuvent agir comme électrolytes peuvent déplacer la prédominance des ions  $\text{Fe}^{2+}$  jusqu'à une valeur de pH plus élevée que celle rapportée pour l'eau distillée (c'est-à-dire pH = 3). De plus, l'absence de précipitations du fer est due également aux très faibles concentrations utilisées dans le présent travail ( $\sim 25 \mu\text{M}$  à  $250 \mu\text{M}$ ) comparativement à celles utilisées dans le procédé de Fenton, beaucoup plus élevées (généralement  $> 0,5 \text{ mM}$ ), induisant un degré de précipitation plus important.

#### III.1.2.4.2. Influence de la concentration initiale de chlore

La figure (III.1.4) montre l'effet de la concentration initiale de chlore sur la cinétique d'élimination du RG12 ( $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ) par le système Fe(II)/chlore avec une concentration initiale de Fe(II) de  $25 \mu\text{M}$  et pH 5. Le taux d'élimination du colorant augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration de  $[\text{chlore}]_0$  dans la plage de  $25$  à  $250 \mu\text{M}$ . L'élimination du RG12 après 30s est passée de 30% à  $25 \mu\text{M}$  de chlore à 63%, 65% et 85% pour  $50$ ,  $100$  et  $250 \mu\text{M}$ , respectivement. Cependant, il n'y a pas de différence notable pour une augmentation supplémentaire de  $250$  à  $1000 \mu\text{M}$ . En outre, La plage utile est située entre  $50$  et  $250 \mu\text{M}$  ( $50 \leq [\text{chlore}]_0 \leq 250 \mu\text{M}$ ) par rapport à la chloration seule (Figure(III.1.4), l'insert). L'élimination du colorant est multipliée par un facteur d'environ 9 lorsque le traitement avec  $50 \mu\text{M}$  de chlore est assisté par du fer à l'état de traces ( $25 \mu\text{M}$ ). Ce facteur est de 8,61 et 7,7 pour des doses de chlore de  $100$  et  $250 \mu\text{M}$ , respectivement. Toutefois, des facteurs plus faibles, de  $\sim 4,6$  et  $\sim 2$ , sont enregistrés pour des doses de chlore plus élevées ( $500$  et  $1000 \mu\text{M}$ , respectivement). Par conséquent, la meilleure performance du procédé Fe/chlore est obtenu lorsque la concentration de chlore est inférieure à  $250 \mu\text{M}$  ( $[\text{chlore}]_0 \leq 250 \mu\text{M}$ ). Une étude antérieure a trouvé une relation similaire entre la dose de

chlore et l'oxydation d'un effluent pétrolier synthétique par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$  (Behin et al., 2017). De même, Kong et ses collaborateurs (Kong et al., 2016) et Huang et ses collaborateurs (Huang et al., 2017) ont montré qu'un excès de chlore a des effets indésirables sur la dégradation du chlorure de benzalkonium et de l'atrazine par le procédé UV/chlore. Sur le plan cinétique, on s'attendait à ce que la concentration de radicaux libres dans le système augmente avec l'augmentation de la dose initiale du chlore de 25 à 100  $\mu\text{M}$ , entraînant une augmentation continue du taux d'élimination du RG12 ; cependant les résultats expérimentaux l'infirmant, en effet, les radicaux  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ , responsable majoritaire de la dégradation du RG12, pourraient être consommé par le chlore à haute concentration, ce qui a alors pour effet d'inhiber l'oxydation du colorant.



**Figure (III.1.4):** Effet de la concentration initiale de chlore (conditions :  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 25\text{-}1000 \mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH } 5$ , température =  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). L'insert représente la concentration de RG12 éliminé (en  $\text{mg/L}$ ) après 30 s par rapport à la concentration initiale de chlore pour les deux procédés Fe(II)/chlore et chloration seule.

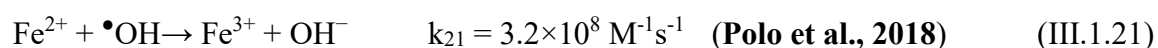
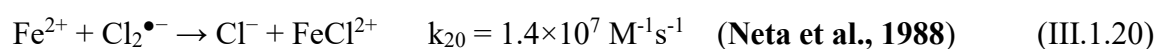
La constante de vitesse de la réaction entre  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  n'a pas été trouvée mais celle de  $\text{ClO}^-$  avec  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  est trop élevée ( $k = 5,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et donne  $\text{ClO}^\bullet$  et  $2\text{Cl}^-$  (DE Laat

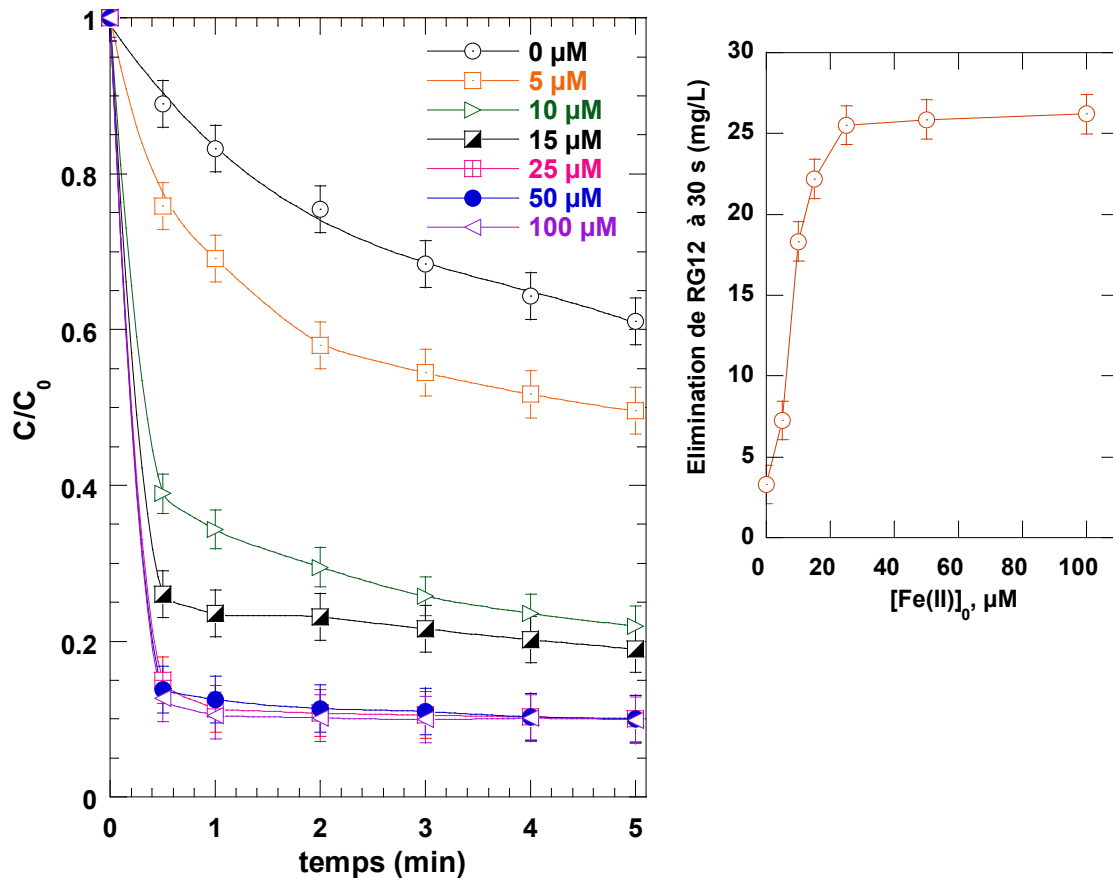
et al., 2017). De plus, des réactions de recombinaison radicalaire (Eq. III.1.13-III.1.19) peuvent se produire à des taux de chlore plus élevés (Ferkous et al., 2017 ; Chadi et al., 2019). Par conséquent, à une concentration élevée de chlore, il se peut que la concentration de radicaux libres soit trop élevée, ce qui favorise davantage l'extinction des radicaux par eux-mêmes plutôt que des réactions avec les molécules organiques étudiées. Ce phénomène a été largement rapporté dans la littérature pour certains cas de PAO (Ferkous et al., 2017 ; Bekkouche et al., 2017).

### III.1.2.4.3. Influence de la concentration de Fe(II)

La dégradation du RG12 a été étudiée à différentes concentrations initiales de Fe(II) (5-100  $\mu\text{M}$ ) à pH 5 avec une dose de  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{M}$ . L'efficacité d'élimination du colorant augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration de fer de 5 à 25  $\mu\text{M}$ , mais devient constante au-delà de cette dernière concentration, un palier est observé. L'augmentation supplémentaire du dosage de Fe(II) n'a pas augmenté le taux de dégradation (Figure III.1.5)). Un comportement similaire a été signalé par Behin (Behin et al., 2017) pour la dégradation d'une eau usée pétrolière simulée. Sans Fe(II), l'efficacité d'élimination du RG12 était de 12 %, elle est passée à 24 %, 61 % et 85 % lorsque la quantité de fer(II) initiale est passée à 5, 10 et 25  $\mu\text{M}$ , respectivement. Ainsi une augmentation de 2, 5 et 7.7 fois de l'efficacité d'élimination du BR12 a été enregistrée par l'ajout de 5, 10 et 25  $\mu\text{M}$  de fer, respectivement (Figure III.1.5), l'insert).

Le même effet que celui obtenu avec l'augmentation de la concentration du chlore est obtenu, la production de radicaux oxydants augmente au fur à mesure que le  $[\text{Fe(II)}]_0$  augmente. Par conséquent, la dégradation du RG12 augmente rapidement pour de faibles doses de fer ( $\leq 25 \mu\text{M}$ ). Cependant, des concentrations plus élevées de Fe(II), pourraient engendrer une compétition entre le fer et le RG12 pour réagir avec  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  et  $\bullet\text{OH}$  (Eq. III.1.20 et III.1.21), affectant négativement le taux de dégradation du colorant. De plus, l'auto-extinction des radicaux pourrait ne pas être négligeable à des doses élevées de Fe(II), ce qui pourrait également contribuer à l'effet inhibiteur du fer à des doses élevées ( $>25 \mu\text{M}$ ).

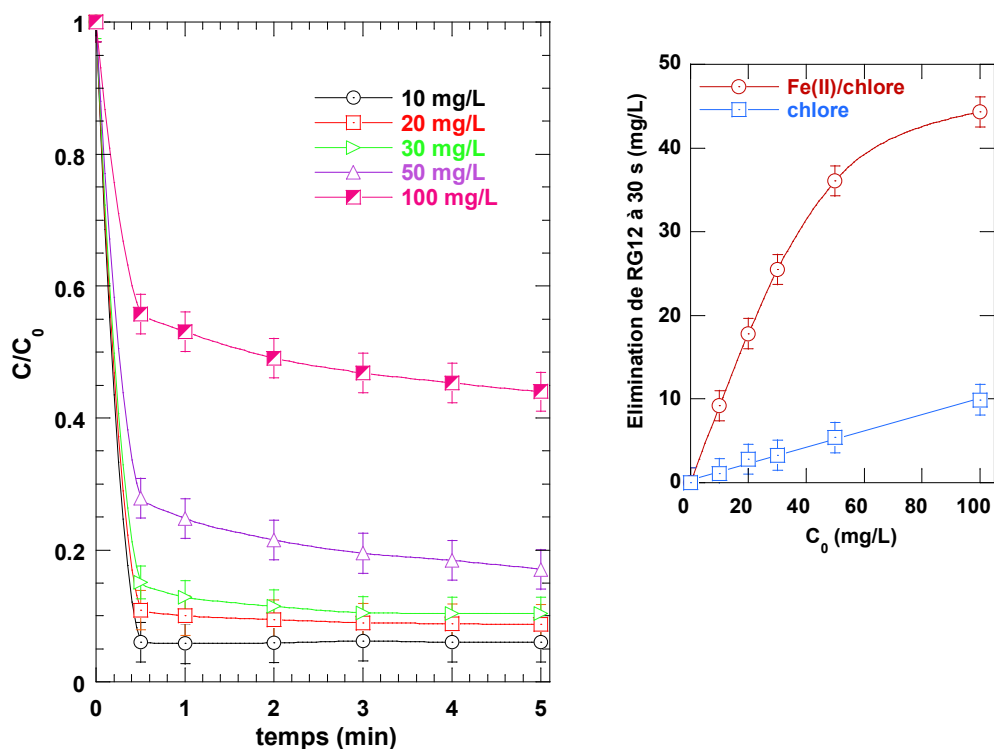




**Figure (III.5):** Effet de la concentration initiale de Fe(II) (conditions :  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 5\text{-}100 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH } 5$ , température =  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). L'insert représente la concentration de colorant éliminé (en mg/L) après seulement 30 s par rapport à la concentration initiale de fer pour les deux procédés de chloration et de Fe(II)/chlore.

#### III.1.2.4.4. Influence de la concentration initiale de RG12

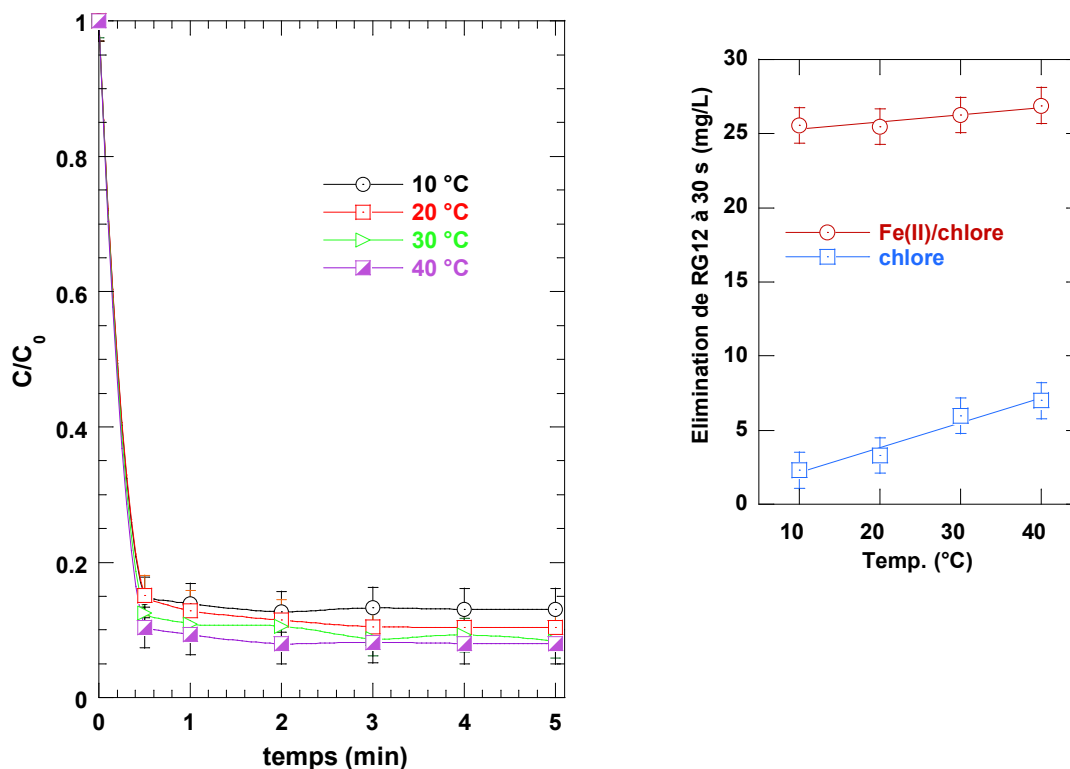
La figure (III.1.6) illustre l'effet de la concentration initiale  $C_0$  de RG12 sur la performance du procédé Fe(II)/chlore à pH 5 lorsque la concentration de chlore et de Fe(II) sont fixées à  $250 \mu\text{M}$  et  $25 \mu\text{M}$ , respectivement. L'efficacité d'élimination du colorant diminue de 92% à 10 mg/L à 85% à 30 mg/L, 72% à 50 mg/L et 44% à 100 mg/L. Cependant, la quantité éliminée augmentait de façon importante avec l'augmentation de la concentration du colorant, comme le montre l'insert de la figure (III.1.6).



**Figure (III.1.6):** Effet de la concentration initiale de RG12:  $C_0 = 10-100$  mg/L ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ , pH 5, température =  $20 \pm 2$  °C). L'insert représente la concentration de colorant éliminé (en mg/L) après 30 s par rapport à la concentration initiale  $C_0$  pour les deux procédés de chloration et de Fe(II)/chlore.

Cette dernière figure montre clairement que, plus  $C_0$  est élevé, plus l'effet bénéfique du procédé Fe(II)/chlore est important, par rapport à la chloration seule. Par exemple, à  $C_0 = 10$  mg/L, la chloration seule a éliminé 1,09 mg/L alors que le Fe(II)/Chlore a éliminé 9,2 mg/L. Pour  $C_0 = 50$  mg/L, le procédé Fe(II)/Chlore a éliminé 36 mg/L contre 5,4 mg/L pour la chloration. En pratique, lorsque l'on travaille avec des charges fixes de chlore et de fer, il y a un flux constant de génération de radicaux. Ainsi, avec l'augmentation du  $C_0$ , nous allons augmenter la part de radicaux piégés par les molécules de colorant et donc obtenir des taux d'élimination du polluant plus élevés. Cette analyse a été bien adoptée par plusieurs études appliquant différentes POA pour la dégradation des contaminants organiques (Chadi et al., 2019 ; Bekkouche et al., 2017 ; Villaroel et al., 2014 ; Ferkous et al., 2015 ; Bendjama et al., 2018 ; Merouani et al., 2017).

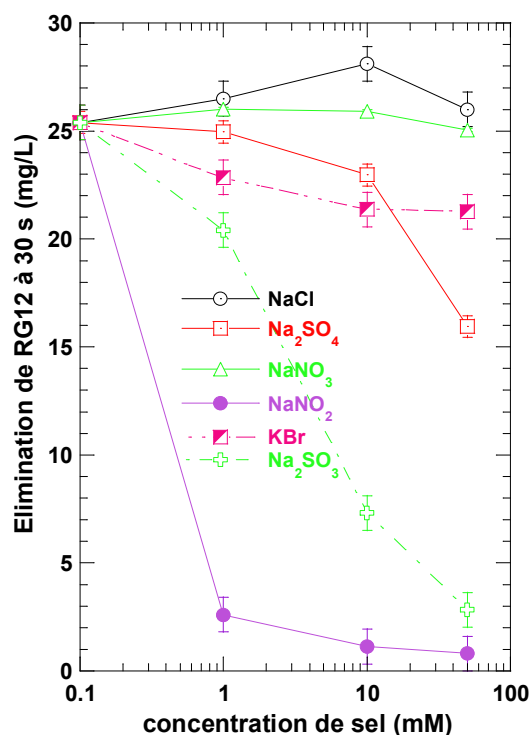
## III.1.2.4.5. Influence de la température



**Figure (III.1.7):** Effet de la température (conditions :  $C_0 = 30$  mg/L ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ , pH 5, température = 10-40 °C). L'insert représente la concentration de colorant éliminé (en mg/L) après 30 s par rapport à la température du liquide pour les deux procédés de chloration et de Fe(II)/chlore.

La figure (III.1.7) montre l'effet de la température du liquide entre 10 et 40 °C sur l'élimination du RG12 par le système Fe(II)/chlore et la chloration seule à pH 5. Comme on le voit, la température du liquide a un impact marginal sur la cinétique d'élimination du colorant par le système couplé. Cependant, la cinétique de chloration augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la température : l'élimination après 30 s passe de 8 % à 10 °C à 23 % à 40 °C (Figure (III.1.7), l'insert). Par conséquent, l'augmentation de la température de la solution réduit le rapport entre l'élimination par le Fe(II)/chlore et celle obtenue avec le chlore seul de 11,5 % à 10 °C à seulement 3,84 % à 40 °C. Néanmoins, on peut conclure que la température du liquide pourrait être un paramètre crucial pour le procédé Fe(II)/chlore.

## III.1.2.5. Influence de la présence d'espèces minérales et organiques

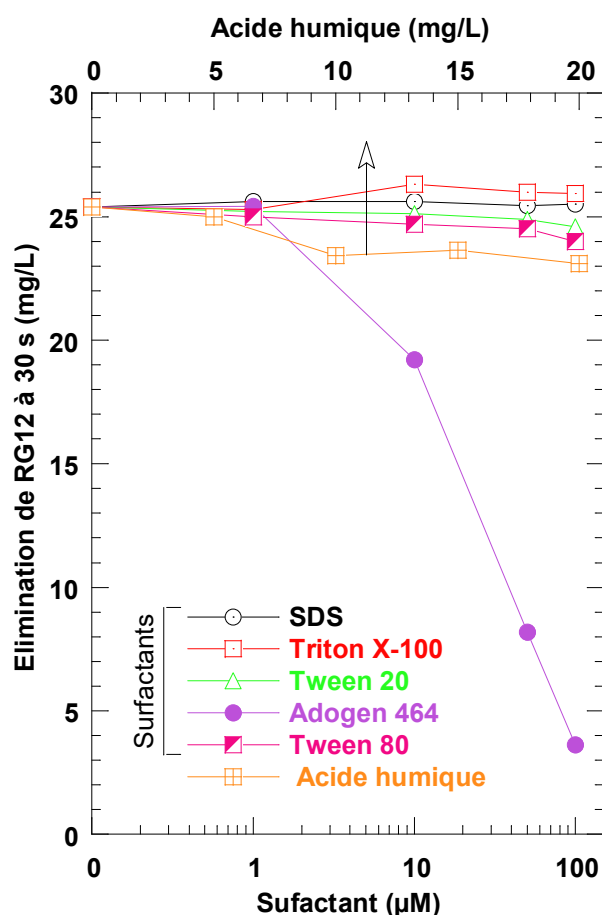


**Figure (III.1.8):** Effet des sels sur l'élimination du RG12 après 30 s de traitement par le procédé Fe(II)/chlore (conditions :  $C_0 = 30$  mg/L ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ ,  $[\text{sels}]_0 = 0\text{-}50$  mM, pH 5, température =  $20 \pm 2$  °C).

La performance du procédé Fe(II)/chlore pour l'élimination du RG12 à pH 5,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$  et  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{M}$  a été évaluée en présence de plusieurs sels minéraux (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KBr et Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) et de diverses matières organiques, comme l'acide humique (HA) et les tensioactifs. Ces composés ont été sélectionnés en raison de leur présence ubiquitaire dans les effluents d'eaux usées réels (Weavers et al., 2005 ; Rayaroth et al., 2014 ; Hamdaoui et al., 2017). L'effet des sels jusqu'à 50 mM est montré dans la Figure(III.1.8) alors que celui des additifs organiques (tensioactifs : jusqu'à 100  $\mu\text{M}$  et HA : 5-20 mg/L) est montré sur la Figure(III.1.9). Les sels ont montré des comportements différents. L'ajout de chlorure a amélioré l'élimination du colorant, ce qui est principalement dû à la libération d'une quantité de radicaux  $\text{Cl}_2^{\bullet}$  supplémentaire par la réaction de  $\text{Cl}^{\bullet}$  avec  $\text{Cl}^-$  (Eq.III.1.9). Cette observation apporte une preuve supplémentaire de l'implication de  $\text{Cl}_2^{\bullet}$  dans la destruction du RG12 par le procédé Fe(II)/chlore. Les nitrates n'ont montré aucun impact sur la dégradation du RG12 alors que les effets des ions sulfate et bromure



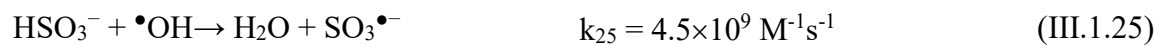
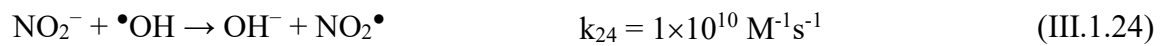
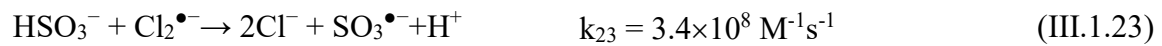
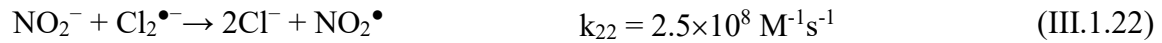
n'ont été observés Une inhibition drastique a été observée avec les nitrites et les sulfites, même à faible concentration. L'élimination du colorant a été réduite de 90% avec seulement 1 mM de  $\text{NO}_2^-$  et le rendement a continué à diminuer mais avec un taux beaucoup moins rapide pour des concentrations de  $\text{NO}_2^- \geq 1\text{mM}$  (c'est-à-dire que 97% d'inhibition a été enregistrée à 50 mM de  $\text{NO}_2^-$ ). Le sulfite, qui existe sous forme de  $\text{HSO}_3^-$  à pH 5 (Botlaguduru et al., 2015), a diminué l'élimination du RG12 de 19 % à 1 mM, 71 % à 10 mM et 88 % à 50 mM qu'à haute concentration, c'est-à-dire à 50 mM, alors que le  $\text{SO}_4^{2-}$  et le  $\text{Br}^-$  provoquent une réduction de 37% et 16% dans l'élimination du RG12.



**Figure (III.1.9):** Impact de l'acide humique et des surfactants sur l'élimination du RG12 après 30 s de traitement par le procédé Fe(II)/chlore (conditions :  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ( $16,3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ ,  $[\text{surf.}]_0 = 1\text{-}100\mu\text{M}$ ,  $[\text{HA}]_0 = 5\text{-}20 \text{ mg/L}$ , pH 5, température =  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ces résultats confirment la réactivité des anions minéraux avec les radicaux impliqués dans le processus d'oxydation. En effet, la réaction entre le nitrite et  $\text{Cl}_2^\bullet$

(Eq.III.1.22) et celle du sulfite d'hydrogène ( $\text{HSO}_3^-$ ) avec  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  (Eq.III.1.23) sont caractérisées par des constantes de vitesse de second ordre élevées (Neta et al., 1988). De plus, même si  $\bullet\text{OH}$  peut jouer un rôle mineur, il peut être complètement désactivé par  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{HSO}_3^-$ , en raison de sa forte réactivité vis-à-vis de ces anions (Eq.III.1.24 et III.1.25) (Buxton et al., 1988).



Sur la base de l'analyse ci-dessus, si l'on exclut l'impact des radicaux hydroxyles, on peut utiliser des piègeurs efficaces de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . Pour les résultats concernant les sulfates et les bromures Figure (III.1.8), il semble que les réactions de ces anions avec  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  ne sont pas importantes lorsqu'ils sont présents à faible concentration ( $< 10 \text{ mM}$ ). Les constantes de vitesse de ces réactions n'ont pas été trouvées dans la littérature, mais la diminution appréciable de l'élimination du colorant à 50 mM de KBr et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  indique que le sulfate et le bromure peuvent entrer en compétition pour  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  à un niveau de concentration élevé.

D'autre part, à l'exception du tensioactif Adogen 464, tous les autres concurrents organiques ont montré un impact insignifiant sur l'efficacité de l'élimination du colorant par le procédé Fe(II)/chlore (Figure.III.1.9). Les acides humiques à une concentration habituelle des eaux naturelles, c'est-à-dire 5 à 20 mg/L, retardent le processus d'oxydation d'environ 9%, ce qui est attribué à la fraction de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  qui a réagi avec l'AH puisque la réactivité de l'AH envers  $\bullet\text{OH}$  est très faible ( $k(\bullet\text{OH}\text{-HA}) = (0,19\text{-}1,3)10^5 \text{ (mg/L)}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988)). L'énorme effet inhibiteur de l'Adogen 464 à haute concentration ( $> 10 \text{ mM}$ ) reflète le fait que ce composé a montré une forte réactivité envers le radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . La constante de vitesse de ce composé avec  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  n'a pas été trouvée dans la littérature, mais d'après son effet, on peut conclure que l'Adogen 464 peut être considéré comme un puissant piègeur de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ .

### III.1.2.6. Efficacité du processus dans différentes matrices d'eau

Cette étude est complétée en testant l'efficacité du procédé dans des matrices environnementales réelles. Des expériences de dégradation ont été réalisées dans une eau minérale naturelle (EMN), une eau de mer (EM) et une eau de rivière (ER) dans les conditions suivantes : pH 5,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 250 \mu\text{M}$ , et  $C_0 = 30 \text{ g/L}$ .

Le tableau (III.1.4) résume les principales caractéristiques des matrices utilisées ainsi que les résultats de la dégradation. Comme on peut le voir, le procédé Fe(II)/chlore présente une efficacité élevée dans l'EMN (83 % du RG12 a été éliminé pendant seulement 30 s), par rapport à l'EM (72 %) et à l'ER (65 %). Ces résultats sont attribués au contenu de chaque matrice. L'EMN contient une charge lourde d'anions minéraux, qui ne peut pas assurer une compétition efficace de la réaction avec les radicaux libres et donc l'efficacité du procédé ne diffère pas de façon significative de celle obtenue dans l'eau distillée (c'est-à-dire 85%). L'eau de mer EM contient des grandes quantités de sels qui diminuent l'efficacité d'environ 11 % par rapport à l'eau distillée. Cependant, l'effet plus inhibiteur de l'ER est principalement dû à la conjonction des sels et des matières organiques. L'eau de la rivière contient de la matière organique, qui peut consommer des espèces réactives réduisant le rendement d'élimination du RG12 jusqu'à 65% (réduction de 18% par-rapport à l'EMN). Néanmoins, le système Fe(II)/chlore assure des niveaux de dégradation plus élevés même dans des matrices complexes telles que celles présentées ici.

En résumé, par rapport au procédé d'oxydation avancée Fenton Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le système Fe(II)/chlore présente les avantages suivants :

- a) Utilisation de concentrations de réactifs plus faibles,
- b) Obtention d'un rendement d'élimination plus élevé en très peu de temps, puisque la réaction du Fe(II) avec le chlore est beaucoup plus rapide que celle du Fe(II) avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le procédé a fonctionné efficacement jusqu'à un pH égal à 6 au lieu de 3 pour le système Fenton,
- c) Le coût du traitement avec le Fe(II)/chlore est beaucoup plus bas que celui du Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puisque le peroxyde d'hydrogène est plus cher que le chlore.
- d) Cependant, la forte sélectivité du radical chlore utilisé dans le procédé Fe(II)/chlore peut limiter son applicabilité pour la dégradation de nombreux types d'effluents persistants.

**Tableau(III.1.4):** Efficacité d'élimination du colorant RG12 par le procédé au Fe(II)/chlore à pH 5<sup>3</sup> dans l'eau minérale naturelle, l'eau de mer et l'eau de rivière.

caractéristiques	Eau minérale	Eau de mer	Eau de rivière
Ca <sup>2+</sup>	59.0 mg L <sup>-1</sup>	0.4g L <sup>-1</sup>	<b>inconnu</b>
Mg <sup>2+</sup>	45.0 mg L <sup>-1</sup>	1.3 g L <sup>-1</sup>	
Na <sup>+</sup>	15.0 mg L <sup>-1</sup>	11.0 g L <sup>-1</sup>	
K <sup>+</sup>	2.0 mg L <sup>-1</sup>	-	
Cl <sup>-</sup>	22.0 mg L <sup>-1</sup>	20.0 g L <sup>-1</sup>	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40.0 mg L <sup>-1</sup>	3.0 g L <sup>-1</sup>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	378 mg L <sup>-1</sup>	~ 140 mg/L	
Br <sup>-</sup>	0	65-80 mg/L	
COT	0	~ 1.2-1.5	
COD	0	2.71-4.7 mg/L	
BOD <sub>5</sub>	0	1.78-2.9 mg/L	
<b>Elimination de RG12 à 30 s</b>	<b>24.8 mg/L</b>	<b>21.8 mg/L</b>	<b>19.7mg/L</b>
<b>Efficacité de l'élimination</b>	<b>83%</b>	<b>72%</b>	<b>65%</b>

<sup>3</sup> Le bicarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est totalement converti en CO<sub>2</sub> à pH 5 (Chiha et al., 2010).

### III.1.3. Conclusion

Une dégradation efficace et rapide de plusieurs colorants synthétiques a été obtenue en utilisant le procédé Fe(II)/chlore à un pH presque neutre. L'activation du chlore par le fer génère un radical hydroxyle et d'autres radicaux RCS (Cl<sup>•</sup>, ClO<sup>•</sup> et Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>). Le premier joue un rôle mineur dans le processus de dégradation, tandis que parmi les RCS, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, est principalement responsable de la dégradation des colorants.

L'efficacité du processus est contrôlée principalement par le pH de la solution et les concentrations de fer/chlore. Une performance importante du procédé a été obtenue dans des conditions presque neutres (pH ~5-6). La concentration de chlore et de fer doit être optimisée pour éviter les effets inhibiteurs de leur excès. Le procédé a bien fonctionné même dans des matrices très complexes telles que l'eau de mer et les eaux de rivière.

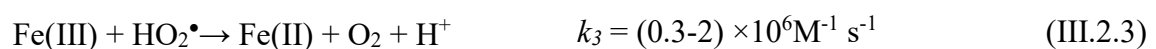
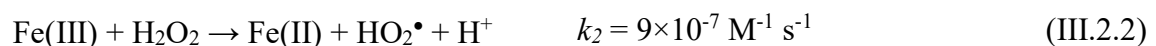
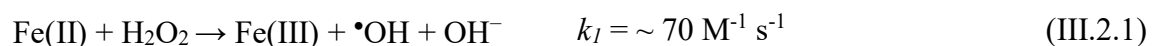
En conclusion, le procédé couplé Fe(II)/chlore apporte un fort effet synergique sur l'oxydation des colorants organiques dans l'eau distillée et dans plusieurs matrices d'eau. Néanmoins, une analyse plus poussée, telle que l'identification des sous-produits de dégradation, est encore nécessaire pour la viabilité du procédé. L'identification des sous-produits, ainsi que l'analyse de la toxicité, sont des perspectives à ce travail.

## III.2. Etude du procédé Fe(III)/Chlore

### III.2.1. Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) qui impliquent la génération de radicaux hydroxyles hautement réactifs et non sélectifs ( $\bullet\text{OH}$ ,  $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ) sont intéressants pour la destruction des polluants organiques persistants et non biodégradables dans les eaux usées (Stefan et al., 2017).

Parmi ces techniques, les systèmes Fenton ( $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ ) et type Fenton ( $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ ) ont fait l'objet d'études approfondies comme processus d'élimination des polluants organiques (Oturán et al., 2014; Babuponnusami et al., 2014). Dans le procédé Fenton, le radical  $\bullet\text{OH}$  est produit par l'action catalytique directe du fer (II) sur l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  selon l'équation (III.2.1). Le procédé Fenton peut être appliqué efficacement lorsque la valeur optimale du pH du milieu est située entre 2,8-3,0. En effet, dans ces conditions, la réaction de Fenton peut être propagée par le comportement catalytique du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , dans lequel l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est régénéré à partir de la réaction appelée réaction type Fenton entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainsi que par réaction de  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $\text{HO}_2\bullet$  (équations III.2.2 et III.2.3) (Oturán et al., 2014; Vasquez-Medrano et al., 2018). La réaction (III.2.2) est beaucoup moins rapide que la réaction (III.2.1). Cependant  $\text{Fe}^{2+}$  peut aussi être régénéré par la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{HO}_2\bullet$  (réaction III.2.3) beaucoup plus rapide que la réaction (III.2.1) (Brillas et al., 2009).



Tous les procédés basés sur la réaction de Fenton présentent plusieurs limites d'exploitation telles que :

- (i) la précipitation du fer sous forme de  $\text{Fe(OH)}_3$  à un  $\text{pH} > 3$ ,
- (ii) l'utilisation de concentrations relativement élevées de fer et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- (iii) le coût élevé de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et sa décomposition thermique facile à la température ambiante (Vasquez-Medrano et al., 2018). Aujourd'hui, la substitution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{NaClO}$  dans le procédé de Fenton est devenue une variante intéressante en raison :

- (i) du coût très faible et de la stabilité marquée du NaClO,
- (ii) de la réaction très rapide entre le Fe(II) et le chlore ( $k \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), qui peut générer d'autres espèces radicalaires fortement réactives,
- (iii) de l'utilisation de réactifs à très faible concentration (**Meghlaoui et al., 2019; Behin et al., 2017**).

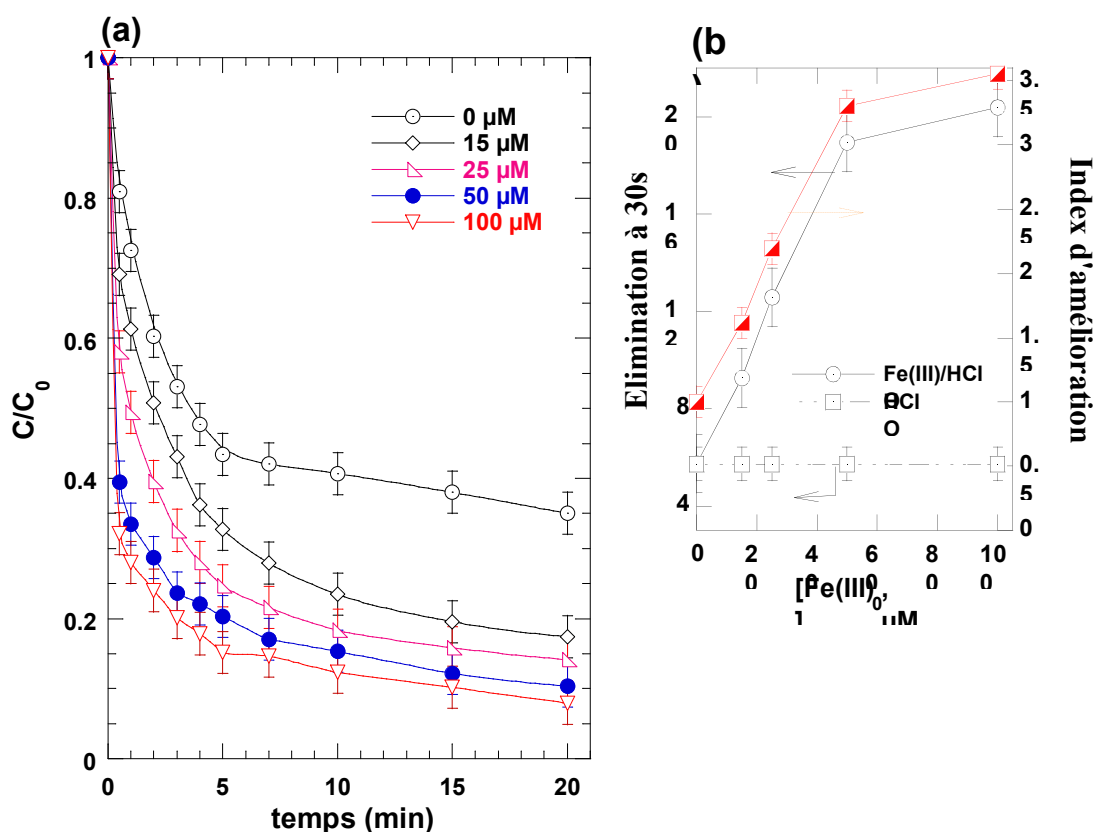
A ce propos, Behin et al. (**Behin et al., 2017**) ont signalé que l'hypochlorite de sodium peut être une alternative au peroxyde d'hydrogène dans le procédé de Fenton ; leur travaux ont porté sur la dégradation d'eaux usées pétrolières simulées, en comparant le procédé Fenton et Fe(II)/NaClO à divers concentrations d'oxydants et de fer pour des  $\text{pH} \leq 4$  (**Behin et al., 2017**). Leurs résultats ont montré de fortes similitudes entre les deux procédés, mais une efficacité d'oxydation plus élevée a été obtenue avec le système Fenton. Kaluzna-Czaplinska et al. (**Kaluzna-Czaplińska et al., 2010**) ont comparé l'efficacité d'une chloration avec celle du système Fe(II)/Chlore à un pH de 3,5 en faisant varier la concentration de fer dans la gamme de 5 à 30 mg/L et en maintenant le NaClO à 0,5 mg de NaClO par mg d'Acide Brown 349. Il a été constaté que l'élimination efficace de la DCO était obtenue par le processus combiné. Plus récemment, notre groupe de recherche a étudié en détail l'effet du processus Fe(II)/Chlore sur la dégradation de plusieurs colorants textiles dans diverses conditions expérimentales. Une accélération importante de la vitesse de dégradation, après 30 s de traitement a été obtenue (**Meghlaoui et al., 2019**).

Le mécanisme de réaction fondamental du système Fe(II)/chlore est jusqu'à présent en débat. Candeias a montré que le radical hydroxyle était impliqué avec 27%, dans le cadre de l'hydroxylation du benzoate (**Candeias et al., 1994**). Les autres implications ont été attribuées à des espèces réactives non déterminées. Le radical  $\bullet\text{OH}$  a également été déterminé récemment dans les boues conditionnées avec Fe(II)/Ca(ClO)<sub>2</sub>. En revanche, Folkes et al (**Folkes et al., 1995**) ont rapporté que la réaction du fer(II) avec le HClO donnait des réactifs intermédiaires pouvant être distincts des radicaux hydroxyles (probablement, des espèces réactives chlorées (ERC)). Dans notre récente étude (**Meghlaoui et al., 2019**), basée sur une analyse thermodynamique, un mécanisme d'une chaîne de réaction a été proposé pour le système Fe(II)/Chlore et les espèces réactives impliquées dans ce système ont été identifiées à l'aide de capteurs de radicaux spécifiques. Il a été constaté que le radical  $\text{Cl}_2\bullet^-$  joue un rôle dominant dans l'oxydation du système Fe(II)/Chlore, bien que d'autres radicaux réactifs tels que  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$  et  $\text{ClO}\bullet$  aient été mis en évidence mais avec une contribution beaucoup plus faible dans le processus de dégradation.

Dans le présent travail, une approche nouvelle, à notre connaissance, est proposée, basée sur la combinaison du chlore avec le Fe(III) plutôt que le Fe(II). La dégradation de plusieurs colorants textiles par le système Fe(III)/Chlore est étudiée pour diverses conditions expérimentales. Un mécanisme de réaction est proposé et les principales espèces de radicaux responsables de l'oxydation identifiées. En outre, l'impact de plusieurs additifs organiques et minéraux est évalué afin de déterminer l'efficacité du procédé si celui-ci devait être appliqué au traitement d'effluents textiles réels.

### III.2.2. Résultats et discussion

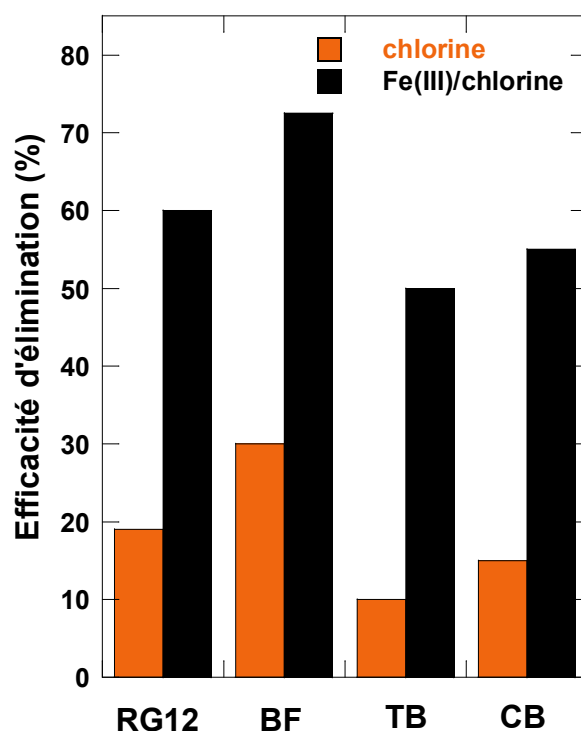
#### III.2.2.1. Efficacité du procédé Fe(III)/chlore



**Figure(III.2.1):** (a) Effet de la concentration initiale de Fe(III) sur la cinétique d'élimination du RG12 avec le système Fe(III)/Chlore (conditions :  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L ( $16.32 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 0-100 \mu\text{M}$ , pH 4, température =  $20 \pm 2$  °C). (b) Quantité (en mg/L) éliminée après 30s lors des traitements chlore et Fe(III)/chlore et indice d'amélioration par rapport au dosage initial de Fe(III).



La figure(III.2.1.a) montre l'effet d'une concentration de Fe(III) comprise entre 0 et 100  $\mu\text{M}$  sur la cinétique d'élimination du RG12 (30 mg/L) en présence de 250  $\mu\text{M}$  de chlore à pH 4 et à une température de 20 °C. L'efficacité de l'élimination des colorants augmente significativement avec l'augmentation de la concentration de Fe(III) de 15 à 50  $\mu\text{M}$ , au-delà, un changement notable n'est pas observé. En absence de fer, une chloration seule permet un rendement de 19 % de RG12 en 30 s ; l'efficacité de l'élimination est augmentée de 30 %, 42 % et 60 % en présence de Fe(III) à 15, 25 et 50  $\mu\text{M}$ , respectivement. Après 5 min, le procédé Fe(III)/chlore élimine 80% du RG12 contre 56% en présence chlore seul. L'efficacité d'élimination du colorant par les procédés chlore et Fe(III)/chlore peut être représentée par l'indice d'amélioration (EI) (figure (III.2.2.b) pour différentes concentration de fer. L'EI est défini comme le rapport entre l'élimination du RG12 par le procédé Fe(III)/Chlore et celle de la chloration seule (après 30 s de réaction). Ainsi l'EI passe de 1.6 pour 15  $\mu\text{M}$  de Fe(III) à 2.2 pour 25  $\mu\text{M}$ , 3.3 pour 50  $\mu\text{M}$  et 3,5 pour 100  $\mu\text{M}$ .



**Figure(III.2.2):**Efficacité d'élimination des colorants RG12, BF, TB et CB par le chlore seul et le procédé Fe(III)/chlore à 30 s (conditions :  $C_0 = 16.32 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{M}$ , pH 4, température :  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Le procédé Fe(III)/Chlore a été appliqué aux autres colorants, le toluidine bleu (TB), le noir de chlorazole (CB) et la fuchsine basique (FB), des taux d'élimination aussi importants que celui du RG12 ont été obtenus comme le montre la figure(IV.2). Des indices d'amélioration significatifs de 5 ; 3.66 et 2.4 ont été enregistrés également pour le TB, le CB et le BF, respectivement. Toutes ces améliorations apportées par le système Fe(III)/Chlore ont été principalement attribuées à la formation d'espèces réactives générées par l'activation catalytique du chlore. Il convient de noter que les concentrations de fer(III) utilisées dans ce système sont beaucoup plus faibles que celles de la réaction Fenton.

### III.2.2.2. Mécanisme réactionnel proposé pour le système Fe(III)/chlore

Nous avons récemment démontré que le procédé Fe(II)/Chlore permettait d'améliorer considérablement la dégradation de plusieurs colorants synthétiques, par rapport à la chloration seule (Meghlaoui et al., 2019). Il a été confirmé par la technique de piégeage des radicaux que certaines espèces radicalaires réactives hydroxyle telle  $\bullet\text{OH}$  et chlorées telles  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{ClO}\bullet$  et  $\text{Cl}_2\bullet^-$  peuvent être formées par l'action catalytique directe du fer(II) sur le chlore (Meghlaoui et al., 2019). Un mécanisme de réaction consistant en 19 réactions comportant des étapes d'initiation, de propagation et de terminaison a été proposé pour le système Fe(II)/Chlore (Meghlaoui et al., 2019). Pour expliquer les résultats obtenus dans le cas du système Fe(III)/Chlore, le mécanisme précédent a été partiellement modifié en incluant les réactions initiales nécessaires à la génération de Fe(II), comme dans le procédé Fenton (Oturán et al., 2014 ; Pignatello et al., 2006). La première étape consiste à la réduction du Fe(III) en Fe(II) par le chlore comme dans l'éq.(III.2.4). Ensuite, le processus décrit précédemment (Meghlaoui et al., 2019) sera déclenché. Le schéma global de réaction est présenté dans le tableau (III.2.1).

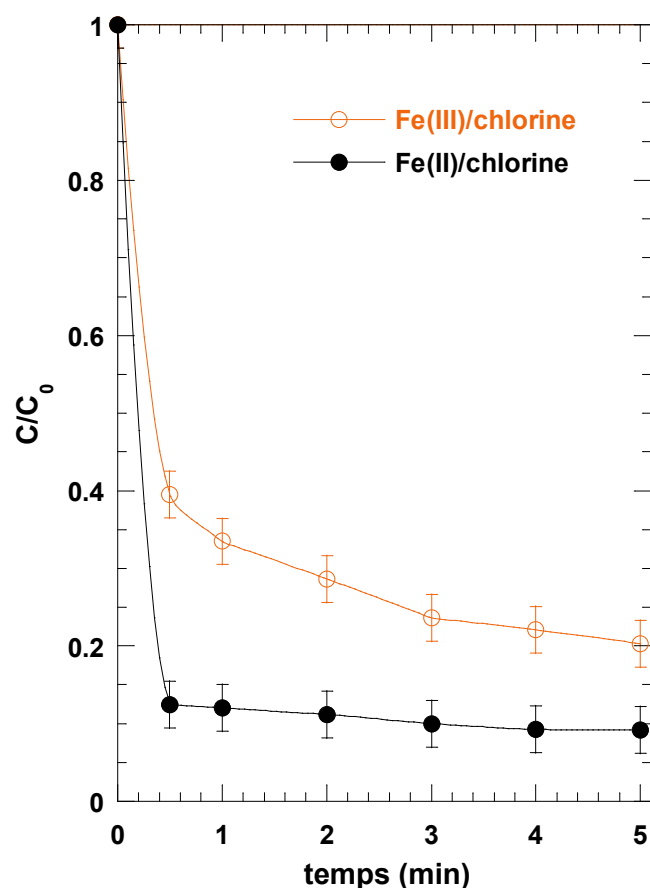
**Tableau (III.2.1):** Mécanisme de réaction pour le système Fe(III)/chlore (Meghlaoui et al., 2019), sauf la réaction III.2.4).

Reaction	Constante de vitesse ( $M^{-1}s^{-1}$ )	n°
$Fe(III) + HClO \rightarrow Fe(II) + ClO^{\bullet} + H^{+}$	-	(III.2.4)
$Fe(II) + HClO \rightarrow Fe(III) + \bullet OH + Cl^{-}$	$\sim 10^4$	(III.2.5)
$Fe(II) + HClO \rightarrow Fe(III) + Cl^{\bullet} + OH^{-}$	$\sim 10^4$	(III.2.6)
$\bullet OH + HClO \rightarrow ClO^{\bullet} + H_2O$	$k_4 = 2 \times 10^9$	(III.2.7)
$Cl^{\bullet} + HClO \rightarrow ClO^{\bullet} + H^{+} + Cl^{-}$	$k_5 = 3 \times 10^9$	(III.2.8)
$Cl^{\bullet} + Cl^{-} \rightleftharpoons Cl_2^{\bullet-}$	$k_6 = (0.65-2.1) \times 10^{10}, k_{-6} = 6 \times 10^4$	(III.2.9)
$Cl^{\bullet} + H_2O \rightarrow HClO^{\bullet-} + H^{+}$	$k_7 = 2.5 \times 10^5$	(III.2.10)
$HClO^{\bullet-} \rightleftharpoons \bullet OH + Cl^{-}$	$k_8 = 6.1 \times 10^9, k_{-8} = 4.3 \times 10^9$	(III.2.11)
$HClO^{\bullet-} + H^{+} \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O$	$k_9 = 2.1 \times 10^{10}$	(III.2.12)
$HClO^{\bullet-} + Cl^{-} \rightarrow Cl_2^{\bullet-} + OH^{-}$	$k_{10} = 1 \times 10^5$	(III.2.13)
$Cl_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow Cl^{-} + HClO^{\bullet-} + H^{+}$	$k_{11} = 1 \times 10^5$	(III.2.14)
$Cl_2^{\bullet-} + \bullet OH \rightarrow Cl^{-} + HClO^{\bullet-}$	$k_{12} = 1 \times 10^5$	(III.2.15)

$\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$k_{13} = 3.2 \times 10^8$	(III.2.16)
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2\bullet^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FeCl}^{2+}$	$k_{14} = 1.4 \times 10^7$	(III.2.17)
$\text{Cl}_2\bullet^- + \text{Cl}_2\bullet^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{Cl}^-$	$k_{15} = 6.3 \times 10^8$	(III.2.18)
$\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{16} = 5.5 \times 10^9$	(III.2.19)
$\text{Cl}_2\bullet^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^-$	$k_{17} = 1 \times 10^9$	(III.2.20)
$\text{Cl}_2\bullet^- + \text{Cl}\bullet \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$2.1 \times 10^9$	(III.2.21)
$\text{Cl}\bullet + \text{Cl}\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$	$k_{19} = 8.8 \times 10^7$	(III.2.22)
$\text{ClO}\bullet + \text{ClO}\bullet \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	$k_{20} = 7.5 \times 10^9$	(III.2.23)
$\text{ClO}\bullet + \text{Cl}\bullet \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}_3$	-	(III.2.24)

L'Equation(III.2.4) a été proposé par analogie avec la réaction de Fenton (Eq. III.2.2) dans laquelle le Fe(III) est d'abord réduit en Fe(II) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  et dans notre cas par HClO. Thermodynamiquement,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et HClO sont des oxydants puissants ayant des potentiels d'oxydation comparables (1.77V pour  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 1.49 pour HClO) (Tarr et al., 2003). La réaction de type Fenton a été complètement acceptée par la communauté des chimistes, même si  $\text{H}_2\text{O}_2$  et Fe(III) existent aussi à un état d'oxydation plus élevé, exactement comme dans notre cas (HClO et Fe(III)). Dans le système de type Fenton, l'éq.III.2.2 agit uniquement comme précurseur du système Fenton (Fe(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). De même, l'éq.III.2.4 proposé pour le système Fe(III)/HClO peut également agir comme précurseur du système Fe(II)/chlore, qui a prouvé sa grande efficacité dans la dégradation des polluants organiques par voie

radicalaire impliquant les radicaux  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{ClO}\bullet$  et  $\text{Cl}_2\bullet^-$  (Meghlaoui et al., 2019). Selon le mécanisme proposé, l'efficacité du procédé Fe(III)/Chlore devrait être inférieure à celle du procédé Fe(II)/chlore car une partie du chlore est initialement utilisée pour générer du Fe(II), qui est l'un des précurseurs du système Fe(II)/Chlore. Cette spéculation a été testée en réalisant une expérience de dégradation du RG12 par le Fe(II)/chlore dans les mêmes conditions que celles du procédé Fe(III)/chlore (Figure(III.2.3)). La figure (III.2.3) montre que 87% du RG12 est éliminé par le Fe(II)/Chlore au cours des 30 premières secondes, contre seulement 60 % pour le cas Fe(III)/Chlore. La perte de l'efficacité d'élimination par le procédé Fe(III)/HClO (~ 27%) peut être donc attribuée à la réaction (III.2.4) qui représente la consommation globale du chlore pour donner Fe(II).



**Figure(III.2.3) :** Comparaison des systèmes Fe(III)/chlore et Fe(II)/chlore sur la cinétique d'élimination du RG12 (conditions :  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L ( $16.32 \mu\text{M}$ ),  $[\text{Fe(III)}]_0 = [\text{Fe(II)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlore}]_0 = 250$  mM, pH 4, température :  $20 \pm 1$  °C).

### III.2.2.3. Détection des espèces réactives

Dans ce paragraphe est proposé l'identification et l'évaluation de la contribution des différentes espèces réactives dérivées de la réaction Fe(III)/chlore lors l'oxydation du RG12. Selon le mécanisme présenté dans le tableau (III.2.1), plusieurs espèces radicalaires, principalement  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{ClO}\bullet$  et  $\text{Cl}_2\bullet^-$ , peuvent être générées par le système Fe(III)/chlore. Ces espèces sont les oxydants les plus attendus car ils ont les potentiels redox les plus élevés (2.43 V pour  $\text{Cl}\bullet$ , 2.13 V pour  $\text{Cl}_2\bullet^-$  et 1,5-1,8 V pour  $\text{ClO}\bullet$ ) et sont principalement impliqués dans le processus du chlore photoactivé (Remucal et al., 2016 ; DE Laat et al., 2017). En outre, ces radicaux réagissent pratiquement avec les matières organiques selon les mêmes mécanismes (déshydrogénation, transfert d'électrons ou additions sur les liaisons insaturées) (DE Laat et al., 2017).

Les constantes de vitesse des réactions du deuxième ordre concernant ces radicaux varient dans l'ordre de  $\sim 10^8$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\sim 10^7$ - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour  $\text{ClO}\bullet$  et  $10^2$ - $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour  $\text{Cl}_2\bullet^-$  (Remucal et al., 2016 ; DE Laat et al., 2017). La contribution de chacun des radicaux ci-dessus ainsi que celle de la chloration directe dans la dégradation du RG12 par le système Fe(III)/chlore a été évaluée à l'aide des capteurs suivants : nitrobenzène (NB), acide benzoïque (AB), t-butanol (TBA), phénol (Ph), azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) et acide ascorbique (AscA).

Le tableau (III.2.2) montre la réactivité de NB, AB, Ph,  $\text{N}_3^-$  et TB avec  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{ClO}\bullet$  et  $\text{Cl}_2\bullet^-$ . Traditionnellement, l'acide ascorbique, en tant qu'agent réducteur classique, est connu comme un capteur commun de radicaux libres et de chlore (Xue et al., 2011 ; Chen et al., 2010 ; Prutz et al., 1996), aussi, nous avons utilisé ses capacité de piégeage pour confirmer la contribution des radicaux libres et du chlore dans notre processus de dégradation. Le  $\text{N}_3^-$  et le phénol peuvent rapidement capter tous les radicaux. Ils ont donc été utilisés pour estimer leurs contributions dans le système Fe(III)/Chlore. Le NB ne réagit qu'avec  $\bullet\text{OH}$  et il résiste au CRS et au chlore (Wu et al., 2017) aussi, a-t-il été utilisé comme piègeur sélectif pour évaluer le rôle des radicaux  $\bullet\text{OH}$  et la contribution des CRS+chlore par différenciation. L'AB peut capter  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{Cl}\bullet$  mais son effet de captage de  $\text{ClO}\bullet$ ,  $\text{Cl}_2\bullet^-$  et du chlore libre est négligeable. Il a donc été utilisé pour déterminer indirectement la contribution de  $\text{Cl}\bullet$ . Le TB peut capturer  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$  et  $\text{ClO}\bullet$  et son effet de capture sur  $\text{Cl}_2\bullet^-$  est négligeable, aussi TB a été utilisée pour apprécier le rôle plausible de  $\text{Cl}_2\bullet^-$ . Les effets relatifs de chaque piègeur de radicaux sont résumés dans le tableau (III.2.3) et la figure (III.2.4). Les concentrations initiales de NB, AB, Ph, AscA et

NaN<sub>3</sub> sont égales à 10 mM, sauf celle de TBA qui est de 100 mM. Ces concentrations élevées ont été choisies pour assurer un excès des capteurs dans le milieu.

**Tableau(III.2.2):** Réactivité entre les capteurs et les radicaux dans le système Fe(III)/chlore.

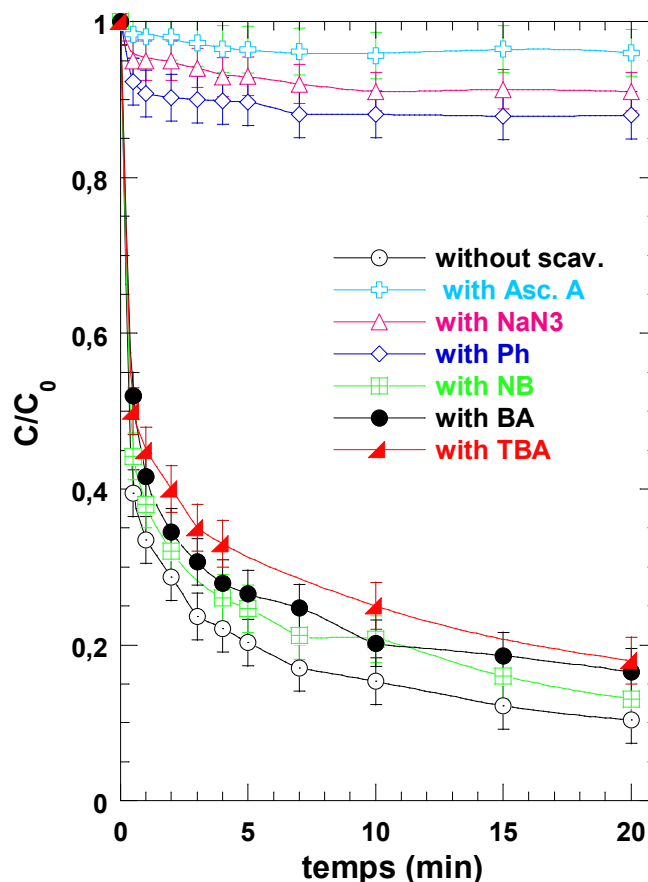
Capteurs	Constantes de vitesse $k$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )			
	$\bullet OH$	$Cl\bullet$	$Cl_2^{\bullet-}$	$ClO\bullet$
Nitrobenzene (NB)	$3.9 \times 10^9$ <sup>a</sup>	neg. <sup>a</sup>	neg. <sup>a</sup>	neg. <sup>b</sup>
Benzoic acid (AB)	$1.8 \times 10^9$ <sup>a</sup>	$1.8 \times 10^{10}$ <sup>a</sup>	$(0.2-1.8) \times 10^6$ <sup>a,b</sup>	$< 3 \times 10^6$ <sup>c</sup>
ions azotés (N <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	$1.4 \times 10^{10}$ <sup>d</sup>	$5.2 \times 10^9$ <sup>e</sup>	$(0.5-1.2) \times 10^9$ <sup>d,f</sup>	$2.5 \times 10^8$ <sup>c</sup>
t-butanol	$6 \times 10^8$ <sup>d</sup>	$3 \times 10^8$ <sup>d</sup>	0-700 <sup>g</sup>	$1.3 \times 10^7$ <sup>d</sup>
Phénol	$6 \times 10^8$ <sup>h</sup>	$(0.8-2.5) \times 10^9$	$(2.5-5) \times 10^8$ <sup>b</sup>	NA <sup>*</sup>

**a:**Réf.(Remucal et al., 2016) , **b:** Réf. (DE Laat et al., 2017), **c:**Réf. (Alfassi et al., 1988), **d:** Réf.(Wu et al., 2017), **e:** Réf.(Buxton et al., 2000), **f:** Réf. (Neta et al., 1988) , **g:** Réf.(Buxton et al., 1998), **h:** Réf. (Buxton et al., 1988).

\* Non disponible, mais le phénol réagit principalement avec tous les radicaux avec une constante de vitesse élevée (Neta et al., 1988).

**Tableau (III.2.3):** Effets des piègeurs

Piègeurs	NB	AB	TBA	N <sub>3</sub>	Ph	AscA
$\bullet OH$	+	+	+	+	+	+
$Cl\bullet$	-	+	+	+	+	+
$Cl_2^{\bullet-}$	-	-	-	+	+	+
$ClO\bullet$	-	-	+	+	+	+
$Cl_2$	-	-	-	-	-	+

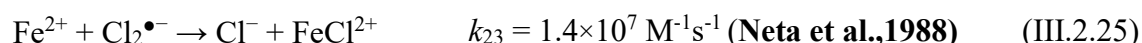


**Figure(III.2.4)** : Influence des capteurs de radicaux spécifiques sur la cinétique de dégradation de RG12 par le processus Fe(III)/HClO (conditions :  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L ( $16.32 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ , pH 4, température =  $20 \pm 2$  °C).

La figure (III.2.4) montre clairement que l'acide ascorbique a supprimé 98% du colorant à éliminer, ce qui indique que les radicaux réactifs et la molécule du chlore sont tous les deux utilisés dans le processus de la dégradation. Les ions azotés et le phénol ont diminué l'efficacité de l'élimination d'environ 95% et 98%, ce qui signifie que la contribution de la chloration directe est de l'ordre de 2 à 5%. L'addition de NB en tant que désactiver sélectif de  $\bullet\text{OH}$  a réduit l'élimination du RG12 de 60 % à 55 %. Donc,  $\bullet\text{OH}$  ne contribue que ~8% au taux global d'élimination du RG12 par le procédé Fe(III)/Chlore. En outre, l'AB qui éteint à la fois  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{Cl}\bullet$  n'a entraîné qu'une réduction de 12 % de l'élimination des colorants, ce qui indique que la contribution de  $\text{Cl}\bullet$  est environ de 7 % (car la contribution de  $\bullet\text{OH}$  est de 5 % seulement). Par conséquent,  $\text{Cl}_2\bullet + \text{ClO}\bullet$  ont pu contribuer avec une



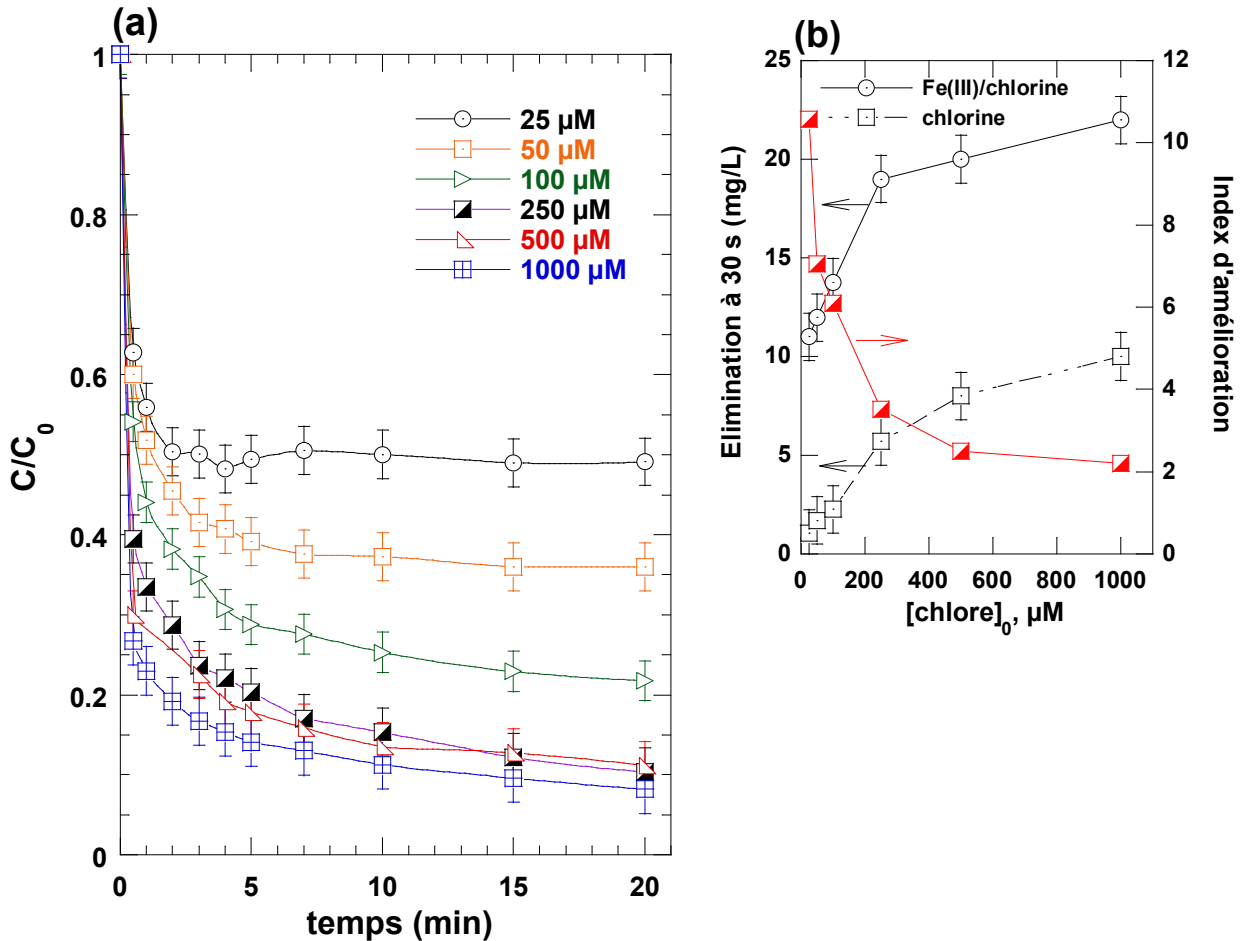
grande part (~ 80%) de l'effet global du système Fe(III)/Chlore. Cependant, le TBA pourrait éteindre tous les radicaux sauf  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ , il donne une influence similaire à celle du BA (réduction d'environ 10%, par rapport au système non éteint), on pourrait conclure que  $\text{ClO}^{\bullet}$  a un rôle insignifiant où comme  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  pourrait être l'espèce réactive dominante dans la dégradation du colorant par le système Fe(III)/Chlore. Cette conclusion est quantitativement en accord avec celle obtenue pour le système Fe(II)/Chlore (Meghlaoui et al., 2019). On se basant sur cette analyse, l'effet néfaste d'un dosage élevé de Fe(III) (Figure (III.2.1)) ne peut être dû qu'à l'extinction du radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  par l'excès de fer comme indiqué dans la réaction suivante :



#### III.2.2.4. Effet de la concentration du chlore

Différentes concentrations initiales de chlore ont été mises en œuvre pour évaluer son effet sur l'oxydation de RG12 à pH 4 et  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ . Les résultats de la figure(III.2.5.a) indiquent que l'oxydation de RG12 augmente avec la concentration de chlore jusqu'à 1000  $\mu\text{M}$  comme pour le cas du système Fe(II)/Chlore (Meghlaoui et al., 2019). Des éliminations de 37%, 45%, 60% et 73% ont été enregistrées pour 25, 100, 250 et 1000  $\mu\text{M}$  du chlore. Comme le montre le tableau(III.2.1), la concentration de radicaux libres pourrait avoir un lien avec l'augmentation de la concentration du chlore, ce qui a amélioré le taux de dégradation du colorant. Cependant, les radicaux générés peuvent être captés par le chlore lui-même lorsqu'il est utilisé à une concentration beaucoup plus élevée (Meghlaoui et al., 2019). Ce cas n'a pas été observé dans cette étude, probablement parce que la dose de chlore la plus élevée utilisée ici (1000  $\mu\text{M}$ ) n'a pas atteint le niveau critique pour ralentir le processus de dégradation. Candeias et al (Candeias et al., 1994) ont étudié la réaction entre le ferrocyanure, en tant que source de Fe(II), et le chlore à pH 7. Ils ont constaté que la vitesse de décomposition du ferrocyanure augmentait de façon linéaire avec l'augmentation du dosage du chlore jusqu'à 1000  $\mu\text{M}$ . De même, aucun effet néfaste d'une dose de chlore élevée n'a été observé par Kong et al. (Kong et al., 2018), Fang et al. (Fang et al., 2014) et Qin et al (Qin et al., 2014) qui ont étudié la dégradation de plusieurs contaminants organiques par le procédé UV/chlore. Il est important de noter que l'effet bénéfique du Fe(III)/chlore, par rapport à la chloration seule, augmente avec une augmentation du  $[\text{chlore}]_0$  dans la gamme 25-250  $\mu\text{M}$ , comme le montre la figure(III.2.5.b).Après 30 s de réaction, le chlore seul à 25  $\mu\text{M}$  a éliminé 1 mg/L de RG12, mais en présence de fer, l'élimination est montée à 11 mg/L. À 250  $\mu\text{M}$ , le procédé combiné a éliminé 19 mg/L de

RG12 comparativement à 5.7 mg/L pour la chloration seule. Cependant, l'indice d'amélioration a montré la meilleure valeur, 10.57, à 25  $\mu\text{M}$  de chlore, puis a diminué à 6 à 100  $\mu\text{M}$  à 3.5 à 25  $\mu\text{M}$  et 2.2 à 1000  $\mu\text{M}$ .



**Figure(III.2.5):** (a) Effet de la concentration initiale de chlore sur la cinétique d'élimination de RG12 sur le système Fe(III)/chlore (conditions :  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 25\text{-}1000$   $\mu\text{M}$ ,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50$   $\mu\text{M}$ , pH 4, température =  $20 \pm 2$  °C). L'insert (Figure(III.5.b) représente la quantité de chlore éliminée (en mg/L) après 30 s ainsi que l'indice d'amélioration par rapport à la dose initiale de chlore.

### III.2.2.5. Effet du pH

Dans les techniques de traitement des eaux usées à base de fer, le pH est probablement l'un des paramètres les plus importants et les plus cruciaux qui doivent toujours être pris en considération. Dans notre cas, la sensibilité du procédé au pH de la solution initiale a été étudiée à des doses de Fe(III) et de chlore de 50  $\mu\text{M}$  et 250  $\mu\text{M}$ ,

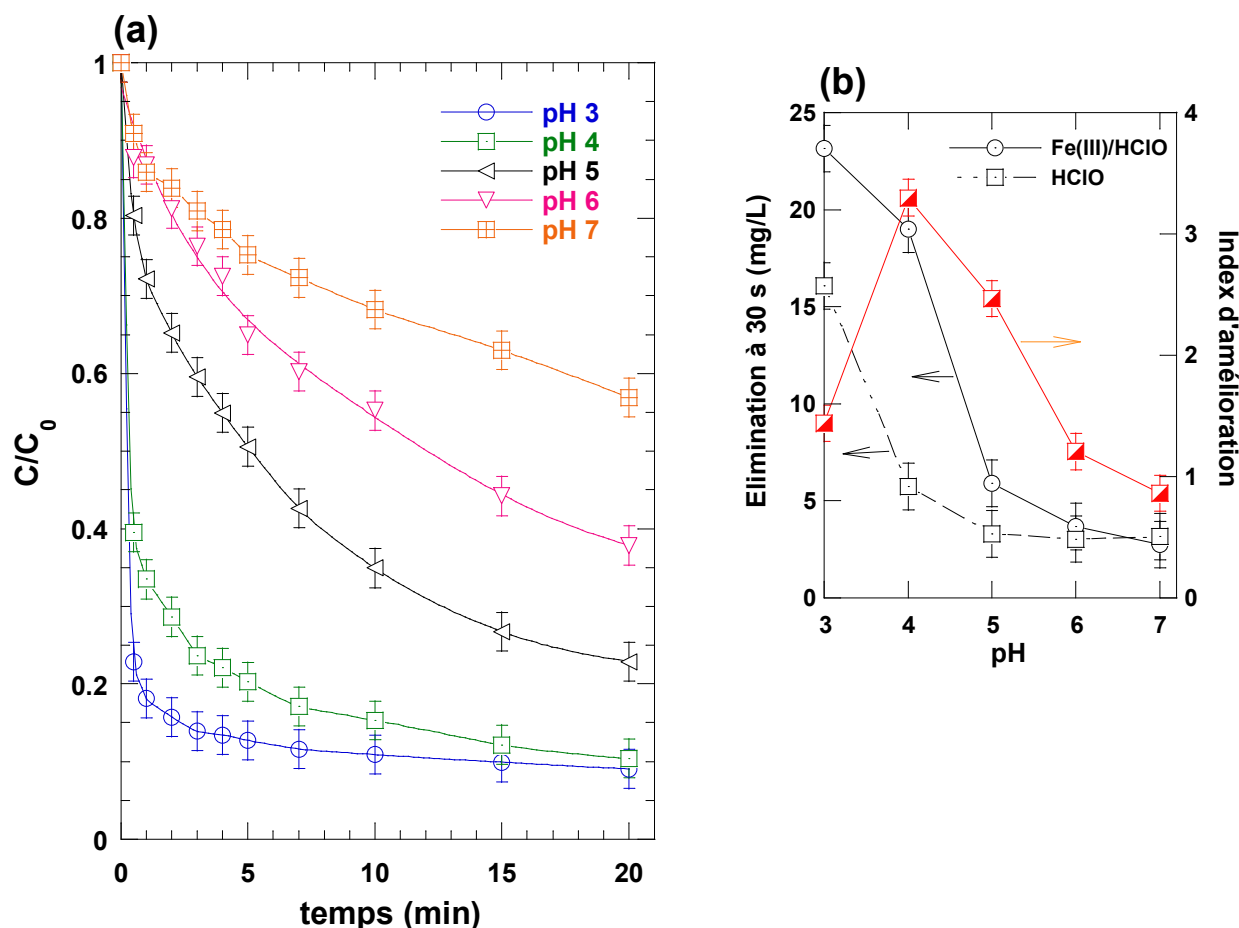
respectivement. La concentration de RG12 a été maintenue à 30 mg/L. Les résultats obtenus présentés sur la figure(III.2.6.a) et la figure(III.2.6.b) montrent la quantité de colorant éliminée après 30 s par chloration et par le procédé Fe(III)/Chlore ainsi que l'indice d'amélioration qui en résulte. Comme on peut le voir, le pH de la solution a fortement affecté la dégradation du RG12. Le taux de dégradation a nettement diminué avec l'augmentation du pH dans la fourchette de 3 à 7. À un pH de 3, 77 % du RG12 sont éliminés après 30 s, puis l'efficacité d'élimination diminue pour atteindre 60 % à pH 4, 20 % à pH 5 et ~ 10 % à pH 6 et 7. Parallèlement, le chlore seul a éliminé 53% de RG12 à pH 3, 19% à pH 4 et ~ 10% pour un pH > 4 (Figure(III.2.5.b)). L'indice d'amélioration varie de 1.44 à pH 3 à 3.3 à pH 4 ; 2.4 à pH 5 et pratiquement ~1 pour des pH > 5.

Le pH de la solution affecte les espèces prédominantes du fer (III) et du chlore. Les valeurs du pKa du chlore sont de ~ 1 et 7,6 (DE Laet et al., 2017). Les espèces de chlore sont principalement réparties en : Cl<sub>2</sub> à pH < 3, acide hypochloreux (HClO) à 4 < pH < 6,5 et hypochlorite (ClO<sup>-</sup>) à pH ≥ 8 (DE Laet et al., 2017). L'activité chimique des espèces de chlore diminue dans l'ordre Cl<sub>2</sub> < HClO < ClO<sup>-</sup> (Deborde et al., 2008). En plus, la réactivité du HClO avec les matières organiques est beaucoup plus élevée à pH 4, légèrement acides, par rapport à des conditions proches de la neutralité (pH = 5-6) (Deborde et al., 2008). D'autre part, le diagramme de répartition du Fe(III) indique que les ions Fe<sup>3+</sup> sont prédominants à pH < 2, le Fe(OH)<sup>2+</sup> à pH 4 et le Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> à pH 4-6 (Pignatello et al., 2006; Sanz et al. 2003). Cependant, le Fe(III) se précipite sous forme de Fe(OH)<sub>3</sub> à pH 6, et à pH 7, la fraction de Fe(OH)<sub>3</sub> est d'environ 10 % (Pignatello et al., 2006; Sanz et al. 2003). La meilleure efficacité du processus type Fenton (Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a été observée à ~ pH 3 lorsque Fe(OH)<sup>2+</sup> est l'espèce prédominante. Sanz et al. (Sanz et al. 2003) ont rapporté que dans le système type Fenton, le Fe(OH)<sup>2+</sup> est responsable du processus de génération des radicaux hydroxyle mais pas de Fe<sup>3+</sup> lui-même.

Sur la base de ces spécifications, l'effet du pH sur la dégradation du RG12 pour le processus Fe(III)/chlore peut être expliqué comme suit :

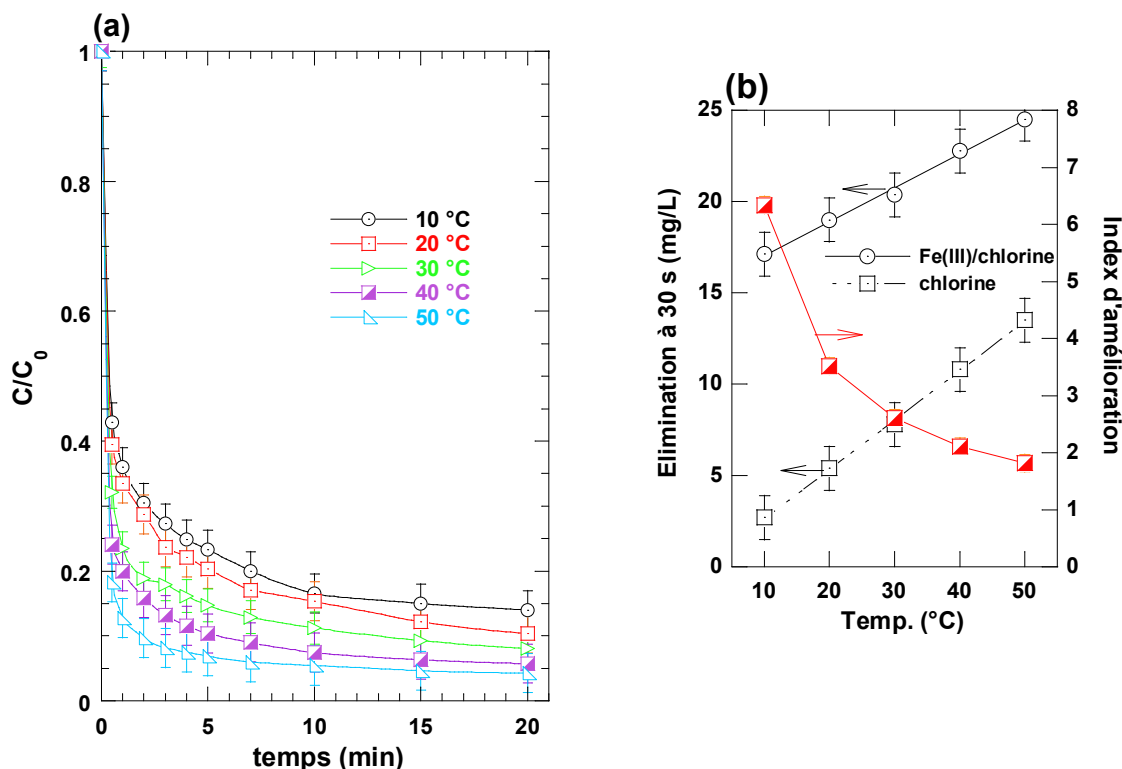
La dégradation plus élevée à pH 3 est due à une combinaison de la chloration directe et de la réaction des radicaux libres. On a estimé que la contribution de la chloration est de l'ordre de 37% à pH 3 et moins de 10% lorsque le pH > 3 dans le procédé Fe(II)/Chlore (Meghlaoui et al., 2019). En outre, ~2% de Cl<sub>2</sub> existe à pH 3. Cette espèce est beaucoup plus active que les autres espèces de chlore et rend la réaction plus rapide même à très faible concentration (Deborde et al., 2008). À pH 4, le chlore se trouve sous la forme HClO mais

le Fe(III) existe sous forme d'un mélange de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (25%) et de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (75%). Le taux de dégradation du colorant a diminué de 17% par rapport à celui du pH= 3, révélant que, comme dans le système de type Fenton, le  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  est plus réactif avec le HClO que le  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Par conséquent, une augmentation de la fraction de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  avec une augmentation du pH à 5 et 6 est probablement la raison de la diminution continue de l'efficacité d'élimination du RG12 à ces niveaux de pH. À pH 7, le chlore existe sous forme de mélange de HClO (80%) et de  $\text{ClO}^-$  (20%). Ainsi, en plus des raisons du pH 5 et 6, 10 % du fer précipite sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et toutes les espèces de Fe(II) ne réagissent pas avec le  $\text{ClO}^-$ . Par conséquent, il est recommandé d'appliquer le procédé Fe(III)/chlore à pH 4 pour éviter (i) une forte acidification (comme à pH 3) et (ii) une dégradation plus faible (c'est-à-dire pour un pH > 4).



**Figure(III.2.6):** Effet du pH de la solution initiale (conditions :  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu\text{M}$ ),  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 50$   $\mu\text{M}$ ,  $[\text{chlore}]_0 = 250$   $\mu\text{M}$ , pH 3-7, température :  $20 \pm 1$  °C). L'insert (Figure (III.6.b) représente la quantité éliminée (en mg/L) après 30s et l'indice d'amélioration.

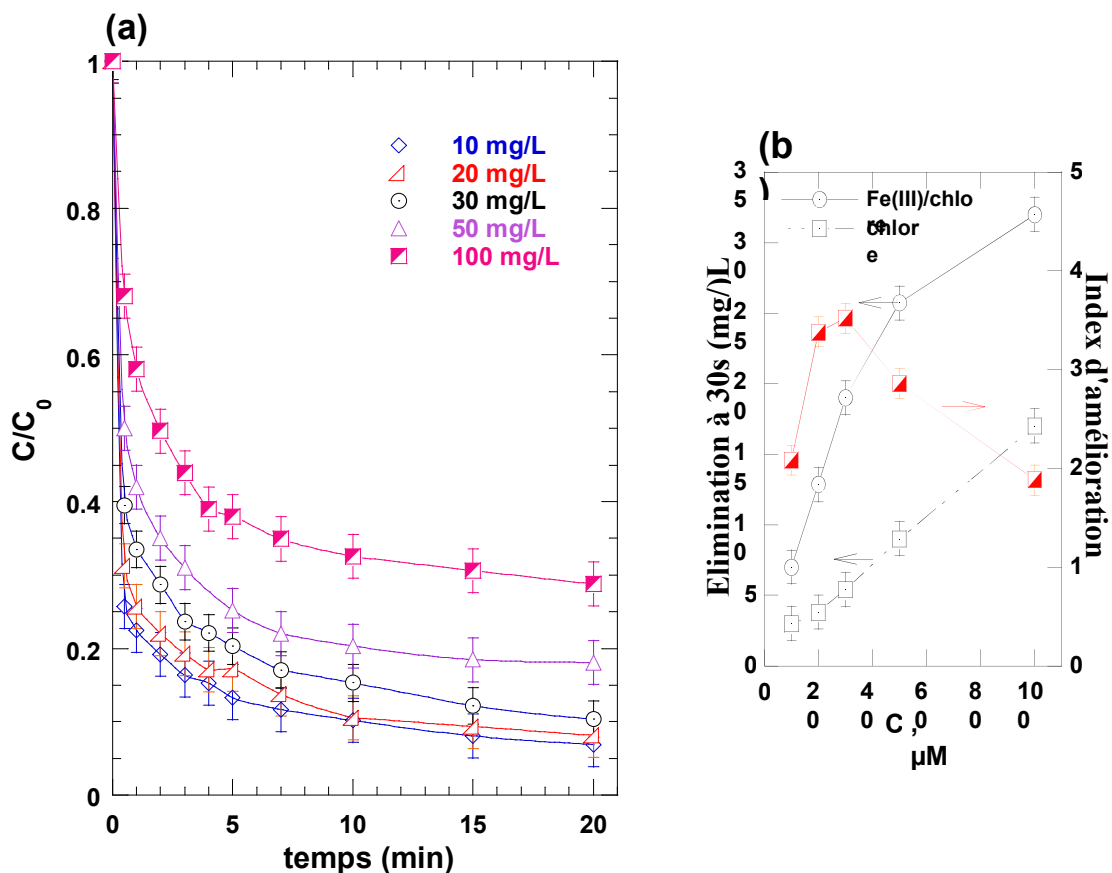
## III.2.2.6. Effet de la température de la solution



**Figure(III.2.7):** Effet de la température de la solution sur l'efficacité de l'élimination du RG12 par le chlore et le procédé Fe(III)/chllore a été étudié pour 50  $\mu\text{M}$  de Fe(III) et 250  $\mu\text{M}$  de chlore.

Les résultats obtenus sont résumés sur la figure(III.2.7). Ces données montrent clairement que des températures plus élevées favorisent le taux d'élimination par le système combiné. En effet 81% du RG12 a été éliminé à 50 °C, 67% à 30 °C et 57% à 10 °C. En outre, l'efficacité de la dégradation a augmenté de manière linéaire avec l'augmentation de la température pour la chloration et le procédé Fe(III)/chllore, comme indiqué sur la figure(III.2.7.b). Toutefois, l'indice d'amélioration exprimé par le rapport entre l'élimination avec le Fe(III)/chllore et celle avec le chlore seul diminue de 6.34 à 10 °C à 3.3 à 20 °C, puis à 1.81 à 50 °C. Cela est dû au fait que la pente du taux d'élimination du colorant avec la chloration seule est supérieure à celle obtenue par le système Fe(III)/Chlore, comme le montrent les résultats de la figure(III.2.7.b). Néanmoins, des niveaux d'élimination plus élevés ont toujours été obtenus avec le procédé Fe(III)/chllore.

## III.2.2.7. Effet de la concentration initiale du colorant

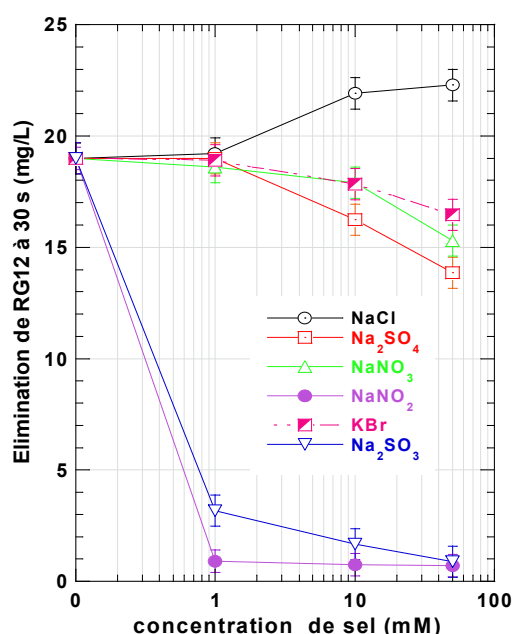


**Figure(III.2.8):** Effet de la concentration initiale de RG12 (conditions :  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L ( $16.32 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ , pH 4, température =  $20 \pm 1$  °C). L'insert représente la quantité (en mg/L) éliminée après 30s ainsi que l'indice d'amélioration par rapport à la concentration initiale de RG12.

L'étude de dégradation par le chlore et le système Fe(III)/chlore a été réalisée à des concentrations initiale  $[\text{RG12}]_0$  comprise entre 10 et 100 mg/L, en maintenant les autres paramètres constants ( $[\text{Fe(III)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlore}]_0 = 250 \mu\text{M}$  et pH 4). La figure(III.2.8.a) montre que la concentration initiale du polluant et l'efficacité de l'élimination sont inversement proportionnelles. 68%, 63% et 30% d'élimination ont été atteints pour  $C_0 = 10$ , 30 et 100 mg/L, respectivement. En revanche, la quantité éliminée à 30 s a augmenté de manière significative, allant de 7 mg/L pour  $C_0 = 10$  mg/L à 19 et 32 mg/L pour  $C_0 = 30$  et 100 mg/L, respectivement (figure (III.2.8.b), ce qui indique un taux de dégradation plus élevé à une concentration initiale de colorant plus élevée. Toutes ces observations sont exactement similaires à celles rapportées par Meghlaoui et al. (Meghlaoui et al., 2019) pour

la dégradation du RG12 par le système Fe(II)/Chlore. En général, pour des concentrations fixes de Fe(III) et de chlore, le taux de génération de radicaux libres est constant. L'augmentation du  $C_0$  dans le milieu réactionnel a pour effet de limiter la recombinaison radicale-radicalaire et de provoquer la réaction radicale-colorant. Ainsi, des taux de conversion plus élevés seraient associés à  $C_0$  plus élevé (Bendjama et al., 2018). On peut également observer sur la figure 8(b) que l'indice d'amélioration augmente avec une augmentation de  $C_0$  jusqu'à  $\sim 30$  mg/L et diminue au-delà de cette concentration. Par conséquent, le meilleur effet utile du système Fe(III)/Chlore a été obtenu à une concentration modérée de polluants.

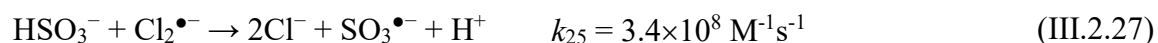
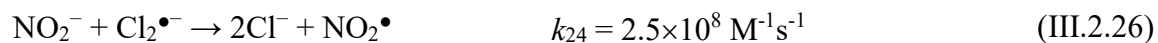
### III.2.2.8. Effet des sels minéraux



**Figure (III.2.9):** Effet des sels sur l'élimination du RG12 après 30 s de traitement au Fe(III)/chlore (conditions :  $C_0 = 30$  mg/L (16,32  $\mu$ M),  $[\text{HClO}]_0 = 250$   $\mu$ L,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 50$   $\mu$ M,  $[\text{sels}]_0 = 0-50$  mM, pH 4, température =  $20 \pm 2$  °C).

Comme les ions inorganiques constituent une partie majeure de la matrice de l'eau, la dégradation du RG12 par le système Fe(III)/chlore a été réalisée dans des solutions aqueuses d'électrolyte sélectionnées. L'effet de différents sels tels que NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KBr et Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> a été étudié à pH 4 en ajoutant chaque sel à 1, 10 et 50 mM avec des doses constantes de fer (50  $\mu$ M) et de chlore (250  $\mu$ M) (Figure(III.2.9)). Comme on peut le voir, le Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Br<sup>-</sup> n'ont aucune influence à 1 mM alors que le nitrite et le sulfite ont considérablement inhibé la dégradation du colorant (l'élimination du RG12 a

été supprimée à 83% pour le sulfite et à 95% pour le nitrite). En fait, parmi les anions ci-dessus,  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  ont montré une forte réactivité vis-à-vis du radical  $\text{Cl}_2^{\bullet}$  (Eqs. III.2.26 et III.2.27 (Neta et al., 1988)).

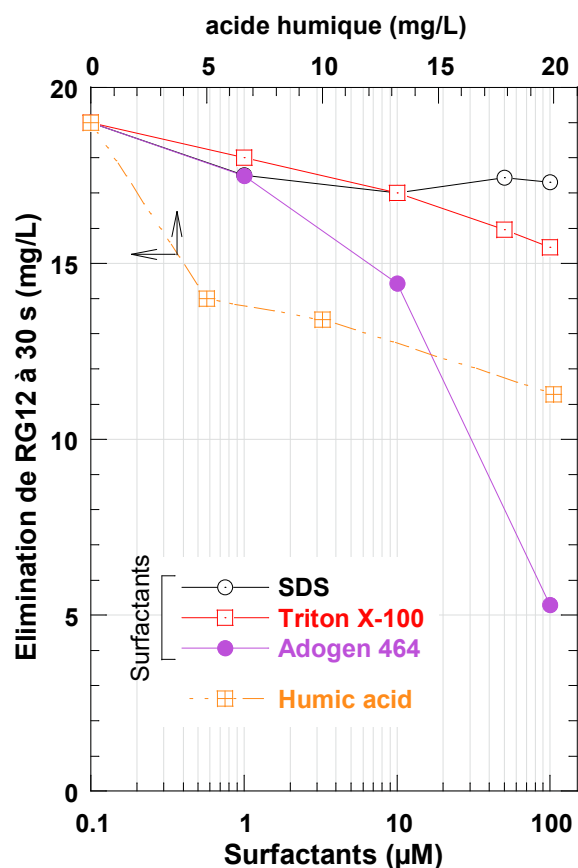


Au-dessus de 1 mM, le chlorure a accéléré la dégradation du colorant en augmentant la concentration de  $\text{Cl}_2^{\bullet}$  (Eq. (III.2.9)). Ceci est une nouvelle confirmation de la responsabilité de ce radical dans la dégradation du RG12 dans le système Fe(III)/Chlore. Pour le  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Br}^-$ , leurs effets inhibitifs partiels (c'est-à-dire une inhibition de 20% maximum) n'ont été observés qu'à une concentration plus élevée (50 mM) ; la concentration à laquelle le sulfite et le nitrite suppriment complètement la dégradation du colorant. En revanche, les surfactants non ioniques et anioniques (triton X-100 et SDS, respectivement) n'ont pas montré de réduction significative du taux de dégradation du colorant (une réduction de 15% maximum a été enregistrée) alors que l'adogène 464 (surfactant cationique) diminue de manière significative le rendement du traitement de 24% à 1  $\mu\text{M}$  et de 72% à 100  $\mu\text{M}$ . Il semble que la réactivité de  $\text{Cl}_2^{\bullet}$  soit fortement affectée par la charge des surfactants. En effet, ce radical est très sélectif pour les oléfines et les aromatiques contenant des groupes hydroxyle ou amines (Wu et al., 2017).

### III.2.2.9. Effet des compétiteurs organiques

L'effet des acides humiques (HA : 5-20 mg/L) en tant que matière organique naturelle et de quatre surfactants (SDS, Tween 20, Tween 80 et Adogen 464) sur la dégradation du RG12 par le Fe(III)/chlore a été étudié à pH 4 en fixant les concentrations de fer et de chlore à 50 et 250  $\mu\text{M}$ , respectivement (Figure(III.2.10)). Les concentrations de surfactants ont été choisies pour être inférieures à leur concentration critique de microorganismes (CCM) (Bendjama et al., submitted for publication). L'AH a réduit l'élimination du RG12 de 26% à 1 mg/L et de 42% à 20 mg/L, ce qui montre un retard significatif dans le taux de dégradation.





**Figure(III.2.10) :** Effet de l'acide humique et des surfactants sur l'élimination du RG12 après 30 s par le procédé Fe(III)/chlore (conditions :  $C_0 = 30$  mg/L ( $16.32 \mu\text{M}$ ),  $[\text{HClO}]_0 = 250 \mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{surf}]_0 = 1-100 \mu\text{M}$ ,  $[\text{AH}]_0 = 5-20$  mg/L, pH 4 sauf pour le  $\text{NaHCO}_3$  (pH 8,5), température =  $20 \pm 2$  °C).

### III.2.3. Conclusion

Le système Fe(III)/chlore peut produire des espèces réactives capables de dégrader les colorants textiles à des taux beaucoup plus élevés que le chlore seul. Les principaux avantages de ce procédé développé sont dus à sa facilité de mise en œuvre, son coût peu élevé, et sa possibilité de fonctionner à un pH relativement plus élevé que celui du système de type Fenton. Ce procédé est très sensible aux conditions opérationnelles. Des concentrations optimales de chlore et de fer(III) ont été mises en évidence pour obtenir le meilleur rendement du procédé. Le fonctionnement à des températures élevées jusqu'à  $50^\circ\text{C}$  génère des concentrations plus élevées d'espèces réactives, accélérant de manière significative la dégradation des polluants. L'analyse de l'efficacité du procédé en présence

de plusieurs anions minéraux et d'additifs organiques a montré que certains anions, comme le nitrite et le sulfite, et les surfactants (Adogène 464), inhibent radicalement l'activité chimique du procédé Fe(III)/chlore pour la dégradation des polluants. En outre, l'utilisation de capteurs de radicaux spécifiques, a montré que l'espèce la plus active est le radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . Ce radical est très sélectif et a une durée de vie plus longue que tous les autres radicaux formés dans le système. En raison de ses propriétés,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  réagit efficacement avec les colorants textiles, permettant des taux d'élimination plus élevés. Toutefois, des analyses plus approfondies, telles que l'identification des sous-produits de dégradation, restent nécessaires pour assurer la viabilité du processus. Cette tâche, ainsi que l'analyse de la toxicité, seront menées à l'avenir. Nous tenons à noter que l'objectif initial de la présente étude n'était pas d'approfondir le mécanisme de réaction entre le Fe(III) et le HClO et le coût du procédé, mais de montrer pour la première fois que le système Fe(III)/chlore a une application potentielle dans la dégradation des colorants organiques persistants en milieu aqueux. Néanmoins, le mécanisme de réaction mérite des études plus approfondies qui seront menées parallèlement à l'analyse économique du processus (y compris la comparaison des coûts du processus avec le Fe(II)/chlore et le Fe(III)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

## CONCLUSION GENERALE

Les colorants synthétiques sont parmi les composés les plus résistants aux traitements classiques et plus particulièrement aux traitements biologiques dans les stations d'épuration conventionnelles, et nécessitent donc des traitements spécifiques. Parmi ces traitements les procédés d'oxydation avancée (POA) qui génèrent des espèces hautement réactives sous forme de radicaux peuvent constituer une solution intéressante.

C'est ainsi que les travaux menés au cours de cette thèse ont porté sur l'élimination du Vert Cibacron (RG12), colorant synthétique appartenant à la famille des colorants azoïque, par deux procédés AOP émergents type Fenton, constitués par les systèmes Fe(II)/chlore et Fe(III)/chlore.

Les objectifs visés étaient de:

- Appliquer les procédés Fe(II)/chlore et Fe(III)/chlore pour la dégradation de colorants,
- Démontrer que les deux procédés couplant Fe(II)/chlore et Fe(III)/chlore sont meilleurs que le chlore seul,
- Proposer un mécanisme de réaction pour les deux systèmes en s'appuyant sur la littérature,
- Identifier l'impact des différentes conditions de fonctionnement sur l'efficacité du procédé,
- Déterminer le rôle des différentes espèces réactives dans les processus de dégradation par la méthode des piègeurs de radicaux,
- Evaluer l'impact des sels et des matières organiques sur l'efficacité du procédé,
- Tester le procédé dans plusieurs matrices environnementales réelles.

Il a été mis en évidence que les systèmes Fe(II)/chlore et Fe(III)/chlore peuvent produire des espèces réactives capables de dégrader les colorants textiles à des taux beaucoup plus élevés que le chlore seul. Les principaux avantages de ces procédés développés sont très facile à manipuler, peu coûteux, très efficace pour éliminer les colorants et peuvent fonctionner à un pH relativement plus élevé que celui du système de type Fenton. Le processus est très sensible aux conditions opérationnelles. Des concentrations optimales de chlore et de fer ont été obtenues pour un meilleur rendement du procédé. Une augmentation de la température a généré une concentration plus élevée d'espèces réactives

accélération de manière significative la dégradation du colorant. L'analyse de l'efficacité du procédé en présence de plusieurs anions minéraux et d'additifs organiques a montré que certains anions, comme les surfactants (Adogène 464), suppriment radicalement l'activité chimique des procédés Fe(II)/chlore et Fe(III)/chlore.

Pour les deux procédés Fe(II)/chlore et Fe(III)/chlore, un mécanisme réactionnel constitué par une chaîne de réactions radicalaires a été proposé. Les espèces réactives impliquées ont été identifiées à l'aide des piègeurs de radicaux spécifiques. Il a été constaté que plusieurs espèces réactives peuvent intervenir en particulier le radical  $\text{Cl}_2^\bullet$ ; Ce radical est très sélectif et a une durée de vie plus longue que tous les autres radicaux formés dans les deux systèmes; En raison de ses propriétés,  $\text{Cl}_2^\bullet$  réagit efficacement avec les colorants textiles, ce qui permet d'obtenir des taux d'élimination plus élevés. En outre, d'autres radicaux réactifs tels que  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^\bullet$  sont également générés dans les deux processus et en plus de  $\text{ClO}^\bullet$  dans le système Fe(II)/chlore.

Les deux procédés ont bien fonctionné même dans des matrices très complexes telles que l'eau de mer et les eaux de rivière.

En conclusion, les procédés couplés Fe(II)/chlore et Fe(III)/chlore apportent un fort effet synergique sur l'oxydation des colorants organiques dans l'eau distillée et dans plusieurs matrices d'eau. Comme perspective, il est proposé une analyse plus poussée, telle que l'identification des sous-produits de dégradation et une étude comparative systématique des deux procédés (Fe(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fe(III)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) avec les procédés d'oxydation avancées de même nature, en milieu homogène et utilisant Fe comme catalyseur à savoir: le procédé Fenton (Fe(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et avec le persulfate Fe(II)/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) dans les mêmes conditions.

## Références

- Acero, J. L.**, Benítez, F. J., Real, F. J., & González, M. (2008). Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 320–328. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.08.051
- Adeyemo, A. A.**, Adeoye, I. O., & Bello, O. S. (2015). Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 7(2), 543–568. doi:10.1007/s13201-015-0322-y
- Albrich, J.M.**, and Hurst, J.K. 1982. Oxidative inactivation of *Escherichia coli* by hypochlorous acid. *FEBS Letters*, 144: 157– 161. doi:10.1016/0014-5793(82)80591-7. PMID:6286355
- Ali M.** et Sreekrishnan T.R., Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents - a review. *Advances in Environmental Research*, 5 (2001) 175-196.
- Akmehmet, B.**, Merih ~ OTKER. Pre-Treatment of Antibiotic Formulation Wastewater by O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>/UV Processes I, sıl. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 28 (2004) , 325 – 331.
- Alfassi .Z.B**, Huie.R.E, Mosseri.S, Neta.P, Kinetics of one-electron oxidation by the ClO radical, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part. 32* (1988) 85–88. doi:10.1016/1359-0197(88)90018-5.
- Alinsafi, A.**, Khemis, M., Pons, M. N., Leclerc, J. P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., & Nejmeddine, A. (2005). Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(4), 461–470. doi:10.1016/j.cep.2004.06.010
- Aquino, J. M.**, Rocha-Filho, R. C., Ruotolo, L. A. M., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2014). Electrochemical degradation of a real textile wastewater using  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and DSA® anodes. *Chemical Engineering Journal*, 251, 138–145. doi:10.1016/j.cej.2014.04.032
- Aredes, S.**, Klein, B., & Pawlik, M. (2012). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 29-30, 208–213. doi:10.1016/j.jclepro.2012.01.029
- Asgari, E.**, Esrafil, A., Rostami, R., & Farzadkia, M. (2019). O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/ZnO for abatement of Parabens in aqueous solutions; effect of operational parameters and mineralization/biodegradability improvement. *Process Safety and Environmental Protection*. doi:10.1016/j.psep.2019.03.032
- Asghar. A.**, Aziz.A, Raman;A.A.A, Mohd.W, Wan.A, Daud.W.M.A.W, , Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review, *J. Clean. Prod.* 87 (2015) 826–838. doi:10.1016/j.jclepro.2014.09.010.
- Augugliaro, V.**, Baiocchi, C., Bianco Prevot, A., García-López, E., Loddo, V., Malato, S., Pramauro, E. (2002). Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation. *Chemosphere*, 49(10), 1223–1230. doi:10.1016/s0045-6535(02)00489-7
- Babuponnusami. A.**, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* [Internet]. 2014;2:557–572. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.
- Bauer. R.**, H Fallmann (1997) The photo-Fenton oxidation—a cheap and efficient wastewater treatment method. Pages 341–354. Springer
- Bautista, P.**, Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 128–134. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.004

- Bautista, P.**, Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J. (2008). An Overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(10), 1323–1338. doi:10.1002/jctb.1988
- Belghit, A.**, Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., & Al-Zahrani, S. (2020). The Multiple Role of Inorganic and Organic Additives in the Degradation of Reactive Green 12 by UV/Chlorine Advanced Oxidation Process. *Environmental Technology*, 1–27. doi:10.1080/09593330.2020.1807609
- Behin .J.**, Akbari.A, Mahmoudi.M, Khajeh. M, Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale, *Water Res.* 121 (2017) 120–128. doi:10.1016/j.watres.2017.05.015.
- Bekkouche. S.**, Merouani.S, Hamdaoui.O, Bouhelassa.M, Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 345 (2017) 80–91. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.05.028.
- Bokare. A.D.**, Choi. W, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121–135. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.04.054.
- Belghit. A.**, Slimane Merouani, Oualid Hamdaoui, Abdulaziz Alghyamah Mohammed Bouhelassa. (2020). Influence of processing conditions on the synergism between UV irradiation and chlorine toward the degradation of refractory organic pollutants in UV/chlorine advanced oxidation system. *Science of the Total Environment* S0048-9697(20)33143-0. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.139623
- Bendjama. H.**, Merouani S, Hamdaoui O, et al. Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black. *Mar. Pollut. Bull.* [Internet]. 2018;126:557–564. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X17307944>.
- Bendjama. H.**, Merouani S, Hamdaoui O, et al. Impact of surfactants on the efficiency of several innovative UV-based oxidation process. :submitted for publication.
- Bhatia,S.C.**(2017).Pollutioncontrolintextileindustry.WPIPublishing.<https://doi.org/10.1201/9781315148588>
- Bi, D.**, Moon, S.-J., Häggman, L., Boschloo, G., Yang, L., Johansson, E. M. J., Hagfeldt, A. (2013). Using a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) for thin film solar cells based on ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> mesostructures. *RSC Advances*, 3(41), 18762. doi:10.1039/c3ra43228a .
- Bianco Prevot, A.**, Baiocchi, C., Brussino, M. C., Pramauro, E., Savarino, P., Augugliaro, V., Palmisano, L. (2001). Photocatalytic Degradation of Acid Blue 80 in Aqueous Solutions Containing TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Environmental Science & Technology*, 35(5), 971–976. doi:10.1021/es000162v
- Bianco-Prevot, A.**, Fabbri, D., Pramauro, E., Morales-Rubio, A., & de la Guardia, M. (2001). Continuous monitoring of photocatalytic treatments by flow injection. Degradation of dicamba in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. *Chemosphere*, 44(2), 249–255. doi:10.1016/s0045-6535(00)00168-5
- Bizani, E.**, Fytianos, K., Poullos, I., & Tsiridis, V. (2006). Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1), 85–94. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.017
- Botlaguduru. V.S.V.**, Batchelor.B, Abdel-Wahab.A, Application of UV-sulfite advanced reduction process to bromate removal, *J. Water Process Eng.* 5 (2015) 76–82. doi:10.1016/j.jwpe.2015.01.001.

- Bouafia-Chergui, S.**, Oturan, N., Khalaf, H., & Oturan, M. A. (2010). Parametric study on the effect of the ratios  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  and  $[H_2O_2]/[substrate]$  on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 45(5), 622–629. doi:10.1080/10934521003595746
- Boroski, M.**, Rodrigues, A. C., Garcia, J. C., Sampaio, L. C., Nozaki, J., & Hioka, N. (2009). Combined electrocoagulation and TiO<sub>2</sub> photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 448–454. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.062
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A.** (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631. doi:10.1021/cr900136g
- Brillas, E., Carrasco, J., Figueras, A., Urpí, F., & Otero, T. F.** (1995). Oxidized and reduced Poly (2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole): solubilities, electrodisolution and molar mass. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 392(1-2), 55–61. doi:10.1016/0022-0728(95)04019-k
- Brigante M., Charbouillot, T., Vione, D. and Mailho G.** (2010), "Photochemistry of 1-nitronaphtalène: a potential source of singulet oxygen and radical species in atmospheric waters", *Journal Physical Chemistry A*, 114, 2830-2836.
- Brown, M. A., & De Vito, S. C.** (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(3), 249–324. doi:10.1080/10643389309388453
- Buxton, G. V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B.**, Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $^{\bullet}OH/O_2$ ) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17 (1988) 515–886. doi:0047-2689/88/020513-374\$20.00
- Buxton, G. V., Bydder, M., Arthur Salmon, G.**, Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part I The equilibrium  $ClMNSbd + Cl-Cl_2-$ , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 653–657. doi:10.1039/a707377a.
- Buxton, G. V., Bydder, M., Salmon, G.A., Williams, J.E.**, The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution. Part III. The reactions of  $Cl^{\bullet}$  with solutes, *Phys. Chem.* 2 (2000) 237–245. doi:10.1039/a907133d.
- Buxton, H. T.** (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1202–1211. doi:10.1021/es011055j
- Candeias, L.P., Stratford, M.R.L., Wardman, P.**, Formation of hydroxyl radicals on reaction of hypochlorous acid with ferrocyanide, a model IRON(II) complex, *Free Radic. Res.* 20 (1994) 241–249. doi:10.3109/10715769409147520.
- Carey, J. H., Lawrence, J., & Tosine, H. M.** (1976). Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 16(6), 697–701. doi:10.1007/bf01685575
- Carmen, Z., Daniela, S.**, Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation / elimination procedures from industrial effluents – A critical overview, in: *Org. Pollut. Ten Years after Stock. Conv. - Environ. Anal. Updat.*, 2012: pp. 55–86.
- Carra, M. C., Detzen, L., Kitzmann, J., Woelber, J. P., Ramseier, CA, Bouchard, P.** (2020), Promoting behavioural changes to improve oral hygiene in patients with periodontal diseases: a systematic review. doi: 10.1111/JCPE.13234
- Chadi, N.E., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., Ashokkumar, M.**, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Periodate (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* (2019) in press.

- Chan. P.Y**, El-din.M.G, Bolton.J.R, A solar-driven UV / Chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 46 (2012) 5672–5682. doi:10.1016/j.watres.2012.07.047.
- Chen. C. H**, J. T. Vaughey, A. N. Jansen<sup>1</sup>, D. W. Dees, A. J. Kahaian, T. Goacher and M. M.Thackeray (2000). Studies of Mg-Substituted  $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Spinel Electrodes ( $0 \leq x \leq 1$ ) for Lithium Batteries; *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 148, Number 1.
- Chen H**, Lin L, Lin Z, et al. Chemiluminescence Arising from the decomposition of peroxydicarbonate and enhanced by CdTe quantum dots. *J. Phys. Chem. A.* 2010;114:10049–10058.
- Chiha .M**, MerouaniS, Hamdaoui.O, Baup.S, Gondrexon.N, Pétrier.C, Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 773–782. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.03.007.
- Chnadel**, N., Sharma, K., Sudahiak, A., Raizada, P., Hosseini-Bandegharai, A., Thakur, V., & Singh, P. (2019). Magnetically separable ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts supported onto nitrogen doped graphene for photocatalytic degradation of toxic dyes. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:10.1016/j.arabjc.2019.08.005
- Chunhua, Tang**, Zhe Tang and Hao Gong (2012), Hierarchically Porous Ni-Co Oxide for High Reversibility Asymmetric Full-Cell Supercapacitors.*Journal of The Electrochemical Society*, Volume 159, Number 5
- Coledam, D. A. C.**, Sánchez-Montes, I., Silva, B. F., & Aquino, J. M. (2018). On the performance of HOCl/Fe<sup>2+</sup>, HOCl/Fe<sup>2+</sup> /UVA, and HOCl/UVC processes using in situ electrogenerated active chlorine to mineralize the herbicide picloram. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 170–177. doi:10.1016/j.apcatb.2017.12.072.
- Colour Index**. The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- Comité Européen pour la sécurité des Consommateurs (CESS)**, session plénière du 23/03/2010.
- Cooper, P.**, Color in dye house effluent. Bradford Society of Dyers and Colourists, Bradford, on behalf of the Dyers' Company Publications Trust, 1995.
- Cong, C.**, Fujihara, T., Terao, J., & Tsuji, Y. (2014). Iron oxide catalyzed reduction of acid chlorides to aldehydes with hydrosilanes. *Catalysis Communications*, 50, 25–28. doi:10.1016/j.catcom.2014.02.018
- Crissot .F.**,(1996) Oxydation catalytique de composés organiques en milieu aqueux par le Peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de doctorat en Chimie et microbiologie de l'eau. Sous la direction de Joseph De Laat. 152 p.
- Deborde. M**, Von Gunten.U, Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment — Kinetics and mechanisms : A critical review, *Water Res.* 42 (2008) 13–51. doi:10.1016/j.watres.2007.07.025.
- De Laat, J.**, & Gallard, H. (1999). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environmental Science & Technology*, 33(16), 2726–2732. doi:10.1021/es981171v
- De Laat, J.**, Truong Le, G., & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 55(5), 715–723. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.11.021
- De Laat .J**, Stefan.M, UV/chlorine process, in: M.I. Stefan (Ed.), *Adv. Oxid. Process. Water Treat.*, IWA Publishing, 2017: pp. 383–428.
- Deng, Y.**, & Englehardt, J. D. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, 40(20), 3683–3694. doi:10.1016/j.watres.2006.08.009



- Dominguez, C. M., Oturan, N., Romero, A., Santos, A., & Oturan, M. A.** (2018). Lindane degradation by electrooxidation process: Effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics. *Water Research*, 135, 220–230. doi:10.1016/j.watres.2018.02.037
- Doré, M.**, Chimie des **oxydants** et traitement des eaux, Paris .France: Technique et documentation, Lavoisier, **1989**
- Dos Santos, A. ., Cervantes, F. ., Yaya-Beas, R. ., & van Lier, J. .**(2003). Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazinegroup in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 33(7), 942–951. doi:10.1016/j.enzmictec.2003.07.007
- Eisenhauer H. R.** (1964), Oxidation of Phenolic Wastes Journal (Water Pollution Control Federation) Vol. 36, No. 9 (Sep., 1964), pp. 1116-1128 (13 pages) , Published By: Wiley, <https://www.jstor.org/stable/25035137>.
- Fang J, Fu Y, Shang C.** The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environ. Sci. Technol.* 2014;48:1859–1868.
- Ferkous .H., Hamdaoui.O, Merouani.S,** Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 40–47. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.03.013.
- Ferkous .H, Merouani.S, Hamdaoui.O, Pétrier.C,** Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 580–587. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.06.027.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H.** (2010). Decontamination of textile wastewater via TiO<sub>2</sub>/activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2), 130–143. doi:10.1016/j.cis.2010.06.002.
- Folkes .L.K, Candeias.L.P, Wardman.P,** Kinetics and mechanisms of hypochlorous acid reactions, *Arch. Biochem. Biophys.* 323 (1995) 120–126. doi:10.1006/abbi.1995.0017.
- Ghikov, A., &Schmuki, P.** (2009). Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures. *Chemical Communications*, (20), 2791. doi:10.1039/b822726h.
- Gil. A, Galeano.L.A, Vicente.M.Á,** Applications of advanced oxidation processes in drinking water treatment, Springer International Publishing, London, UK, 2019. doi:10.1016/B978-0-12-382182-9.00031-1.
- Goel, R. K., Flora, J. R. V., & Ferry, J.** (2003). Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Research*, 37(4), 891–901. doi:10.1016/s0043-1354(02)00376-7
- Gözmen, B., Oturan, M. A., Oturan, N., &Erbatur, O.** (2003). Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton Reagent. *Environmental Science and Technology*, 37(16), 3716–3723. doi:10.1021/es034011e
- Guendouz S., Nabila Khellaf & Mostefa Zerdaoui & Moussa Ouchefoun,** Biosorption of synthetic dyes (Direct Red 89 and Reactive Green 12) as an ecological refining step in textile effluent treatment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012, doi: 10.1007/s11356-012-1314-1
- Guendouz S., N. Khellaf, H. Djelal, M.Ouchefoun,** Simultaneous biosorption of the two synthetic dyes, Direct Red 89 and Reactive Green 12 using nonliving macrophytel. *gibbaL Desalination andWaterTreatment, www.deswater.com,* (2014)1–9,doi: 10.1080/19443994.2014.991944.

- Gulkaya, I., SURUCU, G., & DILEK, F.** (2006). Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 763–769. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.006.
- Guzman-Duque, F., Pétrier, C., Pulgarin, C., Penuela, G., Torres-Palma R.A.**, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 440–446. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.07.019.
- Habibi, M.H., Hassan Zadeh, A., & Mahdavi, S.** (2005). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172(1), 89–96. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.11.009.
- Habibi, M.H., Talebian, N., et Choi, J.-H.** (2007). The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. *Dyes and Pigments*, 73(1), 103–110. doi:10.1016/j.dyepig.2005.10.016.
- Habibi, M.H., Mardani, M.**, Co-precipitation synthesis of nano-composites consists of zinc and tin oxides coatings on glass with enhanced photocatalytic activity on degradation of Reactive Blue 160 KE2B, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 785–789. doi:10.1016/j.saa.2014.09.013.
- Habibi, M.H., Fakhri, F.**, Low temperature preparation, characterization, magnetic measurements, thermal, optical, morphological and photo-catalytic properties of nano-size single phase nickel ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 13455–13463. doi:10.1007/s10854-017-7184-z.
- Habibi, M.H., Mardani, M.**, Immobilization of Sn–O–Zn coupled oxide nanoparticles on glass surface for photocatalytic degradation of Reactive Blue: sol–gel preparation using chloride precursors and citric acid as chelating agent, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 14026–14032. doi:10.1007/s10854-017-7253-3.
- Hadj Salah N., M. Bouhelassa, S. Bekkouche, A. Boultif ;** Study of photocatalytic degradation of phenol; *Desalination* 166 (2004) 347-354; doi:10.1016/j.desal.2004.06.089.
- Hadj Salah N., M. Bouhelassa, B. David,** Photocatalytic Decoloration of Cibacron Green RG12, on TiO<sub>2</sub> Fixed on Mineral Supports by the PMTP Method; *Physics Procedia* 21 (2011) 115 – 121; doi:10.1016/j.phpro.2011.10.017.
- Hamdaoui, O., Merouani, S.**, Ultrasonic Destruction of Acid Orange 7 : Effect of Humic Acid, Surfactants and Complex Matrices, *Water Environ. Research.* 89 (2017) 250–259. doi:10.2175/106143016X14798353399539.
- Haraa, K., Naoyuki Kishimoto, Masaaki Katoc , Hideo Otsuc** (2020). Efficacy of a two-compartment electrochemical flow cell introduced into a reagent-free UV/chlorine advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124385>.
- Hassan, M. M., & Carr, C. M.** (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dye house effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201–219. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.043
- Henze, M., van Loosdrecht, M.C.M., Ekama, G.A., Brdjanovic, D.**, *Biological wastewater treatment*, IWA Publishing, 2008.
- Hsing, H.-J., Chiang, P.-C., Chang, E.-E., & Chen, M.-Y.** (2007). The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 8–16. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.122
- Huang, N., Wang, T., Wang, W., Wu, Q., Li, A., Hu, H.**, UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: Synergistic effect ,

- transformation products and toxicity evaluation, *Water Res.* 114 (2017) 246–253. doi:10.1016/j.watres.2017.02.015.
- Illés, E., Szabó, E., Takács, E., Wojnárovits, L., Dombi, A., & Gajda-Schranz, K.** (2014). Ketoprofen removal by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity. *Science of The Total Environment*, 472, 178–184. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.119
- Imran, M., Crowley, D.E., Khalid, A., Hussain, S., Mumtaz & Arshad, M.** (2015). decolorization Microbial biotechnology for of textile waste waters. *Reviews in Environment Science and Biotechnology*, 14(1), 73---92.
- Ito .S, Ukawa. T, Kishimoto. N, Kato. M, Otsu. H**(2018). Technical Feasibility of Electrochemical Fenton-Type Process Using Cu(I)/HOCl System. *Journal of Water and Environment Technology*, Vol. 16, No. 2: 73–82. doi: 10.2965/jwet.17-023
- Jakob, L., Hashem, T. M., Bürki, S., Guindy, N. M., & Braun, A. M.** (1993). Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: oxidative degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 75(2), 97–103. doi:10.1016/1010-6030(93)80189-g
- Jayson, G. G., Parsons, B. J., & Swallow, A. J.** (1973). Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 69(0), 1597. doi:10.1039/f19736901597
- John H. Carey, John Lawrence et Helle M. Tosine.**(1976). Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* volume 16, pages697–701
- Jordão, C., Puppim, R., & Broega, A.C.**(2018). Solutions notes on clean textile waste. In C. Jordão, R. Puppim, & A.C. Broega (Eds.), *International Conference on innovation, engineering and entrepreneur ship* (pp.682---689). Cham: Springer.
- Kang, N., Lee, D. S., & Yoon, J.** (2002). Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*, 47(9), 915–924. doi:10.1016/s0045-6535(02)00067-x
- Kaluzna-Czaplińska, J., Gutowska, A., Józwiak, W.K,** The chemical degradation of C.I. Acid Brown 349 in aqueous solution using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its implications for biodegradation, *Dye. Pigment.* 87 (2010) 62–68. doi:10.1016/j.dyepig.2010.02.005.
- Kavitha, V., & Palanivelu, K.** (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235–1243. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.12.022
- Kavitha, V., & Palanivelu, K.** (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 83–95. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.08.003
- Kavitha, V., & Palanivelu, K.** (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39(13), 3062–3072. doi:10.1016/j.watres.2005.05.011
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., & Abdelwahab, O.** (2009). Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238(1-3), 210–232. doi:10.1016/j.desal.2008.02.014
- Khatri, J., Nidheesh, P. V., Anantha Singh, T. S., & Suresh Kumar, M.** (2018). Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 348, 67–73. doi:10.1016/j.cej.2018.04.074
- Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche & Z. Derriche.**149–158 (2007). Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, Springer.

- Khouni, I.**, Marrot, B., Moulin, P., & Ben Amar, R. (2011). Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. *Desalination*, 268(1-3), 27–37. doi:10.1016/j.desal.2010.09.046
- King .D.W.**, Role of Carbonate Speciation on the Oxidation Rate of Fe(II) in Aquatic Systems, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2997–3003. doi:10.1021/es980206o.
- Kishimoto, N.**, & Sugimura, E. (2010). Feasibility of an electrochemically assisted Fenton method using Fe<sup>2+</sup>/HOCl system as an advanced oxidation process. *Water Science and Technology*, 62(10), 2321–2329. doi:10.2166/wst.2010.203
- Kishimoto. N.**, Kitamura. T, Kato. M, Otsu. H (2013), Influence of Chelating Agents on Fenton-Type Reaction Using Ferrous Ion and Hypochlorous Acid; *Journal of Water and Environment Technology*, Vol. 11, No.1,2013.
- Kolpin, D.W.**, Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T. (2002) Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in US Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211. <http://dx.doi.org/10.1021/es011055j>
- Kong .X.**, Jiang.J, Ma.J, Yang.Y, Liu.W, Liu.Y, Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products, *Water Res.* 90 (2016) 15–23. doi:10.1016/j.watres.2015.11.068.
- Kong .X.**, Li.X, Wu.Z, Ren.Z, Guo.K, Fang.J, Hua.Z, S. Hou, Z. Hua, X. Li, Fang.J, Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO•)-mediated transformation pathways and toxicity changes, *Water Res.* 137 (2018) 242–250. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004.
- Kuo, W. G.** (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), 881–886. doi:10.1016/0043-1354(92)90192-7
- Lachheb, H.**, Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J.-M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), 75–90. doi:10.1016/s0926-3373(02)00078-4
- Lafi, W. K.**, et Al-Qodah, Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 489–497. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.027
- Liang, N.**, Zhang, C., Dill, P., Panasyuk, G., Pion, D., Koka, V., Pende, M. (2014). Regulation of YAP by autophagy reveals a therapeutic target of tuberous sclerosis complex. *The Journal of Experimental Medicine*, 211(11), 2249–2263. doi:10.1084/jem.20140341
- Li, Y.**, Luo, N., Tian, Z., Li, H., Yang, M., Shang, W., Zhou, A. (2019). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-free photo-Fenton degradation of organic pollutants on thermally exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 124190. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124190
- Li, Y.**, Feng, Z., Li, Y., Jin, W., Peng, Q., Zhang, P., ... Li, K. (2020). Metal ions-triggered photo-induced fluorescence change in rhodamine B-based photo-responsive complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,
- Li, Z. M.**, Shea, P. J., & Comfort, S. D. (1998). Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed fenton oxidation. *Chemosphere*, 36(8), 1849–1865. doi:10.1016/s0045-6535(97)10073-x

- Liou, K.-T.,** Shen, Y.-C., Chen, C.-F., Tsao, C.-M., & Tsai, S.-K. (2003). The anti-inflammatory effect of honokiol on neutrophils: mechanisms in the inhibition of reactive oxygen species production. *European Journal of Pharmacology*, 475(1-3), 19–27. doi:10.1016/s0014-2999(03)02121-6
- Liu, J.-X.,** Srivastava, R., Che, P., & Howell, S. H. (2007). An Endoplasmic Reticulum Stress Response in Arabidopsis Is Mediated by Proteolytic Processing and Nuclear Relocation of a Membrane-Associated Transcription Factor, bZIP28. *THE PLANT CELL ONLINE*, 19(12), 4111–4119. doi:10.1105/tpc.106.050021
- Lyngsie, G.,** Krumina, L., Tunlid, A., & Persson, P. (2018). Generation of hydroxyl radicals from reactions between a dimethoxyhydroquinone and iron oxide nanoparticles. *Scientific Reports*, 8(1). doi:10.1038/s41598-018-29075-5
- Mahapatra, N.N.**(2016). *Textile dyes*. Boca Raton: CRC Press; New Delhi: Wood head Publishing India Pvt.
- Mansour, B. H.,** Mosrati, R., Corroler, D., Ghedira, K., Barillier, D., & Chekir, L. (2009). In vitro mutagenicity of Acid Violet 7 and its degradation products by *Pseudomonas putida* mt-2: Correlation with chemical structures. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 27(2), 231–236. doi:10.1016/j.etap.2008.10.008
- Mansour, H. B.,** Boughzala, O., Dridi, dorra, Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue Des Sciences de L'eau*, 24(3), 209. doi:10.7202/1006453ar.
- Meghlaoui FZ,** Merouani S, Hamdaoui O, et al. Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe(II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanisms, chlorine dioxide radical anion ( $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ )-mediated transformation pathways and impact of environment matrices. 2019;submitted.
- Meijide, J.,** Rosales, E., Pazos, M., & Sanromán, M. A. (2017). p-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: Pathway, kinetic model and optimization using central composite design. *Chemosphere*, 185, 726–736. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.07.067
- Merouani .S,** Hamdaoui.O, Bouhelassa.M, Degradation of Safranin O by thermally activated persulfate in the presence of mineral and organic additives : impact of environmental matrices, 75 (2017) 202–212. doi:10.5004/dwt.2017.20404.
- Merrouani. D.R,** «Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédé d'oxydation Avancée (POA).», Université Lille1 et Université Abdehamid Ibn Badis de Mostaghanem, thèse de doctorat, 2011, 2.
- Meriç, S.,** Selçuk, H., & Belgiorno, V. (2005). Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes. *Water Research*, 39(6), 1147–1153. doi:10.1016/j.watres.2004.12.021
- Merzouk, B.,** Madani, K., & Sekki, A. (2010). Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination*, 250(2), 573–577. doi:10.1016/j.desal.2009.09.026
- Métivier-Pignon, H.,** Faur-Brasquet, C., & Le Cloirec, P. (2003). Adsorption of dyes on to activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat colored wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 31(1), 3–11. doi:10.1016/s1383-5866(02)00147-8.
- Millero .F.J,** Yao.W, Aicher.J, The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters, *Mar. Chem.* 50 (1995) 21–39. doi:10.1016/0304-4203(95)00024-L.
- Miron, S. M.,** Brendlé, J., Josien, L., Fourcade, F., Rojas, F., Amrane, A., & Limousy, L. (2019). Development of a new cathode for the electro-Fenton process combining

- carbon felt and iron-containing organic–inorganic hybrids. *Comptes Rendus Chimie*. doi:10.1016/j.crci.2018.11.012.
- Mohammed, R. R.**, Ketabchi, M. R., & McKay, G. (2014). Combined magnetic field and adsorption process for treatment of biologically treated palm oil mill effluent (POME). *Chemical Engineering Journal*, 243, 31–42. doi:10.1016/j.cej.2013.12.084
- Mokrini, A. D.** Ousse and S. Esplugas Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. (1997). *Water Science and Technology*, 35(4). doi:10.1016/s0273-1223(97)00014-0
- Moreira .F.C**, Boaventura.R.A.R, BrillasE, Vilar.V.J.P, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- Muruganandham. M,**& Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process. *Dyes and Pigments*, 68(2-3), 133–142. doi:10.1016/j.dyepig.2005.01.004
- Muruganandham, M.** (2004). Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*, 63(3), 315–321. doi:10.1016/j.dyepig.2004.03.004
- Nagaveni, K.**, Sivalingam, G., Hegde, M. ., & Madras, G. (2004). Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(2), 83–93. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.013
- Nadtochenko, V. A.**, & Kiwi, J. (1998). Photolysis of FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> and FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> in Aqueous Solution. *Photodissociation Kinetics and Quantum Yields. Inorganic Chemistry*, 37(20), 5233–5238. doi:10.1021/ic9804723
- Nagarajan, V.**, & Fessenden, R. W. (1985). Flash photolysis of transient radicals. 1. X<sub>2</sub>-with X = Cl, Br, I, and SCN. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(11), 2330–2335. doi:10.1021/j100257a037
- Nadtochenko,V.**, KIWI J. (1998) ,”Photolysis of FeOH<sup>+</sup> and FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields” , *Inorg Chem.*, 37, 20, 5233-5238.
- Neta .P**, Huie.R.E, Ross.A.B, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 1027–1284. doi:0047-2689/88/031027-258/\$21.00.
- Newman, M. C.** (2015). *Fundamentals of ecotoxicology: The science of pollution*. Boca Raton: CRC Press..
- Ohgaki,K.**, Fukushi,H., Katayama, S., Takizawa, Polprasert (Eds.), *Southeast Asian Water environment 1: Selected papers from the first Inter-national symposium on Southeast Asian Water environment (biodiversity and Water environment)*, Bangkok, Thailand, Octo-ber2003 (pp.159-166). Oxford: IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781780402987>
- Orts, F.**, Del Río, A. I., Molina, J., Bonastre, J., & Cases, F. (2018). Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808, 387–394. doi:10.1016/j.jelechem.2017.06.051
- Oturan. M A** -An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2, 4-D, *Journal of Applied Electrochemistry*, 475–482 (2000) - Springer
- Oturan, M. A.**, Oturan, N., Lahitte, C., & Trevin, S. (2001). Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton’s reagent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507(1-2), 96–102. doi:10.1016/s0022-0728(01)00369-2
- Oturan, M A**; Oturan, N; Aaron, J J .Treatment of organic micro-pollutants in aqueous medium by advanced oxidation process; *Traitement des micropolluants organiques*

- dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée (2004) U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information 57-64
- Oturan, M. A.**, Edelaoui, M. C., Oturan, N., El kacemi, K., & Aaron, J.-J. (2010). Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1-2), 82–89. doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.026
- Oturan, M.A.**, Aaron.J.J.J, *Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 44 (2014) 2577–2641. doi:10.1080/10643389.2013.829765.
- Oturan, N.**, Ganiyu, S. O., Raffy, S., & Oturan, M. A. (2017). Sub-stoichiometric titanium oxide as a new anode material for electro-Fenton process: Application to electrocatalytic destruction of antibiotic amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 214–223. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.062
- Oturan, N.**, Oturan.M.A, *Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications*, Elsevier Inc., 2018. doi:10.1016/b978-0-12-813160-2.00008-0.
- Panasenko. O.M.**, Gorudko.I.V, Sokolov.A.V, Hypochlorous acid as a precursor of free radicals in living systems, *Biochem.* 78 (2014) 1466–1489. doi:10.1134/s0006297913130075.
- Pang, Q.**, Liang, X., Kwok, C. Y., & Nazar, L. F. (2015). Review—The Importance of Chemical Interactions between Sulfur Host Materials and Lithium Polysulfides for Advanced Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2567–A2576. doi:10.1149/2.0171514jes,
- Paprowicz, J.**, & Słodczyk, S. (1988). Application of biologically activated sorptive columns for textile waste water treatment. *Environmental Technology Letters*, 9(4), 271–280. doi:10.1080/09593338809384567
- Pekakis, P. A.**, Xekoukoulotakis, N. P., & Mantzavinos, D. (2006). Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, 40(6), 1276–1286. doi:10.1016/j.watres.2006.01.019
- Perrin R.** et Scharfft J.P. *Chimie Industrielle*, 2<sup>ème</sup> édition. Dunod, Paris (2002) 1136.
- Peternel, I. T.**, Koprivanac, N., Božić, A. M. L., & Kušić, H. M. (2007). Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 477–484. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.072
- Pignatello, J. J.**, & Baehr, K. (1994). Ferric Complexes as Catalysts for “Fenton” Degradation of 2,4-D and Metolachlor in Soil. *Journal of Environment Quality*, 23(2), 365. doi:10.2134/jeq1994.00472425002300020023x.
- Pignatello .J.J.**, Oliveros. E, MacKay.A, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36 (2006) 1–84. doi:10.1080/10643380500326564.
- Polo-López. M.I.**, Nahim-Granados. S, Fernández-Ibáñez.P, *Homogeneous Fenton and Photo-Fenton Disinfection of Surface and Groundwater*, in: *Appl. Adv. Oxid. Process. Drink. Water Treat.*, 2018: pp. 155–177. doi:10.1007/698\_2017\_129.
- Prutz W.A.** Hypochlorous Acid Interactions with Thiols , Nucleotides , DNA , and Other Biological Substrates. *Arch. Biochem. Biophys.* 1996;332:110–120.
- Prütz .W.A.**, Mechanisms of Oxidation of K<sub>4</sub>Fe ( CN )<sub>6</sub> by Hypochlorous Acid and Catalytic Activation by Azide , Bromide , and Iodide, *Monatshefte Für Chemue.* 128 (1997) 737–748.
- Pulgarin, C.**, Schwitzgubel, J., Tabacchi, R., 1991. Comment blanchir les résidus du café noir. *Biofutur.* 102, 43–50

- Qin L**, Lin YL, Xu B, et al. Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes. *Water Res.* [Internet]. 2014;65:271–281. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.041>.
- Raghavacharya C.**, Colour Removal from Industrial effluents - A comparative review of available technologies *Chemical Engineering World* 32(7), (1997) 53-54
- Rajgopalan S.**, Water pollution problem in the textile industry and control, Trivedy RK Eds, Pollution Management in Industries. Environmental Pollution, Karad, India (1995) 21-44.
- Rauf, M. A., & Ashraf, S. S.** (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 10–18. doi:10.1016/j.cej.2009.02.026
- Rayaroth. M.P**, Aravind.U.K, Aravindakumar.C.T., Sonochemical degradation of Coomassie Brilliant Blue: Effect of frequency, power density, pH and various additives, *Chemosphere.* 119 (2014) 848–855. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.08.037.
- Rehman, K.**, Shahzad, T., Sahar, A., Hussain, S., Mahmood, F., Siddique, M. H., Rashid, M. I. (2018). Effect of Reactive Black 5 azo dye on soil processes related to C and N cycling. *PeerJ*, 6, e4802. doi:10.7717/peerj.4802
- Remucal. C.K**, Manley. D, Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2 (2016) 565–579. doi:10.1039/c6ew00029k.
- Rivas F. J.**, Navarrete V., Beltrán F. J., García-Araya J.F. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 48, Issue 4, 8 (2004) 249-258.
- Rivas, G.**, Rubianes, M., Rodriguez, M., Ferreyra, N., Luque, G., Pedano, M., Parrado, C. (2007). Carbon nanotubes for electrochemical biosensing. *Talanta*, 74(3), 291–307. doi:10.1016/j.talanta.2007.10.013
- Rodriguez, M.**, Timokhin, V., Michl, F., Contreras, S., Gimenez, J., & Esplugas, S. (2002). The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catalysis Today*, 76(2-4), 291–300. doi:10.1016/s0920-5861(02)00227-4
- Robinson, T.**, McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255. doi:10.1016/s0960-8524(00)00080-8
- Rosenkranz, H. S.**, & Klopman, G. (1990). Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes. *Mutagenesis*, 5(2), 137–146. doi:10.1093/mutage/5.2.137
- Routh T.**, Anaerobic Treatment of vegetable tannery waste-water by UASB process; *Indian Journal of Environmental Protection*, 20(2), (1998) 115-123.
- Sandhya, S.** (2010). Biodegradation of azo dyes under anaerobic condition: Role of azoreductase. In H. A. Erkurt (Ed.), *Biodegradation of azo dyes. The handbook of environmental chemistry* (vol. 9) (pp. 39---57). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Sanz J**, Lombraña JI, De Luis AM, et al. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environ. Chem. Lett.* 2003;1:45–50.
- Saquib, M.** (2003). TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, 56(1), 37–49. doi:10.1016/s0143-7208(02)00101-8
- Sarayu. K**, Sandhya. S, Current technologies for biological treatment of textile wastewater- A review, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 167 (2012) 645–661. doi:10.1007/s12010-012-9716-6.



- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., Anandan, S., & Ashokkumar, M.** (2013). CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors. *Chemical Engineering Journal*, 220, 302–310. doi:10.1016/j.cej.2013.01.036
- Sauleda, R., & Brillas, E.** (2001). Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup> and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(2), 135–145. doi:10.1016/s0926-3373(00)00197-1
- Setiadi, T., Andriani, Y., & Erlania, M.** (2006). Treatment of textile waste water by a combination of anaerobic and aerobic processes: Aden in processing plant case. In *S*
- Shamey, R., & Zhao, X.** (2014). *Modelling, simulation and control of the dye in process*. Amsterdam: Elsevier.
- Shaojin Wang, Thierry Boulard.** Measurement and prediction of solar radiation distribution in fullscale greenhouse tunnels. *Agronomie, EDP Sciences*, 2000, 20 (1), pp.41-50. ff10.1051/agro:2000107ff. hal-00885992f.
- Sips, H J et Hamers, M N.** (1981) Mechanism of the bactericidal action of myeloperoxidase: increased permeability of the Escherichia coli cell envelope; *Infect Immun* and *Immunology*, p. 11-16. DOI: <https://doi.org/10.1128/iai.31.1.11-16.1981>
- Sopaj, F., Oturan, N., Pinson, J., Podvorica, F., & Oturan, M. A.** (2016). Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 331–341. doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.035
- Stefan MI.** *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*. London, UK: IWA Publishing; 2017.
- Sun, J.-H., Sun, S.-P., Wang, G.-L., & Qiao, L.-P.** (2007). Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74(3), 647–652. doi:10.1016/j.dyepig.2006.04.006
- Swamy, J** The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, These de Doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- Tarr MA.** *Chemical degradation methods for wastes and pollutants*. Tarr MA editor. Combustion. New York : Mark Dekker, Inc. ; 2003.
- Thornton, A. T., & Laurence, G. S.** (1973). Kinetics of oxidation of transition-metal ions by halogen radical anions. Part I. The oxidation of iron(II) by dibromide and dichloride ions generated by flash photolysis. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (8), 804. doi:10.1039/dt9730000804
- Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S. A., & Turgut, Z.** (2012). Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes and Pigments*, 92(3), 897–901. doi:10.1016/j.dyepig.2011.07.012
- Van, C., Kris, Herman Van Langenhove, and R STUETZ.** “AOPs for VOCs and Odour Treatment.” *Advanced Oxidation Processes*. IWA Publishing, 2004. 275–301.
- Vasquez-Medrano, R., Dorian Prato Garcia, Vedrenne, M., Ferrioxalate-mediated processes,** in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.), *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat. - Emerg. Green Chem. Technol.*, Academic press, London, UK, 2018: pp. 89–113.
- Villaroel .E, Silva-Agredo, J, Petrier, C, Taborda, G, Torres-Palma, R.A,** Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1763–1769. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.04.002.
- Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Chou, M.-Y., & Chang, C.-Y.** (1999). Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(1), 1–8. doi:10.1016/s0926-3373(98)00116-7

- Wang, D. M.;** L.Zhu (2016). Environmental protection in clothing industry. In(Ed.), sustainable development: Proceedings of the 2015 International Conference on sustainable envelopment (ICSD2015) (pp.729-735). Singapore: World Scientific Publishing CoPteLtd. [https://doi.org/10.1142/9789814749916\\_0076](https://doi.org/10.1142/9789814749916_0076).
- Wang, W.,** Qiao, Z., Lee, G.-J., Chen, H., Ding, L., Zhu, M., Wu, J. J. (2020). Preparation of ternary photocatalysts and their application in the degradation of 1,4-dioxane using O<sub>3</sub>/UV/photocatalyst process. Separation and Purification Technology, 116194. doi:10.1016/j.seppur.2019.116194.
- Wardenier, N.,** Liu, Z., Nikiforov, A., Van Hulle, S. W. H., & Leys, C. (2019). Micropollutant elimination by O<sub>3</sub>, UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs. Chemosphere. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.06.033
- Wardman, R.H.,**(2017).An introduction to textile coloration: Principles and practice. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Watts, R. J.,** Udeli, M. D., Rauch, P. A., & Leung, S. W. (1990). Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent. Hazardous Waste and Hazardous Materials, 7(4), 335–345. doi:10.1089/hwm.1990.7.335
- Weavers. L.K,** Pee. G.Y, Frim.J.A, Yang. L, Rathman. J.F, Weavers.L.K, Ultrasonic destruction of surfactants : Application to Industrial Wastewaters, Water Environ. Research. 77 (2005) 259–265.
- Wu .Z,** Fang. J, Xiang. Y, Shang. C, Li. X, Meng. F, Yang. X, Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways, Water Res. 104 (2016) 272–282. doi:10.1016/j.watres.2016.08.011.
- Wu .Z,** Guo. K, Fang. J, Yang. X, Xiao. H, Hou. S, Kong. X, Shang. C, Meng. F, Chen. L, Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process, Water Res. 126 (2017) 351–360. doi:10.1016/j.watres.2017.09.028.
- Xu, X.,** Cao, R., Jeong, S., & Cho, J. (2012). Spindle-like Mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries. Nano Letters, 12(9), 4988–4991. doi:10.1021/nl302618s
- Xue W,** Lin Z, Chen H, et al. Enhancement of ultraweak chemiluminescence from reaction of hydrogen peroxide and bisulfite by water-soluble carbon nanodots. J. Phys. Chem. C. 2011;115:21707–21714.
- Yeh, R. Y.-L.,** Hung, Y.-T., Liu, R. L.-H., Chiu, H.-M., & Thomas, A. (2002). Textile Wastewater Treatment With Activated Sludge And Powdered Activated Carbon. International Journal of Environmental Studies, 59(5), 607–622. doi:10.1080/00207230212735
- Yu X.-Y.**et BARKER J. R. (2003a) “Hydrogen Peroxide Photolysis in acid aqueous solutions containing Chlorine Ions. I. Chemical Mechanism, J. Phys. Chem. A (107), 1313-324.
- Yu X.-Y.**et BARKER J. R. (2003b) “Hydrogen Peroxide Photolysis in acid aqueous solutions containing Chlorine Ions. II. Quantum Yield OH(Aq) radicals, J. Phys. Chem. A (107), 1325- 1332.
- Zazo, J. A.,** Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., & Rodríguez, J. J. (2005). Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. Environmental Science & Technology, 39(23), 9295–9302. doi:10.1021/es050452h
- Zeghioud, H.,** Assadi, A., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A., & Rtimi, S. (2019). Photocatalytic Performance of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> Deposited by HiPIMS on

- Polyester under Visible Light LEDs: Oxidants, Ions Effect, and Reactive Oxygen Species Investigation. *Materials*, 12(3), 412. doi:10.3390/ma12030412
- Zhong, X.**, Xiang, L., Royer, S., Valange, S., Barrault, J., & Zhang, H. (2011). Degradation of C.I. Acid Orange 7 by heterogeneous Fenton oxidation in combination with ultrasonic irradiation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(7), 970–977. doi:10.1002/jctb.2608
- Zhao, Y.**, Kang, S., Qin, L., Wang, W., Zhang, T., Song, S., & Komarneni, S. (2019). Self-assembled gels of Fe-chitosan/montmorillonite nanosheets: Dye degradation by the synergistic effect of adsorption and photo-Fenton reaction. *Chemical Engineering Journal*, 122322. doi:10.1016/j.cej.2019.122322
- Zhang, J.**, Pan, C., Fang, P., Wei, J., & Xiong, R. (2010). Mo + C Codoped TiO<sub>2</sub> Using Thermal Oxidation for Enhancing Photocatalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(4), 1173–1176. doi:10.1021/am100011c
- Zhang, X.**, Sui, Y., Wang, X., Wang, Y., & Wang, Z. (2010). Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 507(1), 157–161. doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.144
- Zhenwang L.**, Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its Chromophoric luminescences mechanism. 15<sup>th</sup> World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- Zollinger, H.** (1987). *Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publishers Inc., New York, NY, USA.

# *ANNEXE A*



# Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe(II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion ( $\text{Cl}_2^{\cdot -}$ )-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices

Fatima Zohra Meghlaoui<sup>a</sup>, Slimane Merouani<sup>a,b,\*</sup>, Oualid Hamdaoui<sup>b</sup>, Mohammed Bouhelassa<sup>a</sup>, Muthupandian Ashokkumar<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider – Constantine 3, P.O. Box 72, 25000 Constantine, Algeria

<sup>b</sup>Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

<sup>c</sup>The University of Melbourne, Department of Chemistry, Parkville, Victoria 3010, Australia

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Water treatment  
Synthetic dyes  
Fe(II)/chlorine process  
 $\text{Cl}_2^{\cdot -}$  radical  
Real matrices

## ABSTRACT

Owing to the marked stability and resistance to biodegradation of synthetic dyes, their removal from industrial wastewater is a very difficult process. Herein, we investigated the feasibility of Fe(II)/chlorine system to remove synthetic dyes from water. It was found that the presence of chlorine in solution containing  $25 \mu\text{M}$  of Fe(II) at pH 5 accelerated the removal of dyes by more than 60% within 30 s of treatment. Radical scavengers studies using nitrobenzene, benzoic acid, t-butanol and sodium azide as specific probes revealed that  $\text{Cl}_2^{\cdot -}$  plays the dominant role in the oxidative process involving Fe(II)/chlorine system, although other reactive radicals such as  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^{\cdot}$  and  $\text{ClO}^{\cdot}$  may also be formed in the process. The best performance was achieved at pH 5 and 6, although higher degradation degrees were also obtained at pH 3 and 4. At pH 5 and 6, hydroxyl radicals contributed to about 11–22% in the overall removal process, whereas negligible contribution was noticed at pH 3. The degradation efficiency increased with the increase in Fe(II) and chlorine dosages up to an optimal level and detrimental effects were recorded at high dosages. Chloride addition enhanced the process efficiency whereas sulfate and bromide ions reduced the degradation rate. Besides, drastic inhibition was observed with nitrite and sulfite even at low concentrations. Organic competitors such as humic acids and surfactants didn't affect the process efficiency. The one exception is that of Adogen 464 surfactant, which showed potential scavenging of  $\text{Cl}_2^{\cdot -}$  radicals. More interestingly, the process efficiency was not affected greatly in real matrices. A reduction of only 2% was remarked in a natural mineral water, 13% in seawater and ~20% in river water. Therefore, the Fe(II)/chlorine process is highly efficient in removing dyes from real matrices in very short time (i.e., 30 s).

## 1. Introduction

The conventional treatment of wastewaters focuses on the abatement of organic matter, nutrients, and other compounds through the combination of mechanical, biological, physical, and chemical unit operations. The use of a biological treatment is essential for the elimination of solubilized organic matter, producing decontamination through the metabolic action of microorganisms [1,2]. While this chain of operations is appropriate for most wastewaters of domestic origin, treating industrial effluents is usually more complicated due to a high

load of organic matter, salinity, non-neutral pHs, color, or the presence of synthetic chemical compounds with high persistence and low biodegradability [3]. Textile effluents are the most popular examples. Even with the presence of very small amounts of dyes in water ( $< 1 \text{ mg/L}$  for some dyes) the color is highly visible [4]. Textile effluent usually contains chemicals, including dye, that are toxic, carcinogenic, mutagenic, or teratogenic to various aquatic organisms and fish species [2]. Dyes are commonly classified according to their chromophore group. The majority of these compounds consumed at industrial scale are azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) derivatives, although anthraquinone, indigoid,

\* Corresponding author at: Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider – Constantine 3, P.O. Box 72, 25000 Constantine, Algeria.

E-mail addresses: [s.merouani@yahoo.fr](mailto:s.merouani@yahoo.fr), [s.merouani03@gmail.com](mailto:s.merouani03@gmail.com) (S. Merouani).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>

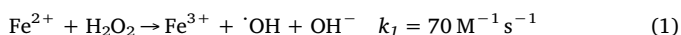
Received 12 May 2019; Received in revised form 4 June 2019; Accepted 10 June 2019

Available online 13 June 2019

1383-5866/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

tryphenylmethane, xanthene, sulfur or phthalocyanine derivatives are frequently utilized [5]. These compounds can frequently bring about more stable and toxic species through the biotic and abiotic transformations that normally take place in wastewater treatment plants or pass unchanged through the process and exert their toxicity on aquatic systems [2]. As a consequence, specific technological options need to be implemented aimed at eliminating chemical compounds that are difficult to remove by the application of conventional treatments, or decreasing the overall pollution levels of the effluent.

Advanced Oxidation Processes (AOPs) have proven to be effective in degrading organic pollutants in industrial wastewaters, including persistent organic pollutants (POPs) [6]. AOPs can serve as an alternative treatment to eliminate or accelerate the biodegradability of these constituents [7]. In these techniques, a powerful oxidizing agent is generated [often this is the hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ )], which oxidizes POPs to smaller molecules. The oxidizing ability of the hydroxyl radical arises from its high standard electrode potential of 2.8 V in acidic solutions, so it can react with most organic compounds through abstraction or addition reactions at almost diffusion-controlled rates [8]. Several types of AOPs are based on chemical, photochemical, sonochemical, or electrochemical reactions [9–14]. The oldest and most used chemical AOP is the Fenton method, in which a mixture of a soluble iron(II) salt and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , known as the Fenton's reagent, is applied to degrade and destroy POPs [15]. The Fenton reaction (Eq. (1)) requires specific conditions to achieve maximum elimination of organic matter. In the case of pH, the chemistry of iron requires that the Fenton reaction must be carried out in acidic conditions (pH 3–4) to avoid its precipitation as hydroxide [16]. The reaction presents its maximum catalytic activity at pH 3, after which its efficiency decreases [9].



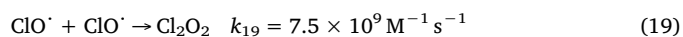
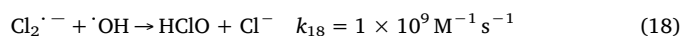
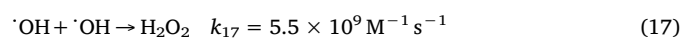
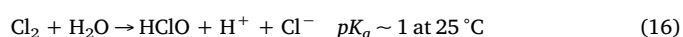
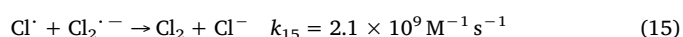
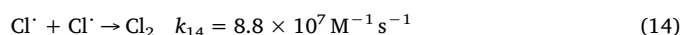
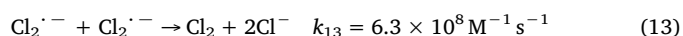
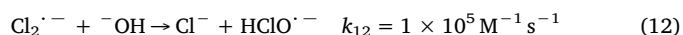
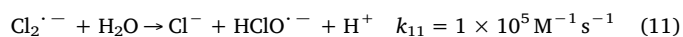
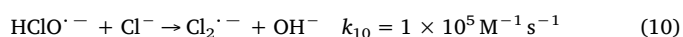
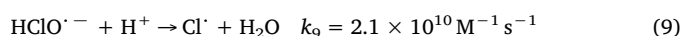
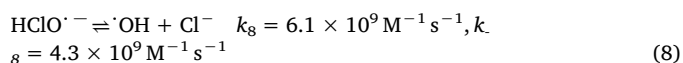
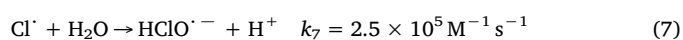
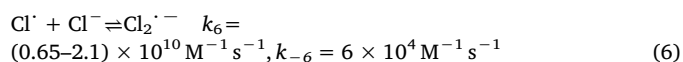
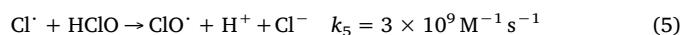
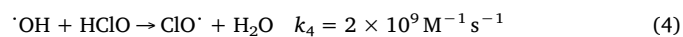
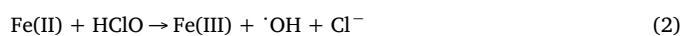
More recently, Behin et al. [17] have reported that sodium hypochlorite may be an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process. The degradation of simulated petroleum wastewater has been performed by Fenton and  $\text{Fe}/\text{NaClO}$  at various oxidants and iron loads for  $\text{pH} \leq 4$  [17]. Their results showed strong similarities between the two processes but higher oxidation efficiency was obtained with Fenton system. However, the author didn't give any indication about the effect chlorination alone, which is a very fast process at acidic conditions [18]. Additionally, no effort has been made to determine the reactive species responsible for the gradation of wastewater. Kaluzna-Czaplinska et al. [19] have compared the efficiency of chlorine with  $\text{Fe(II)/chlorine}$  at pH 3.5 by varying iron load in the range of 5–30 mg/L and keeping  $\text{NaClO}$  at 0.5 mg  $\text{NaClO}$  per mg of Acid Brown 349 (AB349). It was found that the  $\text{Fe(II)/chlorine}$  system lowers the efficiency of the sole chlorination (in term of decolorization) but important COD removal was obtained by the combined process. Furthermore, no evidence for radical implication has been made. Therefore, there is a great requirement to assess in depth the applicability of this process as an emerging AOP through appreciating the role of different reactive species involved in this homogenous process and clarifying advantages and disadvantages of this process regarding to pH limitation and reagent loadings. Also, it is necessary to check the performance of this process for the degradation of contaminants in real environmental matrices, which allow predicting the reactivity of the produced reactive species with components of the water matrix. All these tasks have not been treated previously.

The objectives of this study were: (i) The application of  $\text{Fe(II)/chlorine}$  process for the degradation of several synthetic organic dyes, (ii) demonstrating that  $\text{Fe(II)/chlorine}$  is a better system than chlorine alone for the degradation of organic pollutants, (iii) proposing a reaction mechanism for the  $\text{Fe(II)/chlorine}$  system and identifying the impact of the various operating conditions on the process efficiency, (iv) probing the role of different reactive species in the degradation process by using specific probe compounds, (v) evaluating the impact of salts

and organic matters on the process efficacy and (vi) testing the process in several real environmental matrices. To the best of our knowledge, this is the first systematic study that was aimed at expanding the knowledge base on the  $\text{Fe(II)/chlorine}$  system for the degradation of textile organic dyes.

## 2. Plausible reaction mechanism for the $\text{Fe(II)/chlorine}$ system

A single electron transfer between  $\text{Fe(II)}$  and  $\text{HClO}$  is expected to generate hydroxyl and chlorine radicals (Eqs. (2) and (3)) [20–23]. The second-order rate constant for the reaction between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{HClO}$  is  $\sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is about 140-fold higher than that of Fenton reaction (Eq. (1)). The coexistence of  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{Cl}$  can induce a reaction chain similar to that produced in UV/chlorine AOP [24,25].  $\cdot\text{OH}/\text{Cl}^\cdot$  react with  $\text{HClO}$  to produce the  $\text{ClO}^\cdot$  radical (Eqs. (4) and (5)); reactions that are characterized by high second order rate constants.  $\text{Cl}^\cdot$  can also react with  $\text{Cl}^-$  to form  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  (Eq. (6)) or be hydrolyzed in water to form  $\text{HClO}^{\cdot-}$  (Eq. (7)), which is unstable and react via several ways (Eqs. (9) and (10)) [24].  $\text{HClO}^{\cdot-}$  may also be regenerated through reactions (11) and (12), depending on the acidity of the medium. The reaction chain can then be terminated via radical recombination as in Eqs. (13)–(19) [25].



The above reaction mechanism proposes reactions between  $\text{Fe(II)}$  and chlorine generated  $\cdot\text{OH}$ -oxygenated species and chlorinated reactive species (CRS) involving mainly  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  and  $\text{ClO}^\cdot$ . These reactive species were considered the most active species in the UV/chlorine AOP [24,25]. However, there is no information available on the contribution of  $\cdot\text{OH}$  in the  $\text{Fe(II)/chlorine}$  system. Candeias [20] showed that hydroxyl radicals contribution is 27%, as predicted from the hydroxylation of benzoate. The rest was attributed to undetermined reactive species.  $\cdot\text{OH}$  radical was also determined recently in the sludge conditioned with  $\text{Fe(II)/Ca(ClO)}_2$ . In contrast, Folkes et al. [21] reported that the reaction of iron(II) with  $\text{HClO}$  yielded reactive intermediates distinguishable from hydroxyl radicals (i.e., presumably, RCS).  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  are strong oxidants with  $E^0(\text{Cl}/\text{Cl}^\cdot) = 2.43 \text{ V}$  and

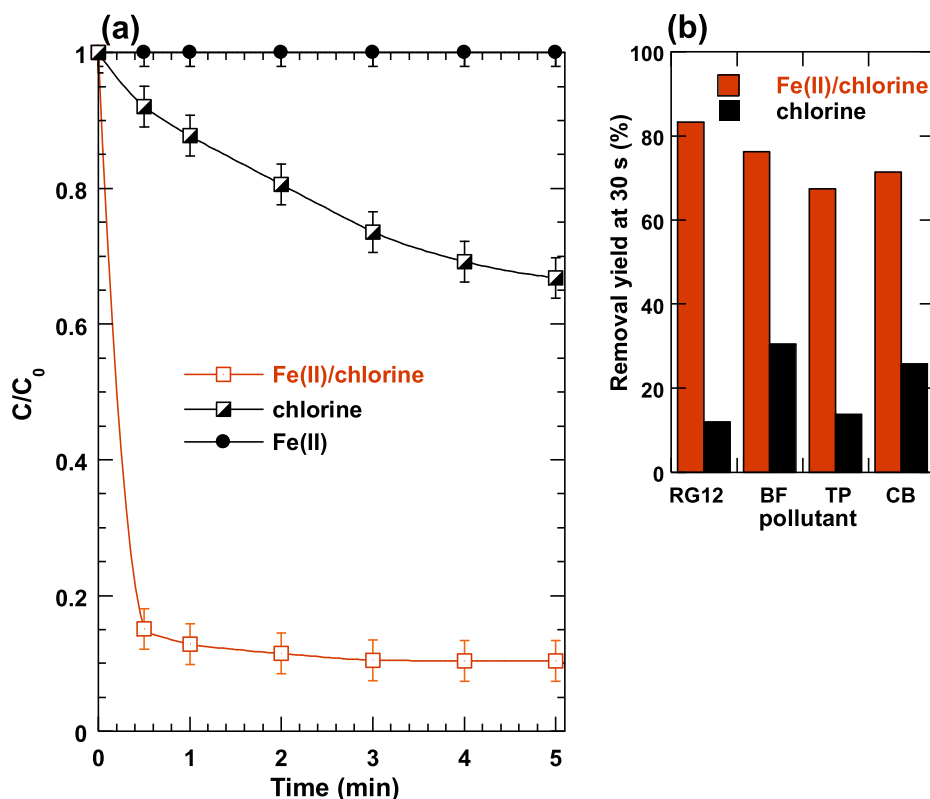


Fig. 1. Comparison between the degradation of RG12 with chlorine and Fe(II)/chlorine process (conditions:  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ( $16.3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{Fe}(\text{II})]_0 = 25 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlorine}]_0 = 250 \mu\text{M}$ , pH 5, temperature:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). The insert represent the removal efficiency at 30 s for several dyes under chlorine alone and Fe(II)/chlorine process.

$E^0(\text{Cl}_2^{\cdot-}/\text{Cl}^- = 2.13 \text{ V})$  vs NHE [25]. Although the reactivity of  $\text{Cl}^{\cdot}$  with many compounds is similar to that of  $\cdot\text{OH}$ , it is generally more reactive and selective and reacts via H-atom abstraction or Cl addition with rate constants in the range of  $10^8\text{--}10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [24,25]. Like  $\text{Cl}^{\cdot}$ ,  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  can react via H-atom abstraction or Cl addition with rate constants in the order of  $10^2\text{--}10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  from H-atom abstraction, while reaction via Cl additions is generally noted to be faster [24,26]. The lifetime of  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  is much longer than that of  $\text{Cl}^{\cdot}$ , thus, it accumulates in solution at higher concentrations than those of  $\text{Cl}^{\cdot}$  [25].  $\text{ClO}^{\cdot}$ , which has a reduction potential lower than those of  $\text{Cl}^{\cdot}$  and  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  (i.e.,  $E^0 = 1.5\text{--}1.8 \text{ V}$  vs NHE), is selective for phenolates and methoxybenzenes [27] and it played a significant role in the degradation of trimethoprim and lipid regulators by UV/chlorine system [28,29]. The rate constant of the reaction between this radical and some pollutants are relatively high ( $\sim 10^7\text{--}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [28,29].

### 3. Materials and methods

#### 3.1. Reagents

All reagents were used as received, without further purification. Basic fuchsin (abbreviation: BF; CAS number: 569-61-9; molecular formula:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$ , molecular weight:  $337.84 \text{ g mol}^{-1}$ ), toluidine blue (abbreviation: TB; CAS number: 6586-04-5, molecular formula:  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 0.5\text{ZnCl}_2$ , molecular weight:  $373.97 \text{ g mol}^{-1}$ ), chlorazol black (abbreviation: CB, molecular formula:  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ ), iron sulfate  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and sodium hypochlorite ( $\text{NaOCl}$ ) solution (available chlorine  $\sim 15\%$ ) were supplied by Sigma-Aldrich. C.I. reactive green 12 (abbreviation: RG12; CAS number: 12225-80-8; molecular formula:  $\text{C}_{60}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_{16}\text{NiO}_{21}\text{S}_7\text{H}_2\text{O}$ , molecular weight:  $1837.7 \text{ g mol}^{-1}$ ) was obtained from local textile factory located in Constantine city, Algeria. All other reagents (t-butanol, sodium azide, benzoic acid, nitrobenzene, NaOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , KBr,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , surfactants, sucrose, glucose and humic acid) were commercial products of the purest grade available (Sigma-Aldrich).

#### 3.2. Reactor and procedures

Experiments were performed in a Pyrex cylindrical cell (300 mL,  $\varphi_{\text{int}} = 6 \text{ cm}$ ) equipped with a water jacket to control the temperature. Stock solutions of dyes (1 g/L, pH 5), chlorine (10 mM, pH 5) and iron (5 mM, pH 3) were prepared using deionized water and preserved in the dark at  $5^\circ\text{C}$ . Oxidative trials were conducted using a 200 mL of air-equilibrated solutions, which were prepared using deionized water. The medium was magnetically stirred at fixed rate (400 rpm). For each experiment, the solutions of dye and iron were firstly prepared at desired concentrations, pH and temperature. After that, chlorine was added and the chronometer was turned on, this was the time zero for the reaction. The reacting medium was periodically sampled and dye concentrations were evaluated at their maximum absorption wavelengths in the visible region ( $\lambda_{\text{max, RG12}} = 614 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max, TB}} = 628 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max, CB}} = 578 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max, BF}} = 543 \text{ nm}$ ) using a UV-vis spectrophotometer (Jenway 6405). The solution pH was adjusted using NaOH or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and displayed by a Jenway 3505 pH-meter. All experiments were repeated at least three times and the mean values were reported (error bars indicate 95% confidence intervals).

### 4. Results and discussion

#### 4.1. Fe(II)/chlorine: process efficiency

The efficiency of Fe(II)/chlorine process was evaluated based on the degradation of several organic dyes ( $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$ ), namely: reactive green 12 (RG12), toluidine blue (TB), basic fuchsin (BF) and chlorazol black (CB), at pH 5 using a trace of Fe(II),  $25 \mu\text{M}$  ( $\sim 1.4 \text{ mg/L}$ ), and  $[\text{chlorine}]_0 = 250 \mu\text{M}$ . Fig. 1(a) depicts the removal kinetics of RG12 by chlorine and Fe(II)/chlorine processes. As seen, an almost 85% of RG12 disappeared in 30 s by applying Fe(II)/chlorine process whereas only 12% removal was noted by chlorination alone. Besides, the degradation was not observed with Fe(II) alone. Similar rate-accelerations were obtained by applying Fe(II)/chlorine for other dyes, as shown in

Fig. 1(b). Removals of 76%, 68% and 71% were recorded for BF, TB and CB, respectively in 30 s, whereas the corresponding eliminations under chlorination alone were 30%, 14% and 26% for BF, TB and CB, respectively. Thus, combining Fe(II) with chlorine enhanced dye removal by more than 60%, which is presumably due to the involvement of free radicals in the degradation process. The quick drop in dye concentrations within 30 s was due to the rapid reaction between Fe(II) and chlorine ( $k \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [21]) which is faster than that of Fe(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  by  $\sim 140$  fold. Folkes et al. [21] reported that the fast reaction between Fe(II) and chlorine at pH 5 yielded reactive intermediates (i.e., not determined) distinguishable from hydroxyl radicals. However, Candeias et al. [20] reported that hydroxyl radical is formed in this reaction in 27% yields as shown by the hydroxylation of benzoate. However, the other reactive species in Candeias's work were not determined.

#### 4.2. Determination of the role of reactive species

As illustrated in Section 2, the reactive species  $\cdot\text{OH}$  and RCS ( $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{ClO}^\cdot$  and  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ) may have contributed to the degradation of target compounds in the Fe(II)/chlorine process. To confirm the role of these different radicals, radical scavengers nitrobenzene (NB), benzoic acid (BA), t-butanol (TBA) and sodium azide ( $\text{NaN}_3$ ) were used. Table 1 shows the reactivity of these four radical scavengers with  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{ClO}^\cdot$  and  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ . NB only reacts with  $\cdot\text{OH}$  and it is resistant to RCS and chlorine [30]. Therefore, NB was used as a radical probe to differentiate the role of  $\cdot\text{OH}$  and RCS + chlorine. BA can scavenge  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{Cl}^\cdot$  but its scavenging effect on  $\text{ClO}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  and chlorine is negligible. It has been then used to determine indirectly the contribution of  $\text{Cl}^\cdot$ . TBA can scavenge  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^\cdot$  and  $\text{ClO}^\cdot$  and its scavenging effect on  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  is negligible. TBA was used for appreciating the plausible role of  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ . Finally,  $\text{N}_3^-$  can rapidly scavenge all radicals. Therefore, it has been used for approximating the contribution of direct chlorination in the Fe(II)/chlorine oxidative process.

The effect of these chemicals was studied on the degradation of RG12, which has been selected as a model pollutant throughout the remaining part of this study. Fig. 2 shows the influence of the four radical scavengers on the removal kinetics of RG12. The used initial concentration of NB, BA and  $\text{NaN}_3$  was 10 mM, but that of TBA was 100 mM.<sup>1</sup> The addition of NB reduced the RG12 removal in 30 s from 85% to 74%. Thus,  $\cdot\text{OH}$  contributes by only  $\sim 11\%$  in the overall removal rate of RG12 by Fe(II)/chlorine process. On the other hand, only 6% of RG12 removal was achieved in the presence of  $\text{N}_3^-$ , meaning that direct chlorination contributed with only 6%. We then concluded that RCS could contribute with 83% in the overall RG12 removal by the Fe(II)/chlorine reaction scheme.

Besides, BA which quenched both  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{Cl}^\cdot$  resulted in only 13% reduction in the dye removal, indicating the negligible role of  $\text{Cl}^\cdot$  in the RG12 degradation (i.e. 2%) as  $\cdot\text{OH}$  sole has a contribution of 11%. TBA, which could quench all radicals except  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ , shows a little influence on the dye degradation; it reduced the RG12 removal by  $\sim 14\%$ , which is similar to the inhibition yielded by BA (13%). This indicated the insignificant role of  $\text{ClO}^\cdot$  and the dominant role of  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  in the overall RG12 degradation by the system Fe(II)/chlorine.

In summary, radicals scavengers studies revealed that RG12 degradation by Fe(II)/chlorine was mainly RCS-pathway, in which  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  played the dominant role. Besides, hydroxyl radical may have been involved at a minimal level in the degradation process. These results strongly support Candeias's findings concerning the non-dominance of

<sup>1</sup> These concentrations were selected to ensure that radical scavengers are in excess in the solution. They were determined by regarding the influence of variable concentrations of each probe on the dye removal efficiency upon Fe(II)/chlorine process (i.e. the concentration above which there was no further reduction in the dye removal was selected as excess concentration).

hydroxyl radicals in the oxidation of benzoate by the system  $\text{HClO}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  [20].

#### 4.3. Process sensitivity to operational conditions

The influence of initial concentration of chlorine, Fe(II) and RG12, initial solution pH and liquid temperature on the performance of Fe(II)/chlorine process toward the degradation of RG12 was evaluated. Parallel chlorination experiments (with chlorine alone) were also conducted for comparison.

##### 4.3.1. Influence of initial solution pH: Radicals distribution vs pH

The effect of various solution pH in the range of 3–8 on the degradation of RG12 by Fe(II)/chlorine and chlorine alone was evaluated for initial iron and chlorine dosages of 25  $\mu\text{M}$  and 250  $\mu\text{M}$ , respectively (Fig. 3). Elimination of  $\sim 90\%$  was obtained at pH 3 after only 30 s. Similarly, higher degrees of removal ( $> 80\%$ ) were also observed for up to pH 6, and then the dye removal monotonically decreased to 39% at pH 7 and about 5% at pH 8. Note that until pH 8 there was no observed precipitation of iron in the solution. In parallel, RG12 removal by chlorination alone was relatively higher at pH 3 and 4 but it stabilized at low degrees for  $\text{pH} > 4$  (Fig. 3, the insert). Ratios between removal with Fe(II)/chlorine and chlorine alone vary as 1.7 at pH 3, 4.5 at pH 4, 7.7 at pH 5 and 6, 3.5 at pH 7 and 1 at pH 8. Therefore, the best beneficial effect of coupling iron with chlorine was obtained at near neutral pH (5 to 6). These results are in excellent agreement with those of Candeias et al. [20] who reported that the second-order rate constant of the reaction between chlorine and ferrocyanide, as a source of Fe(II), is higher at pH 5 and 6, but it decreases at pH 7 to about the half that of pH 5 and then drops to very low values at pH 8 and 9 ( $\sim 10\%$  of that of pH 5), without any indicated precipitation of iron<sup>2</sup>. The authors have demonstrated that this finding is due to the change in the reactivity of chlorine species with Fe(II) as the pH varies. Chlorine has  $\text{pK}_a$  values of  $\sim 1$  and 7.54 [25]. In dilute aqueous solutions, the main free chlorine species are aqueous  $\text{Cl}_2$ , hypochlorous acid ( $\text{HClO}$ ) and hypochlorite ion ( $\text{ClO}^-$ ).  $\text{Cl}_2$  is only present at  $\text{pH} < 3$  [25].  $\text{HClO}$  is the predominated free chlorine species at  $4 < \text{pH} < 6.5$  whereas  $\text{ClO}^-$  predominated at  $\text{pH} \geq 8$  [25]. Candeias et al. [20] have determined the rate constants for the reaction of  $\text{HClO}$  and  $\text{ClO}^-$  with  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  to be  $k_{\text{HClO}} = 220 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_{\text{ClO}^-} = 15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively. Therefore, the higher RG12 degradation rates at pH 4–6 was due to the high reaction efficiency of Fe(II) with  $\text{HClO}$ . At pH 8, the very low reactivity of Fe(II) with  $\text{ClO}^-$ , implies that no radical would be formed in the solution and thus, the RG12 removal would be very low (Fig. 3). At pH 7, chlorine exists as a mixture of  $\text{HClO}$  (80%) and  $\text{ClO}^-$  (20%). Therefore, RG12 elimination was reduced mainly due to an increase in the fraction of  $\text{ClO}^-$  in the solution, which lowers the reactivity of iron (II) with chlorine. Besides, the reason of the higher removal efficiency at pH 3 as compared to that at pH 4–6 is due to the fact that the reactivity of  $\text{HClO}$  in acidic condition is much higher than that at neutral or near neutral conditions. Deborde and Gunten [18] reported that second-order rate constants for several organic and inorganic compounds with  $\text{HClO}$  in acidic conditions is several hundred- or thousand-folds much higher than those reported at neutral pH. Additionally, at pH 3, a title fraction of chlorine ( $\sim 3\%$ ) exists as  $\text{Cl}_2$ , which is more reactive than  $\text{HClO}$  (i.e., second order rate constants of  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  at acidic pH and  $\text{HClO}$  at pH 7 with organic substrates are available in Ref. [18]).

The free radical analysis conducted at pH 5 was carried out at pH 3 and 6. The achieved results (data not shown) confirmed the dominance of  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  in the overall degradation of RG12 by Fe(II)/chlorine system

<sup>2</sup> Note that this reported order of rate constant with pH is in total accordance with RG12 removal efficiency vs. pH: 85% at pH 5, 39% at pH 7 ( $\sim 1/2$  of that at pH 5) and 11% at pH 8 ( $\sim 13\%$  of that at pH 5).



**Table 1**  
Reactivity between scavengers and radicals in the Fe(II)/chlorine system.

Scavenger	Rate constants $k$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )			
	$\cdot OH$	$Cl\cdot$	$Cl_2\cdot^-$	$ClO\cdot$
Nitrobenzene (NB)	$3.9 \times 10^{9a}$	neg. <sup>a</sup>	neg. <sup>a</sup>	neg. <sup>b</sup>
Benzoic acid (BA)	$1.8 \times 10^{9a}$	$1.8 \times 10^{10a}$	$(0.2-1.8) \times 10^{6a,b}$	$< 3 \times 10^{6c}$
Azide ions ( $N_3^-$ )	$1.4 \times 10^{10d}$	$5.2 \times 10^{9c}$	$(0.5-1.2) \times 10^{9d,f}$	$2.5 \times 10^{8c}$
t-butanol	$6 \times 10^{8d}$	$3 \times 10^{8d}$	0-700 <sup>g</sup>	$1.3 \times 10^{7d}$

<sup>a</sup> Ref. [24].

<sup>b</sup> Ref. [25].

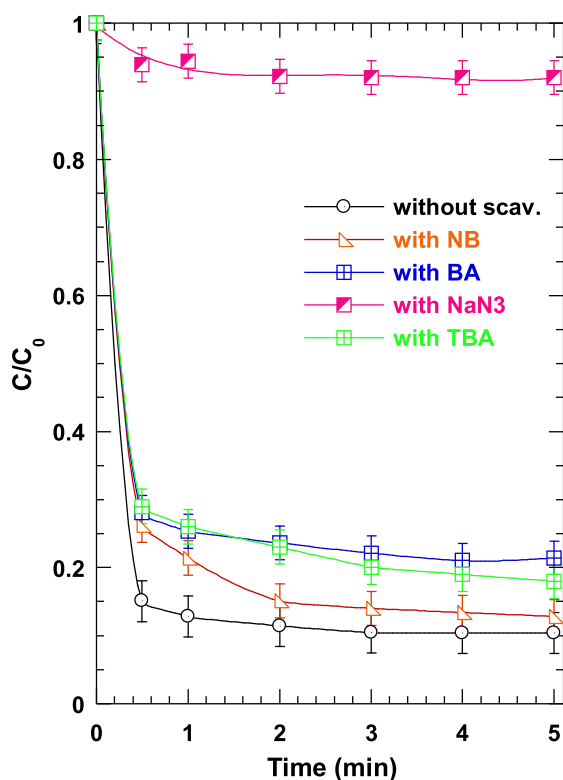
<sup>c</sup> Ref. [27].

<sup>d</sup> Ref. [30].

<sup>e</sup> Ref. [50].

<sup>f</sup> Ref. [26].

<sup>g</sup> Ref. [51].



**Fig. 2.** Impact of different radical scavengers on RG12 removal kinetics by Fe(II)/chlorine treatment (conditions:  $C_0 = 30$  mg/L ( $16.3 \mu M$ ),  $[Fe(II)]_0 = 25 \mu M$ ,  $[chlorine]_0 = 250 \mu M$ , pH 5, temperature:  $20 \pm 2$  °C).

but the distribution of oxidizing species was significantly affected by the solution pH. The contribution of  $\cdot OH$  was negligible at pH 3 (~2%), but it increased to 11% at pH 5 and 22% at pH 6. Direct chlorination contributed with 38% at pH 3 whereas its contribution at pH 5 and 6 was only between 6 and 8%. Besides,  $Cl_2\cdot^-$  contribution was 60% at pH 3, 83% at pH 5 and 70% at pH 6.

On the other hand, the absence of iron precipitation in Fe(II)/chlorine reaction system can be interpreted as follow: it is well known that pH affects the speciation and therefore the solubility of iron in water, establishing an optimum for Fenton or photo-Fenton reaction at pH ~ 3 [31]. The three fractions of iron(II) species found in deionized water as a function of pH are  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  or  $Fe^{2+}$ , which appears as predominant in acidic conditions (pH  $\leq 3$ );  $Fe(H_2O)_4(OH)_2$  or  $Fe(OH)_2$  at pH  $> 4$ ; and  $Fe(H_2O)_5(OH)^+$  or  $FeOH^+$  coexisting at pH lower than 5. In these conditions, the concentration of  $Fe(H_2O)_5(OH)^+$  is maximum at around pH 3 whereas the precipitation of iron being important

when the pH is above 3 [32]. However, iron speciation is strongly dependent to several other parameters including ionic strength and total iron concentration [15]. Addition of electrolytes increases the ionic strength of the solution which shifts iron precipitation to higher values of pH. King [33] investigated the speciation of Fe(II) in pure water containing (i) 2.3 mM of  $NaHCO_3$  and (ii) 0.7 M NaCl, 0.03 M  $Na_2SO_4$  and 2.3 mM  $NaHCO_3$ . For the case (i), the ferrous ion ( $Fe^{2+}$ ) was the dominant species up to pH 7; the limit was shifted to pH 7.5 for the case (ii). Millero et al. [34] have reported on the speciation of Fe(II) in seawater (salinity: 35%). Their results indicated that  $Fe^{2+}$  ions are dominated in the solution for up to pH 8.5. Therefore,  $HClO/ClO^-$  which may act as electrolytes may shift the dominance of  $Fe^{2+}$  ions up to pH value higher than that reported for deionized water (i.e. pH 3). Additionally, precipitation could not be observed at very low concentrations of iron, as those used in the present work (~25  $\mu M$ ). The concentration of iron used in Fenton process is several times much higher, which implies that higher degree of precipitation may take place in these conditions.

#### 4.3.2. Influence chlorine dose

Fig. 4 shows the effect of initial chlorine concentration on the removal kinetics of RG12 ( $C_0 = 30$  mg/L) by Fe(II)/chlorine system at pH 5 with an initial concentration of Fe(II) of 25  $\mu M$ . The removal rate of the dye increased rapidly with increasing  $[chlorine]_0$  in the range 25–250  $\mu M$ . The RG12 removal after 30 s increased from 30% at 25  $\mu M$  of chlorine to 63%, 65% and 85% at 50, 100 and 250  $\mu M$ , respectively. However, there is no obvious difference for RG12 removal with further increasing chlorine dose from 250 to 1000  $\mu M$ . On the other hand, the helpful effect of Fe(II)/chlorine system was more remarkable for  $50 \leq [chlorine]_0 \leq 250 \mu M$  as compared with chlorination alone (Fig. 4, the insert). The dye removal increased by a factor of ~9 when the treatment with 50  $\mu M$  of chlorine was assisted by iron at trace amount (25  $\mu M$ ). This factor became 8.61 and 7.7 for chlorine doses of 100 and 250  $\mu M$ , respectively. However, a lower factors of ~4.6 and ~2 were recorded for higher chlorine doses (500 and 1000  $\mu M$ , respectively). Therefore, the best performance of UV/chlorine process is as such chlorine concentration is  $\leq 250 \mu M$ . An earlier study also reported a similar relationship between chlorine dosage and the oxidation of a synthetic petroleum effluent by  $Fe^{2+}/NaClO$  process [17]. Similarly, Kong et al. [35] and Huang et al. [36] showed that an excess of chlorine yields detrimental effects on the degradation of benzalkonium chloride and atrazine by UV/chlorine process.

Kinetically, it was expected that the concentration of free radicals in the system increase with an increase in the initial dose of chlorine; which could be responsible for a continuous increase in RG12 removal for chlorine dosage increase from 25 to 100  $\mu M$ . However,  $Cl_2\cdot^-$ , which is responsible for the degradation of RG12, may also be consumed by chlorine at high concentration, which then resulted in

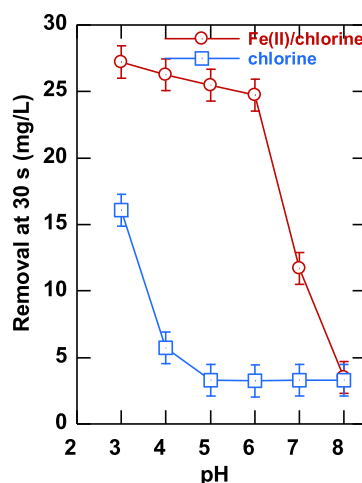
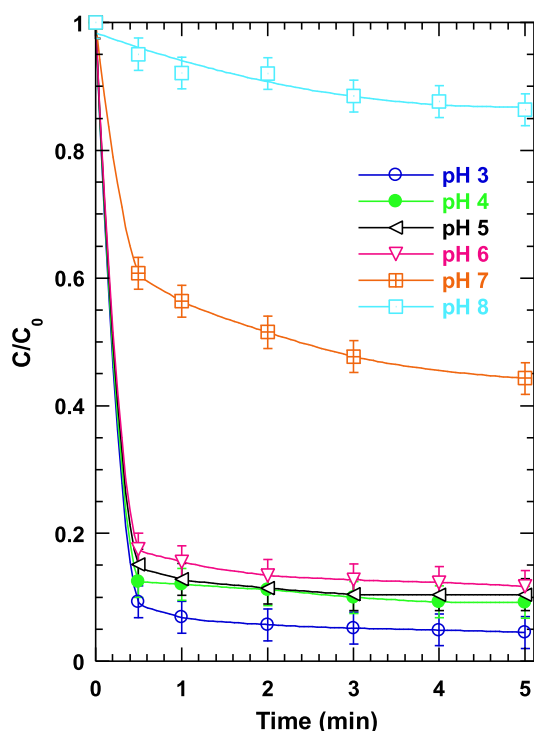


Fig. 3. Effect of initial solution pH on RG12 removal kinetics under Fe(II)/chlorine treatment (conditions:  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ( $16.3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlorine}]_0 = 250 \text{ mM}$ , pH 3–8, temperature:  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The insert represents the removed amount (in mg/L) after 30 s vs. initial solution pH for both chlorination and Fe(II)/chlorine processes.

inhibiting the oxidation of the dye. The rate constant of the reaction between  $\text{HClO}$  and  $\text{Cl}_2^{2-}$  was not found but that of  $\text{ClO}^-$  with  $\text{Cl}_2^{2-}$  is too high ( $k = 5.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and the reaction yields  $\text{ClO}^\cdot$  and  $2\text{Cl}^-$  [25]. Additionally, it is well established that the radical-radical recombination reactions (Eqs. (13)–(19)) occurred at higher rate [37,38]. Therefore, at high chlorine concentration, it may be that the concentration of free radicals is too high, which favors the radicals quenching by themselves rather than their reactions with the target organic molecules. Such phenomenon was largely reported in the literature for some cases of AOPs [37,39].

#### 4.3.3. Influence of Fe(II) dose

The degradation of RG12 was investigated at different initial Fe(II) concentrations (5–100  $\mu\text{M}$ ) at pH 5 and  $[\text{chlorine}]_0 = 250 \mu\text{M}$ . The removal efficiency of the dye increased rapidly with increasing iron concentration from 5 to 25  $\mu\text{M}$ , but further increase in Fe(II) dosage didn't increase the degradation rate (Fig. 5). A similar behavior was reported by Behin [17] for the degradation of a simulated petroleum wastewater. Without Fe(II), the removal efficiency of RG12 was 12%, but it increased to 24%, 61% and 85% when iron (II) was initially added at 5, 10 and 25  $\mu\text{M}$ , respectively. A 2.2, 5.5 and 7.7-fold increase

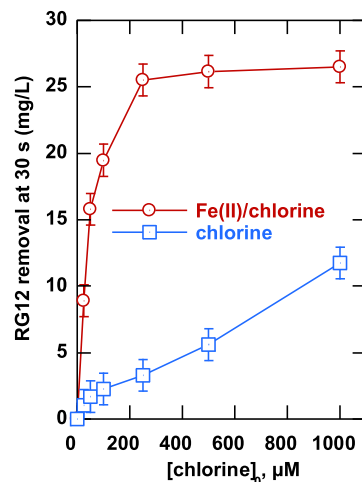
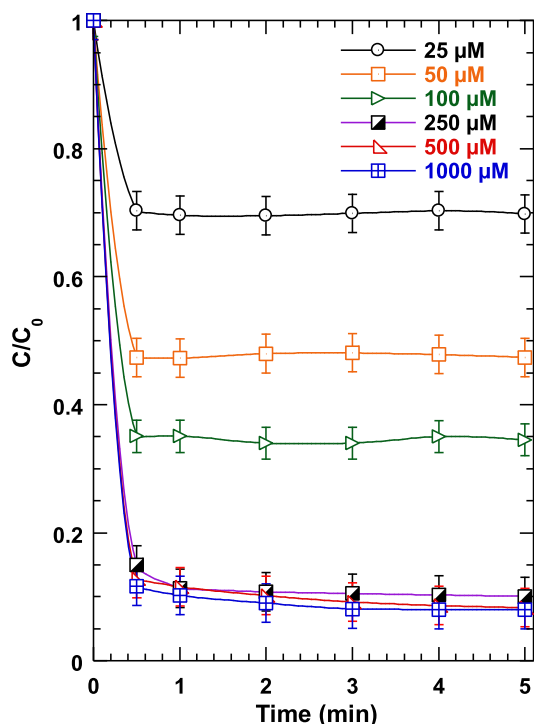


Fig. 4. Effect of initial chlorine concentration on RG12 removal kinetics under Fe(II)/chlorine treatment (conditions:  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ( $16.3 \mu\text{M}$ ),  $[\text{chlorine}]_0 = 25\text{--}1000 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25 \mu\text{M}$ , pH 5, temperature =  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The insert represents the removed concentration of the dye (in mg/L) after 30 s vs. initial chlorine concentration for both chlorination and Fe(II)/chlorine processes.

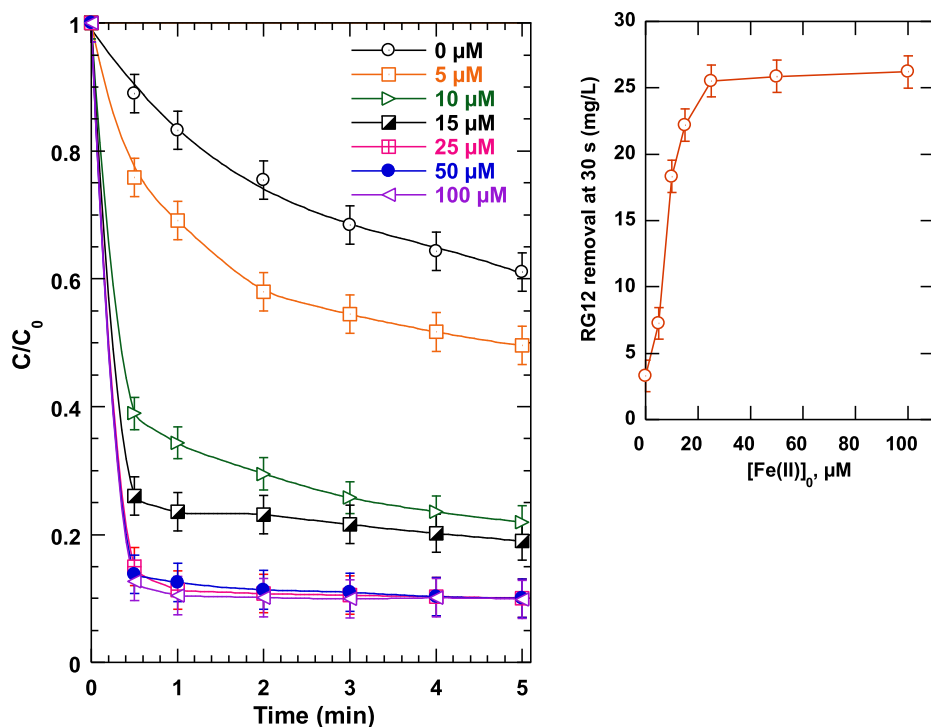
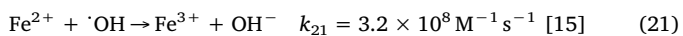


Fig. 5. Effect of initial Fe(II) concentration on RG12 removal kinetics under Fe(II)/chlorine treatment (conditions:  $C_0 = 30$  mg/L (16.3  $\mu$ M),  $[\text{chlorine}]_0 = 250$   $\mu$ L,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 5\text{--}100$   $\mu$ M, pH 5, temperature =  $20 \pm 2$  °C). The insert represents the removed concentration of the dye (in mg/L) after only 30 s vs. initial iron concentration for both chlorination and Fe(II)/chlorine processes.

in the removal efficiency of BR12 was registered by addition of 5, 10 and 25  $\mu$ M of iron, respectively (Fig. 5, the insert).

Similar to the effect of chlorine dosage, as  $[\text{Fe(II)}]_0$  is increased, the production of oxidizing radicals increases. Therefore, the degradation of RG12 increased rapidly at low iron dosages ( $\leq 25$   $\mu$ M). However, at higher Fe(II) dosages there might be competition between iron and RG12 to react with  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$  (Eqs. (20) and (21)), which affected negatively the the degradation rate of the dye. As a result, the removal yield did not change significantly at higher iron dosages. In addition, the self-quenching of radicals might not be negligible at high Fe(II) doses which might also contribute in the detrimental effect of iron at high dosages ( $> 25$   $\mu$ M).



#### 4.3.4. Influence of initial RG12 concentration

Fig. 6 depicts the effect of initial RG12 concentration on the performance of Fe(II)/chlorine process at pH 5 when chlorine and Fe(II) concentration were fixed at 250  $\mu$ M and 25  $\mu$ M, respectively. The dye elimination efficiency decreased from 92% at 10 mg/L to 85% at 30 mg/L, 72% at 50 mg/L and 44% at 100 mg/L. However, the eliminated amount increased importantly with increasing the dye concentration, as shown in the insert of Fig. 6. This last figure clearly shown that, the higher the  $C_0$ , the higher was the beneficial effect of Fe(II)/chlorine process, as compared with chlorination alone. For example, at  $C_0 = 10$  mg/L, chlorination alone removed 1.09 mg/L whereas Fe(II)/chlorine removed 9.2 mg/L. For  $C_0 = 50$  mg/L, Fe(II)/chlorine process removed 36 mg/L against 5.4 mg/L for chlorination. Practically, when operating at fixed chlorine and iron loads, there is a constant flux of radicals generation. Thus, with increasing  $C_0$ , we will increase the portion of radicals scavenged by the dye molecules and thus yields higher removal rates of the pollutant. This analysis has been well adopted by several studies applying different AOPs for the degradation of organic contaminants [38–43].

#### 4.3.5. Influence of liquid temperature

Fig. 7 shows the effect of liquid temperature between 10 and 40 °C on RG12 removal by Fe(II)/chlorine and chlorination alone at pH 5. As seen, the liquid temperature has a marginal impact on the removal kinetics of the dye by the coupled system. However, the chlorination kinetics increased linearly with an increase in the temperature: the removal after 30 s increased from 8% at 10 °C to 23% at 40 °C (Fig. 7, the insert). As a result, the rise of solution temperature reduces the ratio between removal via Fe(II)/chlorine to that obtained with chlorine alone from 8.36 at 10 °C to only 3.83 at 40 °C. Nevertheless, it can be concluded that the liquid temperature could be a crucial parameter for the Fe(II)/chlorine process.

#### 4.4. Process sensitivity to the presence of mineral and organic competitors

The performance of Fe(II)/chlorine process toward removing RG12 at pH 5,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25$   $\mu$ M and  $[\text{chlorine}]_0 = 250$   $\mu$ M was evaluated in the presence of several mineral salts (NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , KBr and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) and various organic matters, for instance, humic acid (HA) and surfactants were selected because of their ubiquitous presence in real wastewater effluents [44–46]. The effect of salts for up to 50 mM is shown in Fig. 8 whereas that of organic additives (surfactants: up to 100  $\mu$ M and HA: 5–20 mg/L) is shown in Fig. 9. Salts exhibited different behaviors. Chloride addition enhanced the removal of the dye, which is mainly due to the release of additional  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  via the reaction of  $\text{Cl}^-$  with  $\text{Cl}^-$  (Eq. (6)). This observation gives further evidence for the involvement of  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  in the destruction of RG12 by Fe(II)/chlorine process. Nitrate did not show any impact on the RG12 degradation whereas sulfate and bromide ions effects were notably observed only at high concentration, i.e. at 50 mM, where  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Br}^-$  imposed 37% and 16% reduction in the RG12 removal. Drastic inhibition was observed with nitrite and sulfite, even at low concentration. The dye removal was suppressed by 90% with only 1 mM of  $\text{NO}_2^-$  and the yield continued to decrease but with much less rapid rate for  $\text{NO}_2^- \geq 1$  mM (i.e. 97% inhibition was recorded at 50 mM). Sulfite, which exists as  $\text{HSO}_3^-$  at pH 5 [47], diminished the removal of RG12 by 19% at 1 mM, 71% at 10 mM and 88% at 50 mM.

These results confirmed the reactivity of mineral anions with

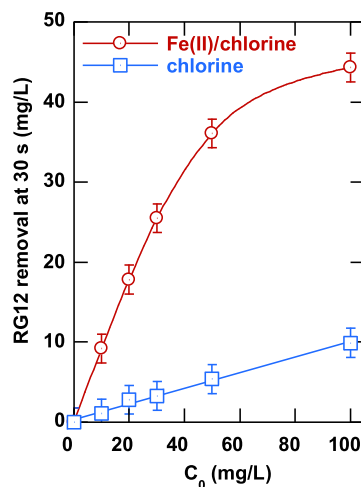
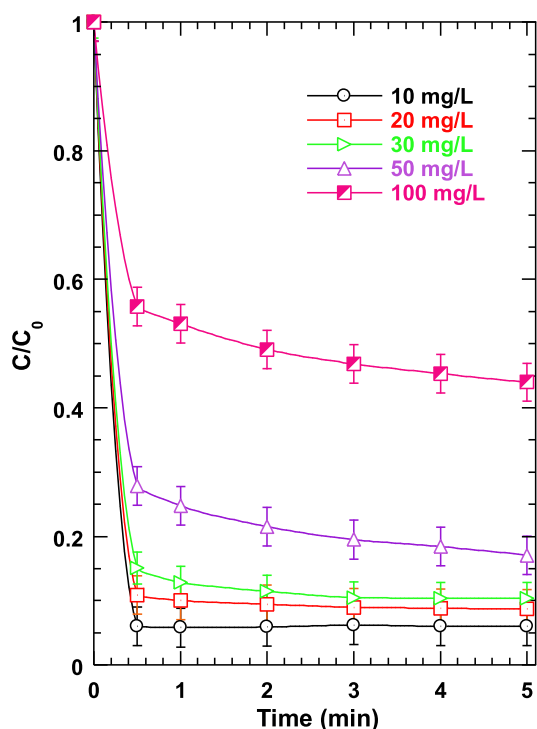


Fig. 6. Effect of initial RG12 concentration on its removal kinetics under Fe(II)/chlorine treatment (conditions:  $C_0 = 10\text{--}100\text{ mg/L}$  ( $16.3\text{ }\mu\text{M}$ ),  $[\text{chlorine}]_0 = 250\text{ }\mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25\text{ }\mu\text{M}$ , pH 5, temperature =  $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ). The insert represents the removed concentration of the dye (in mg/L) after 30 s vs. initial concentration  $C_0$  for both chlorination and Fe(II)/chlorine processes.

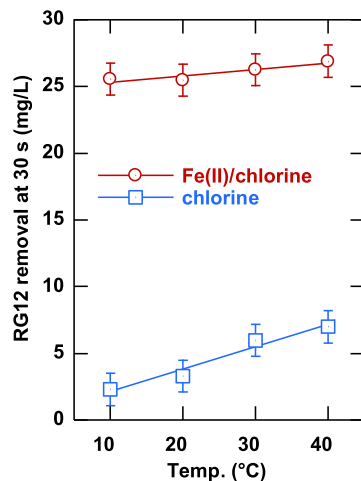
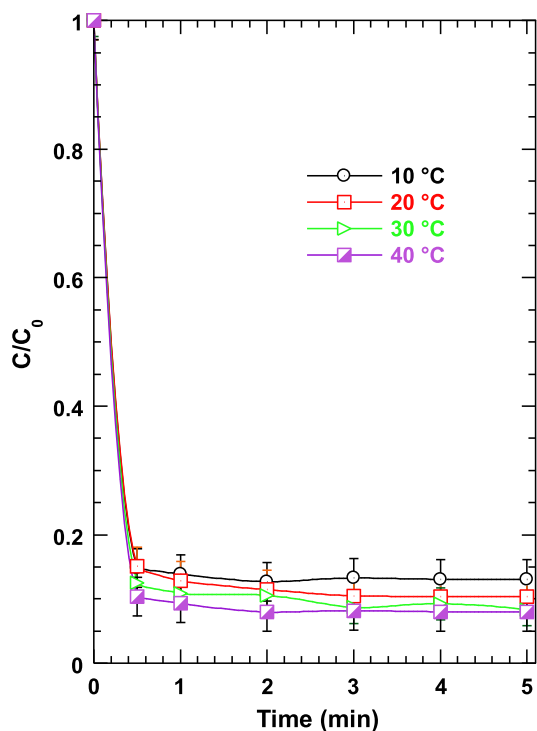
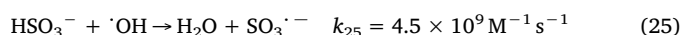
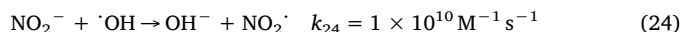
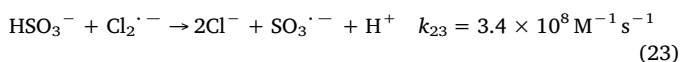
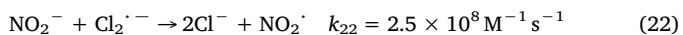


Fig. 7. Effect of liquid temperature on RG12 removal kinetics under Fe(II)/chlorine treatment (conditions:  $C_0 = 30\text{ mg/L}$  ( $16.3\text{ }\mu\text{M}$ ),  $[\text{chlorine}]_0 = 250\text{ }\mu\text{L}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25\text{ }\mu\text{M}$ , pH 5, temperature =  $10\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ ). The insert represents the removed concentration of the dye (in mg/L) after 30 s vs. liquid temperature for both chlorination and Fe(II)/chlorine processes.

radicals involved in the oxidation process. In fact, the reaction between nitrite and  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  (Eq. (22)) and that of hydrogen sulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) with  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  (Eq. (23)) are characterized by high second-order rate constants [26]. Additionally, even though  $\cdot\text{OH}$  may play a minor role, it may be completely quenched by  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{HSO}_3^-$ , because of its high reactivity vis-à-vis these anions (Eqs. (24) and (25)) [48].



Based on the above analysis, if we exclude the impact of hydroxyl radicals, nitrite and hydrogen sulfite can be used as efficient  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  scavengers. For sulfate and bromide results (Fig. 8), it seems that reactions of these anions with  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  are not important when they are present at low concentration ( $< 10\text{ mM}$ ). The rate constants for these reactions were not found in the literature, but the appreciable decrease

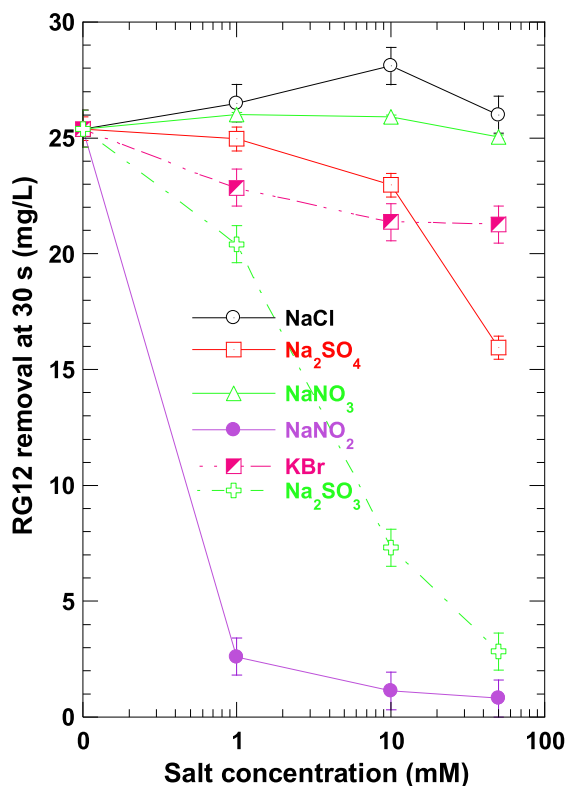


Fig. 8. Salts effect on RG12 removal after 30 s of treatment with Fe(II)/chlorine (conditions:  $C_0 = 30$  mg/L (16.3  $\mu$ M),  $[\text{chlorine}]_0 = 250$   $\mu$ L,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25$   $\mu$ M,  $[\text{salts}]_0 = 0$ –50 mM, pH 5, temperature =  $20 \pm 2$  °C).

in the dye removal at 50 mM of KBr and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  indicated that sulfate and bromide may compete for  $\text{Cl}_2^{\cdot -}$  at high dosage level.

On the other hand, except Adogen 464 surfactant, all other organic competitors showed insignificant impact on the removal efficiency of the dye by Fe(II)/chlorine process (Fig. 9). Humic acids at a usual concentration of natural waters, i.e. 5 to 20 mg/L, retards the oxidation process by about 9%, which is attributed to the fraction of  $\text{Cl}_2^{\cdot -}$  reacted with HA since the reactivity of HA toward  $\cdot\text{OH}$  is very low ( $k_{\text{OH-HA}} = (0.19\text{--}1.3) \times 10^5$  (mg/L) $^{-1}$ s $^{-1}$  [49]). The huge inhibiting effect of Adogen 464 at high concentration ( $> 10$  mM) reflects that this compound exhibited a high reactivity toward  $\text{Cl}_2^{\cdot -}$  radical. The rate constant of this compound with  $\text{Cl}_2^{\cdot -}$  is not found in the literature but based on its effect, it is concluded that Adogen 464 may be considered as powerful scavenger for  $\text{Cl}_2^{\cdot -}$ .

#### 4.5. Process efficiency in different water matrices

We completed this study by testing the process efficiency in real environmental matrices. Degradation experiments were conducted in a natural mineral water (NMW), seawater (SW) and a river water (RV) using the following conditions: pH 5,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25$   $\mu$ M,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 250$   $\mu$ M, and  $C_0 = 30$  g/L. Table 2 summarizes the main characteristics of the used matrices as well as the degradation results. As can be seen, Fe(II)/chlorine shows high efficiency in the NMW (83% of RG12 was removed at only 30 s), as compared to SW (72% removal) and RV (65% removal). These results were attributed to the contents of each matrix. NMW contains heavy charge of mineral anions, which cannot ensure effective reaction competition with free radicals and so the process efficiency does not differ significantly to that obtained in deionized water (i.e., 85%). SW contains large amounts of salts that decrease the process efficiency by about 11% as compared to that of NMW. However, the more inhibiting effect of RV was mainly due to the conjunction of both salts and organic matters. The river water contains

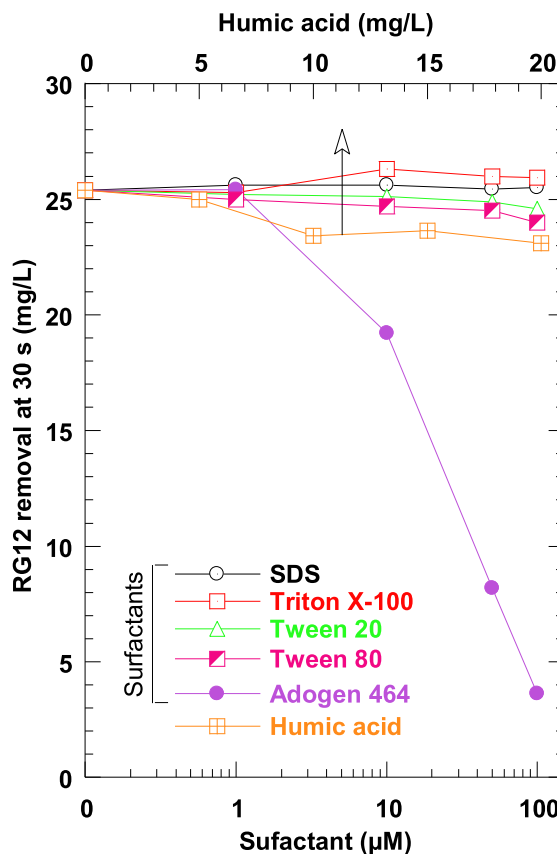


Fig. 9. Impact of humic acid and surfactants on RG12 removal after 30 s of treatment with Fe(II)/chlorine (conditions:  $C_0 = 30$  mg/L (16.3  $\mu$ M),  $[\text{chlorine}]_0 = 250$   $\mu$ L,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 25$   $\mu$ M,  $[\text{surf.}]_0 = 1$ –100  $\mu$ M,  $[\text{HA}]_0 = 5$ –20 mg/L, pH 5, temperature =  $20 \pm 2$  °C).

Table 2

Removal efficacy of RG12 dye by Fe(II)/chlorine process at pH 5\* in natural mineral water, seawater and river water.

Characteristics	Mineral water	Seawater <sup>a</sup>	River water
Ca <sup>2+</sup>	59.0 mg L <sup>-1</sup>	0.4 g L <sup>-1</sup>	
Mg <sup>2+</sup>	45.0 mg L <sup>-1</sup>	1.3 g L <sup>-1</sup>	
Na <sup>+</sup>	15.0 mg L <sup>-1</sup>	11.0 g L <sup>-1</sup>	Unknown
K <sup>+</sup>	2.0 mg L <sup>-1</sup>	–	
Cl <sup>-</sup>	22.0 mg L <sup>-1</sup>	20.0 g L <sup>-1</sup>	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40.0 mg L <sup>-1</sup>	3.0 g L <sup>-1</sup>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	378 mg L <sup>-1</sup>	~140 mg/L	
Br <sup>-</sup>	0	65–80 mg/L	
COT	0	~ 1.2–1.5	
COD	0	2.71–4.7 mg/L	
BOD <sub>5</sub>	0	1.78–2.9 mg/L	
RG12 Removal at 30 s	24.8 mg/L	21.8 mg/L	19.7 mg/L
Removal efficiency	83%	72%	65%

\* Note that bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) was totally converted into carbonic acid ( $\text{CO}_2$ ) at pH 5 [52].

<sup>a</sup> Secondary effluent of wastewater treatment plant.

organic matter, which may consume reactive species reducing the yield of RG12 elimination up to 65% (18% reduction as compared with NMW). Nevertheless, Fe(II)/chlorine system ensures higher degradation levels even in complex matrices such those presented herein.

In summary, as compared with the Fe(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  advanced oxidation process, the Fe(II)/chlorine system has the advantages of (i) using lower reagents concentrations, (ii) achieving higher removal yield in very short time, since the reaction of Fe(II) with chlorine is much rapid than that of Fe(II) with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (iii) the process operated efficiently for up to pH 6 instead pH 3 for Fenton system and (iv) the treatment cost with Fe

(II)/chlorine is much lower than that with Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is more expensive than chlorine. However, the high selectivity of chlorine radical used in the Fe(II)/chlorine process may limit its applicability for the degradation of many kinds of persistent effluents.

## 5. Conclusion

Efficient and rapid degradation of several synthetic dyes were achieved by using Fe(II)/chlorine process at near neutral pH. The activation of chlorine by iron generates hydroxyl radical and other RCS (Cl<sup>•</sup>, ClO<sup>•</sup> and Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>). The former plays a minor role in the degradation process, while the latter, *i.e.* Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, was mainly responsible for the degradation of dyes by the Fe(II)/chlorine system. The efficiency of the process was mainly controlled by the solution pH and iron/chlorine dosages. The best performance of the process was achieved at near neutral conditions (pH ~ 5–6). Chlorine and iron concentration should be optimized to avoid detrimental effects of the excess. The process worked well even in very complex matrices such as seawater and river waters. In conclusion, the coupled Fe(II)/chlorine process appears to have a strong positive synergistic effect on the oxidation of organic dyes in several water matrices. Nevertheless, further analysis such as the identification of the degradation by-products is still necessary for the process viability. This task, together with the toxicity analysis, will be conducted in the future.

## References

- [1] M. Henze, M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama, D. Brdjanovic, *Biological Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2008.
- [2] K. Sarayu, S. Sandhya, Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 167 (2012) 645–661, <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9716-6>.
- [3] R. Vasquez-Medrano, DorianPratoGarcia, M. Vedrenne, Ferrioxalate-mediated processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.), *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat. - Emerg. Green Chem. Technol.* Academic Press, London, UK, 2018, pp. 89–113.
- [4] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Penuela, R.A. Torres-Palma, G. Penuela, R.A. Torres-Palma, G. Penuela, R.A. Torres-Palma, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 440–446, <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2010.07.019>.
- [5] Z. Carmen, S. Daniela, *Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – A critical overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update, 2012*, pp. 55–86.
- [6] A. Asghar, A. Aziz, A.A.A. Raman, W. Mohd, A. Wan, W.M.A.W. Daud, A. Aziz, A.A.A. Raman, W. Mohd, A. Wan, Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review, *J. Clean. Prod.* 87 (2015) 826–838, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>.
- [7] P.Y. Chan, M.G. El-din, J.R. Bolton, A solar-driven UV / Chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 46 (2012) 5672–5682, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.047>.
- [8] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- [9] M.A. Oturan, J.-J.J. Aaron, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 2577–2641, <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.
- [10] N. Oturan, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications, Elsevier Inc., 2018. doi:10.1016/b978-0-12-813160-2.00008-0.
- [11] M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 172 (2005) 89–96, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.11.009>.
- [12] M.H. Habibi, M. Mardani, Co-precipitation synthesis of nano-composites consists of zinc and tin oxides coatings on glass with enhanced photocatalytic activity on degradation of Reactive Blue 160 KE2B, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 785–789, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.013>.
- [13] M.H. Habibi, M. Mardani, Immobilization of Sn–O–Zn coupled oxide nanoparticles on glass surface for photocatalytic degradation of Reactive Blue: sol-gel preparation using chloride precursors and citric acid as chelating agent, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 14026–14032, <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7253-3>.
- [14] M.H. Habibi, F. Fakhri, Low temperature preparation, characterization, magnetic measurements, thermal, optical, morphological and photo-catalytic properties of nano-size single phase nickel ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 13455–13463, <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7184-z>.
- [15] M.I. Polo-López, S. Nahim-Granados, P. Fernández-Ibáñez, Homogeneous fenton and photo-fenton disinfection of surface and groundwater, *Appl. Adv. Oxid. Process. Drink. Water Treat.* 155 (2018), [https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_129](https://doi.org/10.1007/698_2017_129).
- [16] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631, <https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
- [17] J. Behin, A. Akbari, M. Mahmoudi, M. Khajeh, Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale, *Water Res.* 121 (2017) 120–128, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.015>.
- [18] M. Deborde, U. Von Gunten, Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment — Kinetics and mechanisms: A critical review, *Water Res.* 42 (2008) 13–51, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>.
- [19] J. Kaluzna-Czaplińska, A. Gutowska, W.K. Józwiak, The chemical degradation of C.I. Acid Brown 349 in aqueous solution using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its implications for biodegradation, *Dye. Pigment.* 87 (2010) 62–68, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.02.005>.
- [20] L.P. Candeias, M.R.L. Stratford, P. Wardman, Formation of hydroxyl radicals on reaction of hypochlorous acid with ferrocyanide, a model IRON(II) complex, *Free Radic. Res.* 20 (1994) 241–249, <https://doi.org/10.3109/10715769409147520>.
- [21] L.K. Folkes, L.P. Candeias, P. Wardman, Kinetics and mechanisms of hypochlorous acid reactions, *Arch. Biochem. Biophys.* 323 (1995) 120–126, <https://doi.org/10.1006/abbi.1995.0017>.
- [22] W.A. Prütz, Mechanisms of oxidation of K<sub>4</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> by hypochlorous acid and catalytic activation by azide, bromide, and iodide, *Monatshfte Für Chemie.* 128 (1997) 737–747.
- [23] O.M. Panasenko, I.V. Gorudko, A.V. Sokolov, Hypochlorous acid as a precursor of free radicals in living systems, *Biochem.* 78 (2014) 1466–1489, <https://doi.org/10.1134/s0006297913130075>.
- [24] C.K. Remucal, D. Manley, Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2 (2016) 565–579, <https://doi.org/10.1039/c6ew00029k>.
- [25] J. de Laat, M. Stefan, UV/chlorine process, in: M.I. Stefan (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*, IWA Publishing, 2017, pp. 383–428.
- [26] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 1027–1284 0047-2689/88/031027-258/\$21.00.
- [27] Z.B. Alfassi, R.E. Huie, S. Mosseri, P. Neta, Kinetics of one-electron oxidation by the ClO radical, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part. 32* (1988) 85–88, [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(88\)90018-5](https://doi.org/10.1016/1359-0197(88)90018-5).
- [28] Z. Wu, J. Fang, Y. Xiang, C. Shang, X. Li, F. Meng, X. Yang, Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways, *Water Res.* 104 (2016) 272–282, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.011>.
- [29] X. Kong, X. Li, Z. Wu, Z. Ren, K. Guo, J. Fang, Z. Hua, S. Hou, Z. Hua, X. Li, J. Fang, Z. Wu, Z. Ren, K. Guo, J. Fang, Z. Hua, S. Hou, Z. Hua, X. Li, J. Fang, Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO<sup>•</sup>)-mediated transformation pathways and toxicity changes, *Water Res.* 137 (2018) 242–250, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>.
- [30] Z. Wu, K. Guo, J. Fang, X. Yang, H. Xiao, S. Hou, X. Kong, C. Shang, X. Yang, F. Meng, L. Chen, Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micro-pollutants by the UV/chlorine process, *Water Res.* 126 (2017) 351–360, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.028>.
- [31] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121–135, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
- [32] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84, <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- [33] D.W. King, Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2997–3003, <https://doi.org/10.1021/es980206o>.
- [34] F.J. Millero, W. Yao, J. Aicher, The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters, *Mar. Chem.* 50 (1995) 21–39, [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00024-L](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00024-L).
- [35] X. Kong, J. Jiang, J. Ma, Y. Yang, W. Liu, Y. Liu, Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products, *Water Res.* 90 (2016) 15–23, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.068>.
- [36] N. Huang, T. Wang, W. Wang, Q. Wu, A. Li, H. Hu, UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: Synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation, *Water Res.* 114 (2017) 246–253, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.015>.
- [37] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, C. Pétrier, Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol black in water: Evidence of sulfate radical formation, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 580–587, <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2016.06.027>.
- [38] N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, M. Ashokkumar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Periodate (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* (2019) in press.
- [39] S. Bekkouche, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 345 (2017) 80–91, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.028>.
- [40] E. Villaroel, J. Silva-Agredo, C. Petrier, G. Taborada, R.A. Torres-Palma, Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and

- water matrix, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1763–1769, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.04.002>.
- [41] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 40–47, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.013>.
- [42] H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black, *Mar. Pollut. Bull.* 126 (2018) 557–564, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.059>.
- [43] S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, Degradation of Safranin O by thermally activated persulfate in the presence of mineral and organic additives: impact of environmental matrices, 75 (2017) 202–212. doi:10.5004/dwt.2017.20404.
- [44] L.K. Weavers, G.Y. Pee, J.A. Frim, L. Yang, J.F. Rathman, L.K. Weavers, G.Y. Pee, J.A. Frim, L. Yang, J.F. Rathman, Ultrasonic destruction of surfactants: Application to Industrial Wastewaters, *Water Environ. Res.* 77 (2005) 259–265.
- [45] M.P. Rayaroth, U.K. Aravind, C.T. Aravindakumar, Sonochemical degradation of coomassie brilliant blue: effect of frequency, power density, pH and various additives, *Chemosphere* 119 (2014) 848–855, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.037>.
- [46] O. Hamdaoui, S. Merouani, Ultrasonic destruction of acid orange 7: Effect of humic acid, surfactants and complex matrices, *Water Environ. Res.* 89 (2017) 250–259, <https://doi.org/10.2175/106143016X14798353399539>.
- [47] V.S.V. Botlaguduru, B. Batchelor, A. Abdel-Wahab, Application of UV-sulfite advanced reduction process to bromate removal, *J. Water Process Eng.* 5 (2015) 76–82, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.01.001>.
- [48] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$ ) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 515–886 doi:0047-2689/88/020513-374\$20.00.
- [49] A. Gil, L.A. Galeano, M.À. Vicente, *Applications of Advanced Oxidation Processes in Drinking Water Treatment*, Springer International Publishing, London, UK, 2019 doi:10.1016/B978-0-12-382182-9.00031-1.
- [50] G.V. Buxton, M. Bydder, G.A. Salmon, J.E. Williams, The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution. Part III. The reactions of  $\text{Cl}\cdot$  with solutes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 237–245, <https://doi.org/10.1039/a907133d>.
- [51] G.V. Buxton, M. Bydder, G. Arthur Salmon, Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part I The equilibrium  $\text{ClMNSbd} + \text{Cl}\cdot\text{Cl}_2\cdot$ , *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94* (1998) 653–657, <https://doi.org/10.1039/a707377a>.
- [52] M. Chiha, S. Merouani, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier, Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 773–782, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.03.007>.

# *ANNEXE B*





## RESEARCH ARTICLE

# Fe(III)-catalyzed degradation of persistent textile dyes by chlorine at slightly acidic conditions: the crucial role of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ radical in the degradation process and impacts of mineral and organic competitors

Fatima Zohra Meghlaoui<sup>1</sup> | Slimane Merouani<sup>1</sup> | Oualid Hamdaoui<sup>2</sup> |  
Abdulaziz Alghyamah<sup>2</sup> | Mohammed Bouhelassa<sup>1</sup> |  
Muthupandian Ashokkumar<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider—Constantine 3, Constantine, Algeria

<sup>2</sup>Chemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia

<sup>3</sup>Department of Chemistry, The University of Melbourne, Parkville, Victoria, Australia

## Correspondence

Oualid Hamdaoui, Chemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, P.O. Box 800, Riyadh 11421, Saudi Arabia  
Email: ohamdaoui@ksu.edu.sa

## Funding information

King Saud University, Grant/Award Number: RG-1441-501

## Abstract

In this work, we have explored for the first time the potential application of trace-Fe(III)/chlorine system as an innovative oxidation technology for the degradation of persistent textile dyes. Fe(III)/chlorine combination improved the dye removal by ~40% within 30 s, as compared with chlorination alone, mainly through a radical pathway induced by the catalytic activation of chlorine in the presence of Fe(III). A chemical probe method was used for identifying the main reactive species.  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  was found to be the key species responsible of huge abatement of dyes in the Fe(III)/chlorine system, whereas  $\bullet\text{OH}$  and  $\text{Cl}\bullet$  can participate with only ~5% in the overall removal efficiency. At pH 3, 77% of reactive green 12 (RG12) was removed after 30 s, and then the removal efficiency diminished to 60% at pH 4, 20% at pH 5, and ~10% at pH 6 and 7. However, the best implication of free radicals was achieved at pH 4, at which the degradation rate was 3.3 time higher than that of chlorination alone. The dye removal efficiency increased with an increase in chlorine and iron loads up to certain optimums, but detrimental effect was observed at higher dosage levels. An increase in the solution temperature notably accelerated the removal yield (i.e., 81% of RG12 was removed at 50°C against 67% at 30°C and 57% at 10°C).  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{HSO}_3^-$  as well as the cationic surfactant Adogen 464 showed strongest inhibiting effect on the performance of the process. Based on these findings, the Fe(III)/chlorine process is highly efficient in removing dyes from wastewaters.

## KEYWORDS

$\text{Cl}_2^{\bullet-}$  radical, degradation, Fe(III)/chlorine process, innovative oxidation technology, mineral anions, textile dyes

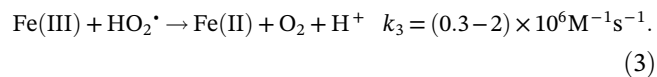
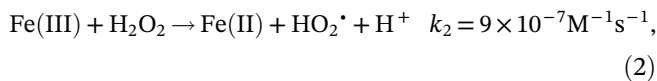
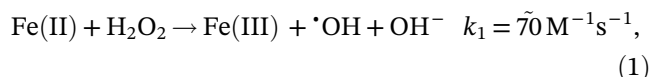
## 1 | INTRODUCTION

Dyes are one of the most hazardous chemical compound classes found in industrial effluents and need to be

treated because their presence in water bodies reduces light penetration, precluding the photosynthesis of aqueous flora.<sup>1,2</sup> They are also aesthetically objectionable for drinking and other purposes and can cause

dermatitis, allergy, skin irritation and also provoke cancer and mutation in humans.<sup>1,3,4</sup>

Advanced oxidation processes (AOPs), which involve the generation of highly reactive and nonselective hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ,  $E^0 = 2.8 \text{ V}$ ), are of interest for the destruction of persistent and nonbiodegradable organic pollutants in wastewater.<sup>5</sup> Among these techniques, Fenton's ( $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) and Fenton-like ( $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) reagents have been the subject of extensive studies in order to examine the efficiency of the process for the removal of organic pollutants.<sup>6,7</sup> In Fenton process,  $\bullet\text{OH}$  is produced from the direct catalytic action of iron(II) on  $\text{H}_2\text{O}_2$  as in Equation 1. The Fenton process can be efficiently applied when the pH optimum value of the polluted aqueous medium is about 2.8–3.0.<sup>7,8</sup> Indeed, in these conditions, the Fenton's reaction can be propagated by the catalytic behavior of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  couple, in which  $\text{Fe}^{2+}$  ion is regenerated from the so-called Fenton-like reaction between  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  as well as  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{HO}_2\bullet$  radical (Equations 2 and 3).<sup>6,9</sup> It has been reported that the Fenton-like reaction 3 is much slower than the Fenton's reaction itself (Equation 1)<sup>10</sup>



However, all Fenton-based process have several operating limitations such as (a) iron precipitation as  $\text{Fe(OH)}_3$  at  $\text{pH} > 3$ , (b) the use of relatively high dosages of iron and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and (c) the high cost of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and its facile thermal decomposition at room temperature.<sup>9</sup> Nowadays, the substitution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by  $\text{NaClO}$  in Fenton process has become an interesting task due to (a) the very low cost and the marked stability of  $\text{NaClO}$ , (b) the very fast reaction between  $\text{Fe(II)}$  and chlorine ( $k \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), which is suspected to generate strong reactive species, and (c) the use of very low concentration of reagents.<sup>11,12</sup> Behin et al.<sup>12</sup> have reported that sodium hypochlorite may be an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process. The degradation of simulated petroleum wastewater was performed by Fenton and  $\text{Fe(II)}/\text{NaClO}$  at various oxidants and iron loads for  $\text{pH} \leq 4$ .<sup>12</sup> Their results showed strong similarities between the two processes, but higher oxidation efficiency was obtained with Fenton system. Kaluzna-Czaplinska et al.<sup>13</sup> have compared the efficiency of chlorine with  $\text{Fe(II)}/\text{chlorine}$  at  $\text{pH} 3.5$  by

varying iron load in the range of 5–30 mg/L and keeping  $\text{NaClO}$  at 0.5 mg  $\text{NaClO}$  per mg of Acid Brown 349. It was found that efficient COD removal was obtained by the combined process. More recently, our research group has studied in detail the effect of  $\text{Fe(II)}/\text{chlorine}$  process on the degradation of several textile dyes under various experimental conditions.<sup>11</sup> A drastic acceleration in the degradation rate of all dyes was obtained.<sup>11</sup>

The underlying reactions mechanism for the  $\text{Fe(II)}/\text{chlorine}$  system is until now under debate. Candeias<sup>14</sup> showed that hydroxyl radical was implicated in the system with 27%, as predicted from the hydroxylation of benzoate. The other portion was attributed to non-determined reactive species.  $\bullet\text{OH}$  radical was also determined recently in the sludge conditioned with  $\text{Fe(II)}/\text{Ca}(\text{ClO})_2$ . In contrast, Folkes et al.<sup>15</sup> reported that the reaction of iron(II) with  $\text{HClO}$  yielded reactive intermediates distinguishable from hydroxyl radicals (i.e., presumably, chlorinated reactive species [CRS]). In our recent study,<sup>11</sup> based on thermodynamic analysis, a chain reaction mechanism was proposed for the  $\text{Fe(II)}/\text{chlorine}$  system, and the reactive species involved in this system were identified using specific radical scavengers. It was found that  $\text{Cl}_2\bullet^-$  radical plays the dominant role in the oxidative event of  $\text{Fe(II)}/\text{chlorine}$  system, although other reactive radicals such as  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$ , and  $\text{ClO}\bullet$  may have also contributed to the degradation process.

In the present work, a new approach based on combining chlorine with  $\text{Fe(III)}$  rather than  $\text{Fe(II)}$  has been explored for the first time. The degradation of several textile dyes by the  $\text{Fe(III)}/\text{chlorine}$  was investigated at various experimental conditions. A reaction mechanism has been proposed and the main radical species responsible for the oxidation are identified. Additionally, the impact of several organic and mineral additives was assessed to evaluate their effects on the process efficiency.

## 2 | EXPERIMENTAL SECTION

### 2.1 | Reagents

All solutions were prepared using reagent-grade chemicals and deionized water. Basic fuchsin (abbreviation: BF; CAS number: 569-61-9; molecular formula:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$ , molecular weight:  $337.84 \text{ g mol}^{-1}$ ), toluidine blue (abbreviation: TB; CAS number: 6586-04-5, molecular formula:  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 0.5\text{ZnCl}_2$ , molecular weight:  $373.97 \text{ g mol}^{-1}$ ), chlorazol black (abbreviation: CB; CAS: 1937-37-7, molecular formula:  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ , molecular weight:  $781.73 \text{ g mol}^{-1}$ ), and sodium hypochlorite ( $\text{NaOCl}$ ) solution (available chlorine  $\sim 15\%$ ) were purchased from Sigma-Aldrich. C.I. reactive green 12 (abbreviation: RG12;

CAS number: 12225-80-8; molecular formula:  $C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S_7 \cdot H_2O$ , molecular weight: 1,837.7 g mol<sup>-1</sup>) was obtained from a local textile factory in Constantine city, Algeria. All other reagents (*t*-butanol [TBA], sodium azide [NaN<sub>3</sub>], benzoic acid [BA], phenol (Ph), nitrobenzene [NB], ferric sulfate, ferrous sulfate, sodium hydroxide, sulfuric acid, sodium chloride, sodium sulfate, sodium nitrite, sodium nitrate, potassium bromide, sodium sulfite, surfactants, and humic acid [HA]) were also supplied by Sigma-Aldrich and used as received.

## 2.2 | Experimental procedure

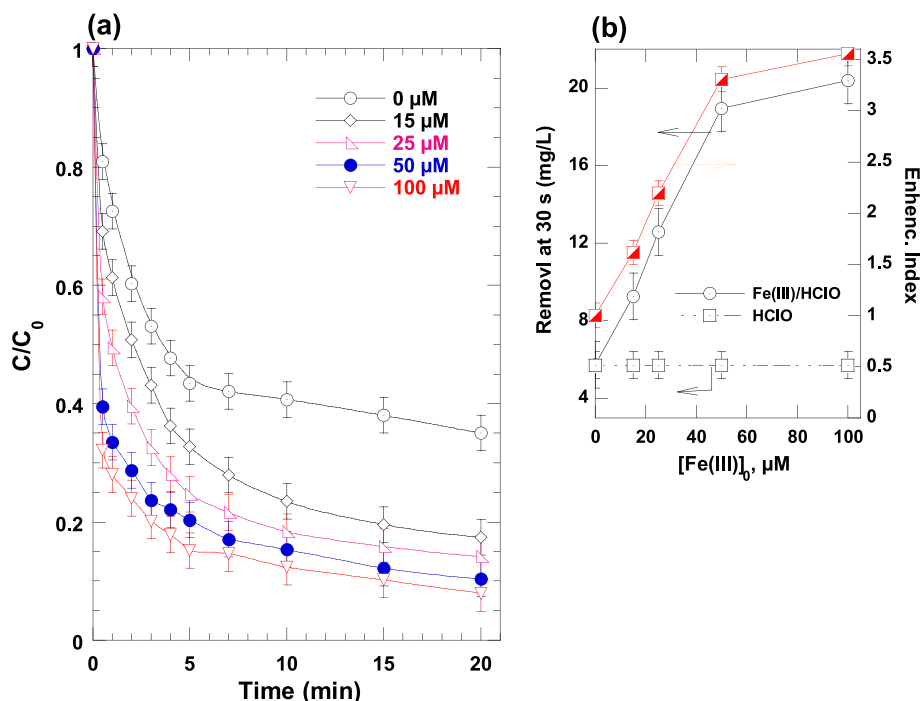
Experiments were performed under magnetic stirring in a cylindrical water-jacketed glass reactor (capacity: 300 mL,  $\phi_{int} = 6$  cm) to control the solution temperature through circulating water, that is, provided from a RC6 Lauda thermo-cryostat, in the cell-jacket at controlled flux. Stock solutions of dyes (1 g/L, pH 5), chlorine (10 mM, pH 5) and iron (5 mM, pH 3) were prepared using deionized water and preserved in the dark at 5°C. Oxidative trials were conducted using a 200 mL of air-equilibrated solutions (the reactor was open to air). For each experiment, the solution of dye and iron was firstly prepared at desired concentrations, pH, and temperature. After that, chlorine was added, and the chronometer was turned on; this was the time zero for the reaction. Samples aliquots (3 mL) were withdrawn at different time interval using a glass syringe and transferred to a quartz cell (1 cm optical path length) of a UV-vis

spectrophotometer (Jenway 6405) to measure the absorbance of dyes at their maximum absorption wavelengths ( $\lambda_{max, RG12} = 614$  nm,  $\lambda_{max, TB} = 628$  nm,  $\lambda_{max, CB} = 578$  nm,  $\lambda_{max, BF} = 543$  nm). Calibration curves, established based on Lambert-Beer law, were used for determining the concentration of dyes during the oxidation runs. The solution pH was adjusted using NaOH or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and measured by a Jenway 3505 pH-meter. All experiments were repeated at least three times, and data were reported as averages.

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 | Efficiency of the Fe(III)/chlorine process

Figure 1a shows the effect of Fe(III) concentration in the range of 0–100  $\mu$ M on the removal kinetics of RG12 (30 mg/L) in the presence of 250  $\mu$ M of chlorine at pH 4 and temperature of 20°C. As clearly seen, the dye removal efficiency increased significantly with increasing Fe(III) from 15 to 50  $\mu$ M, after which a further increase in iron concentration did not show notable change in the RG12 removal. In the absence of iron, chlorine eliminated 19% of RG12 within 30 s; the removal efficiency increased to 30%, 42%, and 60% when Fe(III) was present at 15, 25, and 50  $\mu$ M, respectively. After 5 min, Fe(III)/chlorine process eliminated 80% of RG12 against 56% for chlorine alone. The removed amount of the dye upon chlorine and Fe(III)/chlorine processes as well as the

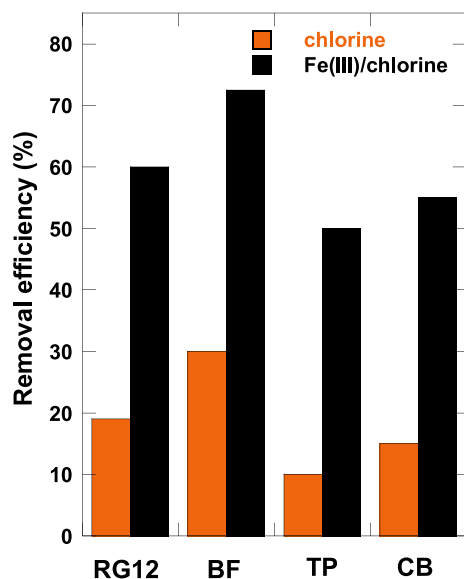


**FIGURE 1** Effect of initial Fe(III) concentration on the removal kinetics of reactive green 12 (RG12) with Fe(III)/chlorine system—conditions:  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu$ M),  $[chlorine]_0 = 250$   $\mu$ M,  $[Fe(III)]_0 = 0$ –100  $\mu$ M, pH 4, temperature =  $20 \pm 2^\circ$  C. The insert represents the removed amount (in mg/L) after 30 s upon chlorine and Fe(III)/chlorine treatments as well as the enhancement index vs. initial Fe(III) dosage

resulted enhancement index (EI) are shown in Figure 2b for different iron doses. The EI is defined as the ratio of RG12 removal by Fe(III)/chlorine process to that of chlorination alone (both evaluated after 30 s of reaction). The EI increased from 1.6 for 15  $\mu\text{M}$  of Fe(III) to 2.2 for 25  $\mu\text{M}$ , 3.3 for 50  $\mu\text{M}$  and 3.5 for 100  $\mu\text{M}$ . The viability of the Fe(III)/chlorine process was not only limited to the RG12 dye degradation but also similar efficient removal rates were obtained for TB, CB, and BF, as can be seen in Figure 2. Significant EIs of 5, 3.66, and 2.4 were obtained for TB, CB, and BF, respectively. All these improvements by the Fe(III)/chlorine system was mainly attributed to the formation of reactive species generated by the catalytic activation of chlorine. It should be noted that the iron doses used in this study were much lower than those used in the Fenton-like reaction.

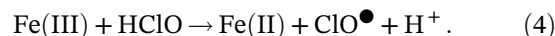
### 3.2 | Proposed mechanism for Fe(III)/chlorine system

We have recently demonstrated that the Fe(II)/chlorine process yields huge enhancements in the degradation of several synthetic dyes, as compared with chlorination alone.<sup>11</sup> It was confirmed through radicals probing technique that some reactive species such as  $\bullet\text{OH}$  and other CRS ( $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{ClO}\bullet$ , and  $\text{Cl}_2\bullet^-$ ) may be formed via direct catalytic action of iron(II) on chlorine.<sup>11</sup> A reaction mechanism consisting on 19 reactions involving initiation, propagation, and termination steps has been



**FIGURE 2** Removal efficiency at 30 s for several dyes under chlorine alone and Fe(III)/chlorine process (conditions:  $C_0 = 16.32 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{chlorine}]_0 = 250 \mu\text{M}$ , pH 4, temperature:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ )

proposed for the system Fe(II)/chlorine.<sup>11</sup> To explain the obtained results for the case of Fe(III)/chlorine system, the earlier mechanism has been partially modified by including the initial reactions required for the generation of Fe(II), like in the Fenton-like process.<sup>6,8</sup> The first step consists on the reduction of Fe(III) into Fe(II) by chlorine as in Equation 4. Then, the process described previously (Meghlaoui et al.<sup>11</sup>) will be triggered. The overall reaction scheme is shown in Table 1.



Equation 4 has been proposed by complete analogous to the Fenton-like reaction (Equation 2) in which Fe(III) was firstly reduced into Fe(II) by  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Thermodynamically, both  $\text{H}_2\text{O}_2$  and HClO are strong oxidants of comparable oxidation potentials (1.77 V for  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 1.49 for HClO).<sup>16</sup> The Fenton-like reaction has been completely accepted with the chemistry community even through  $\text{H}_2\text{O}_2$  and Fe(III) exists also at higher oxidation state exactly like our case (HClO and Fe(III)). In the Fenton-like system, Equation 2 acts only as precursor of Fenton system (Fe(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Correspondingly, Equation 4 proposed for the system Fe(III)/HClO may also act as precursor of the system Fe(II)/chlorine, which has proven their high efficiency in degrading organic pollutants via radical pathway involving  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{ClO}\bullet$ , and  $\text{Cl}_2\bullet^-$  radicals.<sup>11</sup>

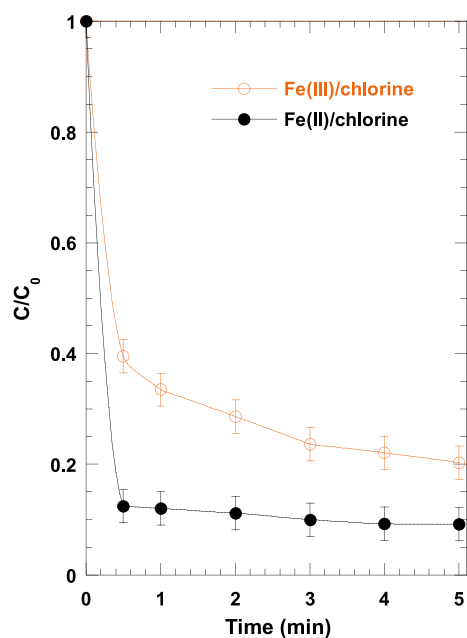
According to the proposed mechanism, the efficiency of Fe(III)/chlorine process should be lower than that of Fe(II)/chlorine as a part of chlorine will initially be used to generate Fe(II), which is one of the precursor of the Fe(II)/chlorine system. This speculation was tested by conducting RG12 degradation experiment by Fe(II)/chlorine in the same conditions as that of Fe(III)/chlorine process (Figure 3). From Figure 3, it is seen that 87% of RG12 was removed by Fe(II)/chlorine at the first 30 s, instead 60% for the case of Fe(III)/chlorine. The loss in the removal efficiency by Fe(III)/process ( $\sim 27\%$ ) can be associated to the contribution of reaction 4 in the overall consumption of chlorine to yield Fe(II).

### 3.3 | Probing of reactive species

Efforts were made to identify the involvement and contribution of different reactive species derived from the Fe(III)/chlorine reaction in the oxidation of RG12. According to the mechanism shown in Table 1, several radical species, that is, principally  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{ClO}\bullet$ , and  $\text{Cl}_2\bullet^-$  may be created in the Fe(III)/chlorine system. These species are the most expected oxidants as they have

**TABLE 1** Reaction mechanism for Fe(III)/chlorine system (Meghlaoui et al.,<sup>11</sup> except reaction 1)

$n^\circ$	Reaction	Rate constants ( $M^{-1} s^{-1}$ )
1	$Fe(III) + HClO \rightarrow Fe(II) + ClO^\bullet + H^+$	-
2	$Fe(II) + HClO \rightarrow Fe(III) + \bullet OH + Cl^-$	$\sim 10^4$
3	$Fe(II) + HClO \rightarrow Fe(III) + Cl^\bullet + OH^-$	$\sim 10^4$
4	$\bullet OH + HClO \rightarrow ClO^\bullet + H_2O$	$2 \times 10^9$
5	$Cl^\bullet + HClO \rightarrow ClO^\bullet + H^+ + Cl^-$	$3 \times 10^9$
6	$Cl^\bullet + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2^{\bullet -}$	$k_7 = (0.65-2.1) \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ , $k_{-7} = 6 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$
7	$Cl^\bullet + H_2O \rightarrow HClO^{\bullet -} + H^+$	$2.5 \times 10^5$
8	$HClO^{\bullet -} \rightleftharpoons \bullet OH + Cl^-$	$k_8 = 6.1 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ , $k_{-8} = 4.3 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$
9	$HClO^{\bullet -} + H^+ \rightarrow Cl^\bullet + H_2O$	$2.1 \times 10^{10}$
10	$HClO^{\bullet -} + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\bullet -} + OH^-$	$1 \times 10^5$
11	$Cl_2^{\bullet -} + H_2O \rightarrow Cl^- + HClO^{\bullet -} + H^+$	$1 \times 10^5$
12	$Cl_2^{\bullet -} + \bullet OH \rightarrow Cl^- + HClO^{\bullet -}$	$1 \times 10^5$
13	$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3.2 \times 10^8$
14	$Fe^{2+} + Cl_2^{\bullet -} \rightarrow Cl^- + FeCl^{2+}$	$1.4 \times 10^7$
15	$Cl_2^{\bullet -} + Cl_2^{\bullet -} \rightarrow Cl_2 + 2 Cl^-$	$6.3 \times 10^8$
16	$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$	$5.5 \times 10^9$
17	$Cl_2^{\bullet -} + \bullet OH \rightarrow HClO + Cl^-$	$1 \times 10^9$
18	$Cl_2^{\bullet -} + Cl^\bullet \rightarrow Cl_2 + Cl^-$	$2.1 \times 10^9$
19	$Cl^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow Cl_2$	$8.8 \times 10^7$
20	$ClO^\bullet + ClO^\bullet \rightarrow Cl_2O_2$	$7.5 \times 10^9$
21	$ClO^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow HCl + HClO_3$	-



**FIGURE 3** Comparison of the effect of Fe(III)/chlorine and Fe(II)/chlorine treatments on the removal kinetics of RG12—conditions:  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu$ M),  $[Fe(III)]_0 = [Fe(II)]_0 = 50$   $\mu$ M,  $[chlorine]_0 = 250$   $\mu$ M, pH 4, temperature:  $20 \pm 1^\circ C$

higher redox potentials (2.43 V for  $Cl^\bullet$ , 2.13 V for  $Cl_2^{\bullet -}$ , and 1.5–1.8 V for  $ClO^\bullet$ ) and are mostly implicated in the photoactivated chlorine process.<sup>17,18</sup> Additionally, these radicals react with organic matters practically with the same mechanisms (H-atom abstraction, electron transfer, or addition to unsaturated bands).<sup>18</sup> The second-order rate constants for reactions involving these radicals varies in the order  $\sim 10^8$ – $10^{10} M^{-1} s^{-1}$  for  $\bullet OH$  and  $Cl^\bullet$ ,  $\sim 10^7$ – $10^9 M^{-1} s^{-1}$  for  $ClO^\bullet$ , and  $10^2$ – $10^6 M^{-1} s^{-1}$  for  $Cl_2^{\bullet -}$ .<sup>17,18</sup>

The contribution of the above radicals as well as direct chlorination in the degradation of RG12 by the Fe(III)/chlorine was evaluated using the following scavengers: NB, BA, TBA, Ph,  $NaN_3$ , and ascorbic acid (AsCA). Table 2 shows the reactivity of NB, BA, Ph,  $N_3^-$ , and TBA with  $\bullet OH$ ,  $Cl^\bullet$ ,  $ClO^\bullet$ , and  $Cl_2^{\bullet -}$ . Traditionally, AsCA as a classical reducing agent was mostly used as a common scavenger for both free radicals and chlorine.<sup>25–27</sup> It has been used to confirm the contribution of both free radicals and chlorine in the degradation process.  $N_3^-$  and Ph can rapidly scavenge all radicals. Therefore, they were used for approximating the contribution of direct chlorination in the Fe(III)/chlorine oxidative process. NB only reacts with  $\bullet OH$  and it is

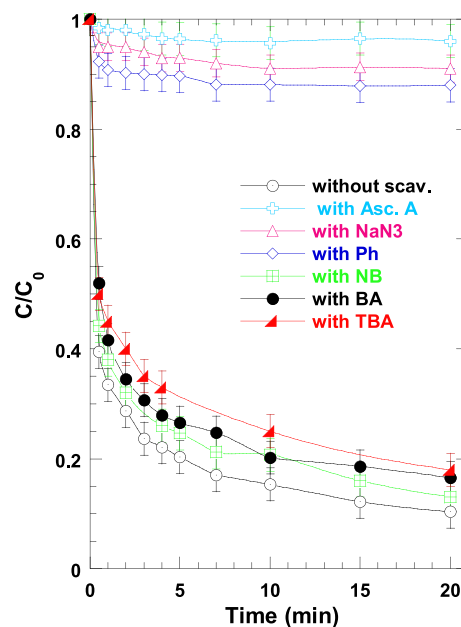
**TABLE 2** Reaction rates of scavengers with free radicals in Fe(III)/chlorine system

Scavenger	Rate constants $k$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )			
	$\bullet OH$	$Cl\bullet$	$Cl_2\bullet^-$	$ClO\bullet$
Nitrobenzene (NB)	$3.9 \times 10^{9a}$	Neg. <sup>a</sup>	Neg. <sup>a</sup>	Neg. <sup>b</sup>
Benzoic acid (BA)	$1.8 \times 10^{9a}$	$1.8 \times 10^{10a}$	$(0.2-1.8) \times 10^{6a,b}$	$< 3 \times 10^{6c}$
Azide ions ( $N_3^-$ )	$1.4 \times 10^{10d}$	$5.2 \times 10^{9e}$	$(0.5-1.2) \times 10^{9d,f}$	$2.5 \times 10^{8c}$
<i>t</i> -butanol	$6 \times 10^{8d}$	$3 \times 10^{8d}$	0–700 <sup>g</sup>	$1.3 \times 10^{7d}$
Phenol	$6 \times 10^{8h}$	$(0.8-2.5) \times 10^9$	$(2.5-5) \times 10^{8b}$	NA <sup>i</sup>

<sup>a</sup>Remucal and Manley.<sup>17</sup><sup>b</sup>Laat and Stefan.<sup>18</sup><sup>c</sup>Alfassi et al.<sup>19</sup><sup>d</sup>Wu et al.<sup>20</sup><sup>e</sup>Buxton et al.<sup>21</sup><sup>f</sup>Neta et al.<sup>22</sup><sup>g</sup>Buxton et al.<sup>23</sup><sup>h</sup>Buxton et al.<sup>24</sup><sup>i</sup>Not available, but phenol mostly reacts with all radicals with high rate constant.<sup>22</sup>

resistant to CRS and chlorine.<sup>20</sup> Hence, NB was used as radical selective probe to differentiate the role of  $\bullet OH$  and CRS + chlorine. BA can scavenge  $\bullet OH$  and  $Cl\bullet$ , but its scavenging effect on  $ClO\bullet$ ,  $Cl_2\bullet^-$ , and chlorine is negligible. It has been then used to determine indirectly the contribution of  $Cl\bullet$ . TBA can scavenge  $\bullet OH$ ,  $Cl\bullet$ , and  $ClO\bullet$  and its scavenging effect on  $Cl_2\bullet^-$  is negligible. TBA was used for appreciating the plausible role of  $Cl_2\bullet^-$ .

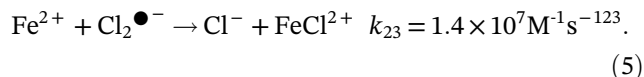
The effect of all above scavengers on the removal kinetics of RG12 is shown in Figure 4. The used initial concentrations of NB, BA, Ph, AscA, and  $NaN_3$  were 10 mM, but that of TBA was 100 mM. These high concentrations were selected to ensure that radical scavengers are in excess in the solution. It is clearly observed from Figure 4 that AscA suppressed 98% of the dye removal, indicating that both reactive radicals and molecular chlorine were involved in the degradation process. Azide ions and Ph diminished the removal efficient by  $\sim 95\%$  and 98%, respectively, meaning that direct chlorination of RG12 contributed only  $\sim 5\%$  to 8% to the degradation efficiency of the dye upon Fe(III)/chlorine treatment. The addition of NB as a selective quencher of  $\bullet OH$  reduced the RG12 removal from 60% to 55%. Thus,  $\bullet OH$  contributes by only  $\sim 5\%$  in the overall removal rate of RG12 by Fe(III)/chlorine process. Besides, BA, which quenches both  $\bullet OH$  and  $Cl\bullet$ , resulted in only 12% reduction in the dye removal, indicating that  $Cl\bullet$  contributes by about 7% (because  $\bullet OH$  sole contributed by 5%). Therefore,  $Cl_2\bullet^- + ClO\bullet$  may contribute by the major part ( $\sim 80\%$ ) in the overall effect of Fe(III)/chlorine system. However, given that TBA, which could quench all radicals except  $Cl_2\bullet^-$ , shows a similar influence as that of BA ( $\sim 10\%$  reduction, as compared with the nonquenched system), it



**FIGURE 4** Influence of specific radical scavengers on the degradation kinetics of reactive green 12 (RG12) by Fe(III)/HClO process—conditions:  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu M$ ),  $[chlorine]_0 = 250$   $\mu M$ ,  $[Fe(III)]_0 = 50$   $\mu M$ , pH 4, temperature =  $20 \pm 2^\circ C$

could be concluded that  $ClO\bullet$  has an insignificant role, whereas  $Cl_2\bullet^-$  could be the dominant reactive species in the degradation of the dye by the system Fe(III)/chlorine. This conclusion is quantitatively in agreement with that obtained for the system Fe(II)/chlorine.<sup>11</sup>

Based on this analysis, the detrimental effect of high Fe(III) dosage (Figure 1) may only be due to the quench of  $Cl_2\bullet^-$  radical by the excess of iron as given in the following reaction:



### 3.4 | Effect of chlorine dosage

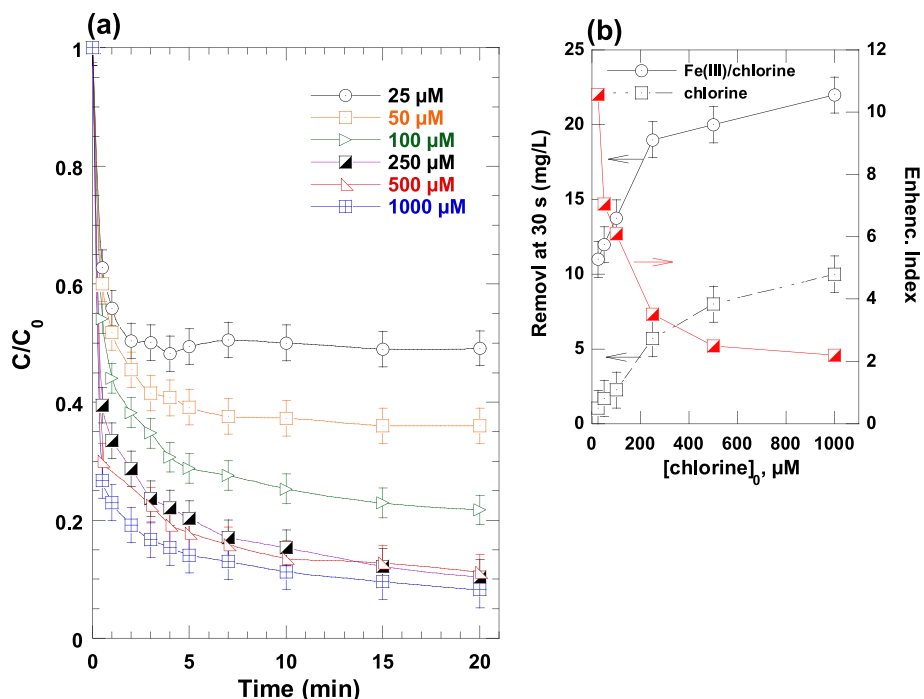
Different amounts of chlorine were used to investigate the effect of chlorine dosage on RG12 oxidation at pH 4 and  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ . The results presented in Figure 5a indicate that RG12 oxidation increases with an increase in chlorine concentration up to 1,000  $\mu\text{M}$ . Eliminations of 37%, 45%, 60%, and 73% were recorded after 30 s for 25, 100, 250, and 1,000  $\mu\text{M}$  of chlorine, respectively. As shown in Table 1, the concentration of free radical might have increased with an increase in chlorine concentration, which improved the degradation rate of the dye. However, the generated radicals can be scavenged by chlorine itself when it is used at much higher concentration.<sup>11</sup> This case was not observed in this study, probably because the highest chlorine dose used herein (1,000  $\mu\text{M}$ ) did not reach the critical level to slow down the degradation process. Candeias et al.<sup>14</sup> have studied the reaction between ferrocyanide, as source of Fe(II), and chlorine at pH 7. They found that the rate of ferrocyanide decomposition increased linearly with increasing chlorine dosage up to 1,000  $\mu\text{M}$ . Similarly, no detrimental effect of high chlorine dose was observed by Kong et al.,<sup>28</sup> Fang et al.,<sup>29</sup> and Qin et al.<sup>30</sup> who investigated the degradation of several organic contaminants by UV/chlorine process.

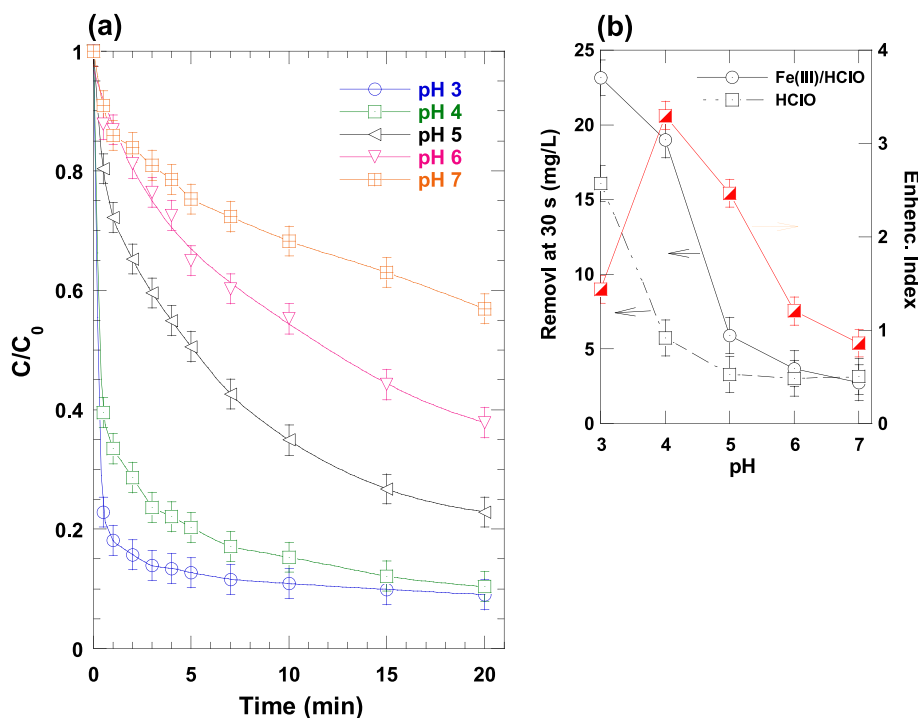
Importantly, the beneficial effect of Fe(III)/chlorine, as compared with chlorination alone, increased with an increase in  $[\text{chlorine}]_0$  in the range 25–250  $\mu\text{M}$ , as can be seen in Figure 5b. After 30 s of reaction, chlorine alone at 25  $\mu\text{M}$  eliminated 1 mg/L of RG12, but in the presence of iron, the removal increased to 11 mg/L. At 250  $\mu\text{M}$ , the combined process removed 19 mg/L of RG12 against 5.7 mg/L for chlorination alone. However, the EI showed the best value, 10.57, at 25  $\mu\text{M}$  of chlorine and then decreased to 6 at 100  $\mu\text{M}$ , 3.5 at 250  $\mu\text{M}$ , and 2.2 at 1,000  $\mu\text{M}$ .

### 3.5 | Effect of pH

In iron-based treatment techniques of wastewater, the pH is probably one of the most important and crucial parameters that should always be taken into consideration. In our case, the process sensitivity to the initial solution pH was investigated at Fe(III) and chlorine dosages of 50 and 250  $\mu\text{M}$ , respectively. The concentration of RG12 was kept at 30 mg/L. The obtained results are presented in Figure 6a whereas Figure 6b shows the amount of dye removed after 30 s by chlorination and Fe(III)/chlorine process as well as the resulted EI. As can be seen, the solution pH affected strongly the RG12 degradation by Fe(III)/chlorine. The degradation rate decreased markedly with pH rise in the range 3–7. At pH 3, 77% of RG12 was removed after 30 s, and then the removal efficiency diminished to 60% at pH 4, 20% at pH 5, and ~10% at pH 6 and 7. Correspondingly, chlorine alone

**FIGURE 5** Effect of initial chlorine concentration on the removal kinetics of RG12 upon Fe(III)/chlorine system—conditions:  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  (16.32  $\mu\text{M}$ ),  $[\text{chlorine}]_0 = 25\text{--}1,000 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50 \mu\text{M}$ , pH 4, temperature =  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . The insert (Figure 5b) represents the removed amount (in mg/L) after 30 s upon chlorine and Fe(III)/chlorine treatments as well as the enhancement index vs. initial chlorine dosage





**FIGURE 6** Effect of initial solution pH on the removal kinetics of reactive green 12 (RG12) upon Fe(III)/chlorine system—conditions:  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu$ M),  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50$   $\mu$ M,  $[\text{chlorine}]_0 = 250$   $\mu$ M, pH 3–7, temperature:  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . The insert (b) represents the removed amount (in mg/L) after 30 s upon chlorine and Fe(III)/chlorine treatments as well as the enhancement index vs. initial solution pH

eliminated 53% of RG12 at pH 3, 19% at pH 4, and  $\sim 10\%$  for pH  $> 4$  (Figure 5b). The EI varies as 1.44 at pH 3, 3.3 at pH 4, 2.4 at pH 5, and practically  $\sim 1$  for pH  $> 5$ .

The solution pH affects both iron(III) and chlorine speciations. The pKa values of chlorine are  $\sim 1$  and 7.6.<sup>18</sup> Chlorine species are predominately distributed as  $\text{Cl}_2$  at pH  $< 3$ , hypochlorous acid (HClO) at  $4 < \text{pH} < 6.5$ , and hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) at pH  $\text{pH} \geq 8$ .<sup>18</sup> The chemical activity of chlorine species decreases in the order  $\text{Cl}_2 < \text{HClO} < \text{ClO}^-$ .<sup>31</sup> Additionally, the reactivity of HClO with organics is much higher at slightly acidic condition, that is, pH 4, than that at near neutral pHs (5 and 6).<sup>31</sup> On the other hand, the speciation diagram of Fe(III) indicated that  $\text{Fe}^{3+}$  ions is predominated for pH  $< 2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  predominated at pH 4 and  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  predominated at pH 4–6.<sup>8,32</sup> However, the Fe(III) precipitates as  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  at pH 6, and at pH 7, the fraction of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  is about 10%.<sup>8,32</sup> The best efficacy of the Fenton-like process ( $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) was observed at  $\sim \text{pH} 3$  when  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  is the predominant species. Sanz et al.<sup>32</sup> have reported that in Fenton-like system the  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  is responsible for the generation of hydroxyl radicals process and not the  $\text{Fe}^{3+}$  itself.

Based on these specification, the effect of pH on the degradation of RG12 by Fe(III)/chlorine process can be explained as follows: The higher degradation at pH 3 is due to a combination of direct chlorination and free radical reaction. It has been estimated that chlorination contributed in the Fe(II)/chlorine by 37% rather than  $< 10\%$  for pH  $> 3$ .<sup>11</sup> Additionally,  $\sim 2\%$  of  $\text{Cl}_2$  exists at pH 3. This species is much reactive than other chlorine

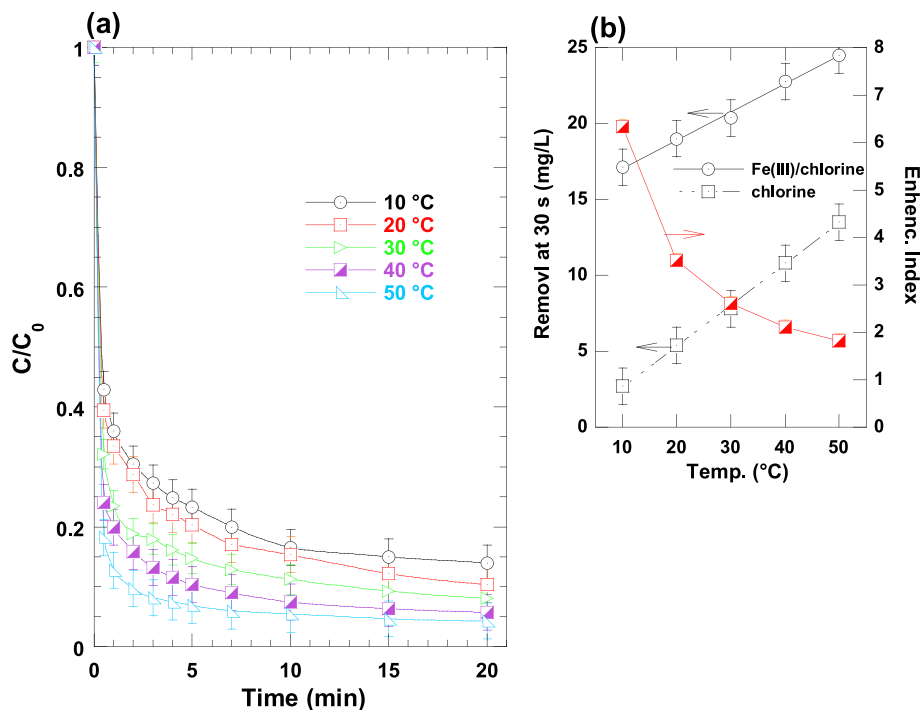
species and makes the reaction faster even at very low concentrations.<sup>31</sup> At pH 4, chlorine retained the form HClO, but Fe(III) exists as a mixture of  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (25%) and  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (75%). The degradation rate of dye decreased by 17% compared with that at pH 3, revealing that, as in Fenton-like system,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  is more reactive with HClO than  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ . Therefore, an increase in the fraction of  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  with an increase in pH to 5 and 6 is likely the reason of the continuous drop in RG12 removal efficacy at these pH levels. At pH 7, chlorine exists as a mixture of HClO (80%) and  $\text{ClO}^-$  (20%). Thus, in addition to the reasons of pH 5 and 6, 10% of iron is as  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , and all Fe(II) species is unreactive with  $\text{ClO}^-$ . Consequently, it is recommended that the Fe(III)/chlorine process should be applied at pH 4 to avoid (a) strong acidification (as at pH 3), (b) lower degradation performance (i.e., for pH  $> 4$ ), and (c) sludge formation during the treatment.

### 3.6 | Effect of liquid temperature

The effect of solution temperature on the efficiency of RG12 removal by chlorine and Fe(III)/chlorine process was investigated for 50  $\mu$ M of Fe(III) and 250  $\mu$ M of chlorine and the obtained results are summarized in Figure 7. These data clearly show that higher temperatures favor higher removal rate of the dye by the combined system. Eighty-one percent of RG12 was removed at  $50^\circ\text{C}$  against 67% at  $30^\circ\text{C}$  and 57% at  $10^\circ\text{C}$ . Additionally, the removed efficiency increased linearly



**FIGURE 7** Effect of liquid temperature on the removal kinetics of reactive green 12 (RG12) upon Fe(III)/chlorine system—conditions:  $V = 200$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu$ M),  $[\text{chlorine}]_0 = 250$   $\mu$ M,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50$   $\mu$ M, pH 4, temperature = 10°C–50°C. The insert represents the removed amount (in mg/L) after 30 s upon chlorine and Fe(III)/chlorine treatments as well as the enhancement index vs. liquid temperature



with temperature rise for both chlorination and Fe(III)/chlorine process, as indicated in Figure 7b. However, the ratio between the removal with Fe(III)/chlorine to that with chlorine alone decreased from 6.34 at 10°C to 3.3 at 20°C and then to 1.81 at 50°C. This is due to the fact that the slope of the removal rate of the dye with chlorination alone is greater than that obtained by Fe(III)/chlorine system, as showed the data of Figure 7b. Nevertheless, higher level of elimination was always obtained with Fe(III)/chlorine process.

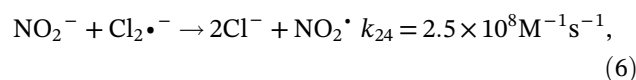
### 3.7 | Effect initial dye concentration

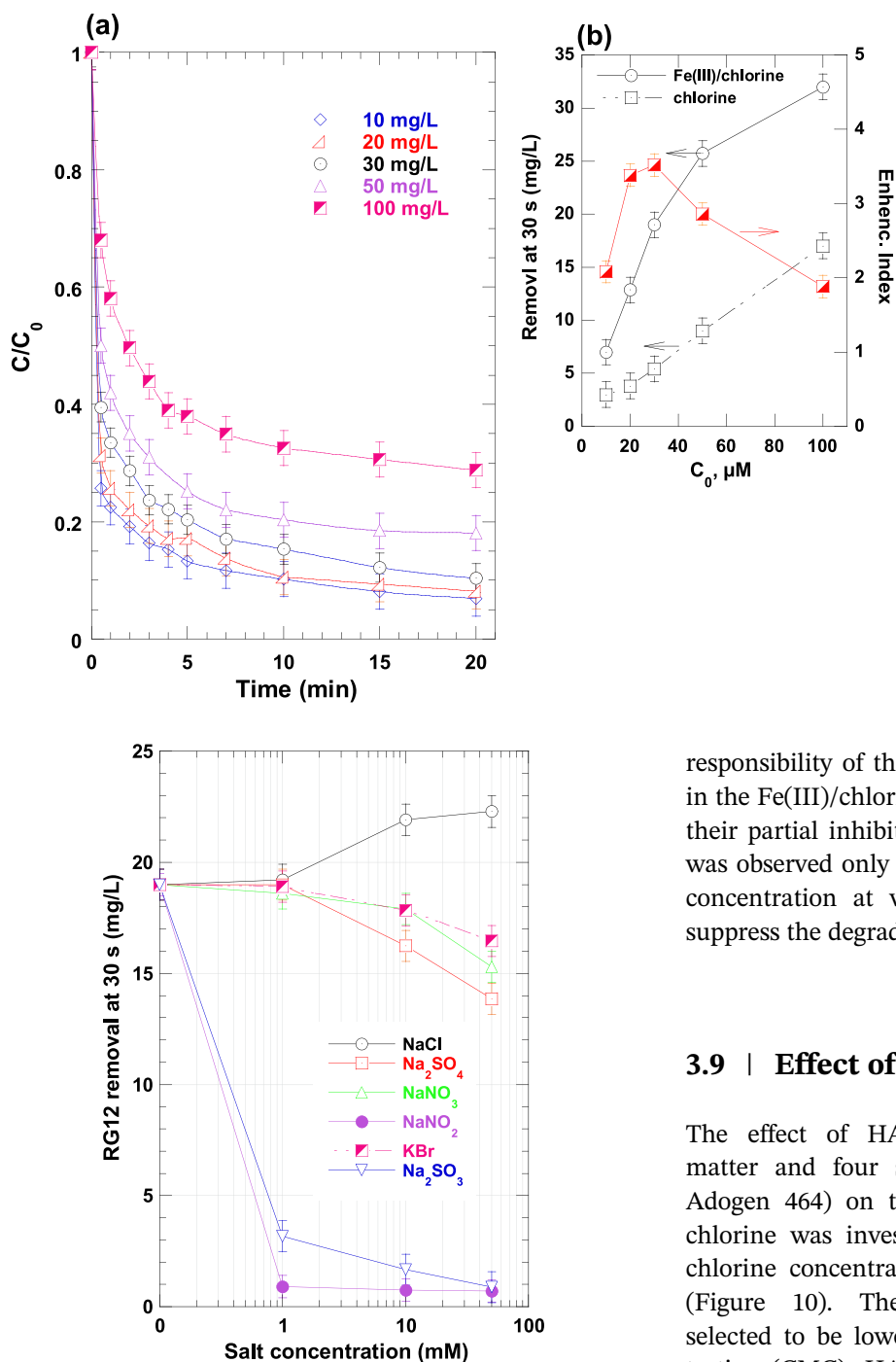
RG12 degradation study by chlorine and Fe(III)/chlorine was carried out at concentration range of 10–100 mg/L, keeping other parameters constant ( $[\text{Fe(III)}]_0 = 50$   $\mu$ M,  $[\text{chlorine}]_0 = 250$   $\mu$ M, and pH 4). It can be seen from Figure 8a that the initial concentration of the pollutant and the removal efficiency are inversely related. Removals of 68%, 63%, and 30% were reached for  $C_0 = 10$ , 30, and 100 mg/L, respectively. On the other hand, the removed amount at 30 s augmented significantly from 7 mg/L for  $C_0 = 10$  mg/L to 19 and 32 mg/L for, respectively,  $C_0 = 30$  and 100 mg/L (Figure 8b), indicating higher degradation rate at higher initial dye concentration. All these observations are exactly similar to those reported by Meghlaoui et al.<sup>11</sup> for the degradation of RG12 by Fe(II)/chlorine system. In general, at fixed dosage of Fe(III) and chlorine, the generation rate of free radicals

is constant. Increasing  $C_0$  in the reacting medium results in limiting the radical-radical recombination and overleaping the radicals-dye reaction. Thus, higher conversion rates would be associated to higher  $C_0$ .<sup>33</sup> It can also be observed from Figure 8b that the EI increased with an increase in  $C_0$  up to  $\sim 30$  mg/L and declined beyond this concentration. Therefore, the best useful effect of the Fe(III)/chlorine system was obtained at moderate concentration of pollutants.

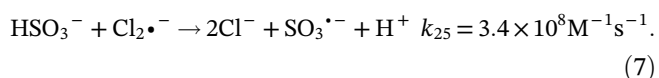
### 3.8 | Effect of mineral salts

As inorganic ions constitute a major part of the water matrix, the degradation of RG12 by Fe(III)/chlorine system was accomplished in selected aqueous electrolyte solutions. The effect of different salts (NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , KBr, and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) was studied at pH 4 by adding each salt at 1, 10, and 50 mM under constant dosages of iron (50  $\mu$ M) and chlorine (250  $\mu$ M) (Figure 9). As can be seen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{Br}^-$  have no influence at 1 mM, whereas nitrite drastically inhibited the degradation of the dye (RG12 removal was suppressed at 83% for sulfite and 95% for nitrite). In fact, among the above anions,  $\text{HSO}_3^-$  and  $\text{NO}_2^-$  have shown a strong reactivity toward  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  radical (Equations 6 and 7).<sup>22</sup>





**FIGURE 9** Salts effect on reactive green 12 (RG12) removal after 30 s of treatment with Fe(III)/chlorine—conditions:  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu$ M),  $[\text{HClO}]_0 = 250$   $\mu$ M,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50$   $\mu$ M,  $[\text{salts}]_0 = 0$ –50 mM, pH 4, temperature =  $20 \pm 2$  °C



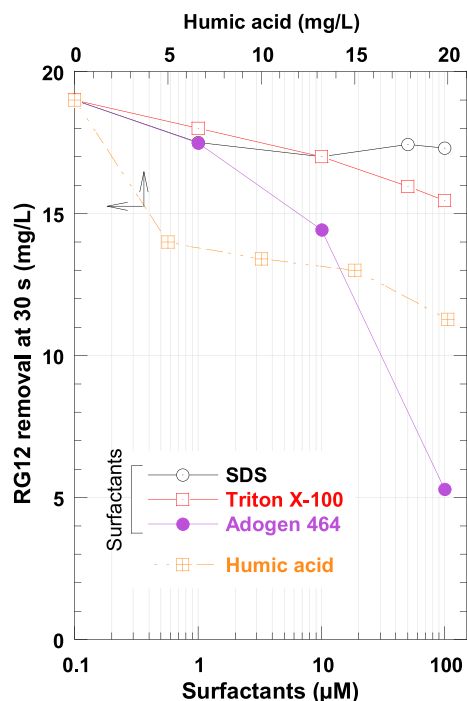
Above 1 mM, chloride enhanced the degradation of the dye mainly through increasing the concentration of  $\text{Cl}_2 \bullet^-$  (Equation 6). This is another confirmation of the

**FIGURE 8** Effect of initial reactive green 12 (RG12) concentration on the removal kinetics upon Fe(III)/chlorine system—conditions:  $V = 200$  mL,  $C_0 = 10$ –100 mg/L,  $[\text{chlorine}]_0 = 250$   $\mu$ M,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50$   $\mu$ M, pH 4, temperature =  $20 \pm 1$  °C. The insert represents the removed amount (in mg/L) after 30 s upon chlorine and Fe(III)/chlorine treatments as well as the enhancement index vs. initial RG12 concentration

responsibility of this radical in the degradation of RG12 in the Fe(III)/chlorine system. For  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{Br}^-$ , their partial inhibiting effects (i.e., 20% inhibition max.) was observed only at higher concentration (50 mM); the concentration at which sulfite and nitrite completely suppress the degradation of the dye.

### 3.9 | Effect of organic competitors

The effect of HA (5–20 mg/L) as natural organic matter and four surfactants (SDS, Triton X-100 and Adogen 464) on the degradation of RG12 by Fe(III)/chlorine was investigated at pH 4 by fixing iron and chlorine concentration at 50 and 250  $\mu$ M, respectively (Figure 10). The surfactants concentrations were selected to be lower than their critical micelle concentration (CMC). HA reduced the RG12 removal by 26% at 1 mg/L and 42% at 20 mg/L, showing a significant retarding in the degradation rate. On the other hand, non-ionic and anionic surfactants (Triton X-100 and SDS, respectively) did not show significant reduction in the degradation rate of the dye (at max. 15% reduction was recorded) whereas Adogen 464 (cationic surfactant) decreases significantly the treatment yield by 24% at 1  $\mu$ M and 72% at 100  $\mu$ M. It seems that the reactivity of  $\text{Cl}_2 \bullet^-$  is strongly affected by the charge of surfactants. In fact, this radical is very selective for olefins and aromatics containing hydroxyl or amino groups.<sup>20</sup>



**FIGURE 10** Impact of humic acid and surfactants on reactive green 12 (RG12) removal after 30 s of treatment with Fe(III)/chlorine—conditions:  $C_0 = 30$  mg/L (16.32  $\mu$ M),  $[\text{HClO}]_0 = 250$   $\mu$ M,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 50$   $\mu$ M,  $[\text{surf}]_0 = 1$ –100  $\mu$ M,  $[\text{HA}]_0 = 5$ –20 mg/L, pH 4, temperature =  $20 \pm 2^\circ\text{C}$

## 4 | CONCLUSION

The system Fe(III)/chlorine could produce reactive species capable of degrading textile dye at much higher rates than the chlorine alone. The principal advantages of this developed process are that is very easy to manipulate, not expensive, highly efficient in removing dyes and may be operated at pH relatively higher than that of Fenton-like system. The process is strongly sensitive to operational conditions. Optimum concentrations of chlorine and iron(III) have been obtained for the best performance of the process. Operating at higher temperature generated higher concentration of reactive species which accelerated markedly the degradation of pollutants. Analysis of the process efficacy in the presence of several mineral anions and organic additives indicated that some anions, that is, nitrite and sulfite, and surfactants, that is, adogen 464, drastically suppressed the chemical activity of the Fe(III)/chlorine process toward the degradation of pollutants. Beside, based on using some specific radical scavengers, the species involved in the degradation system were found to be mainly  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  radical. This radical is very selective and have longer lifetime than all other radicals formed in the system. Based on their properties,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  reacts efficiently with textile dyes inducing higher removal rates. However, further

analysis such as the identification of the degradation by-products is still necessary for the process viability. This task, together with the COD, TOC, and toxicity analysis, will be conducted in the future.

We would like to notice that the initial objective of the present study was not to deepen into the reaction mechanism between Fe(III) and HClO and process cost, but to show for the first time that the system Fe(III)/chlorine has a potential application in the degradation of persistent organic dyes in aqueous media. Nevertheless, the reaction mechanism merits further deepening studies that will be conducted together with the economic analysis of the process (including process-cost comparison with Fe(II)/chlorine and Fe(III)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in the near future.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding this work through research group no. RG-1441-501.

## ORCID

Slimane Merouani <https://orcid.org/0000-0001-8182-8341>

Oualid Hamdaoui <https://orcid.org/0000-0002-5135-0524>

Abdulaziz Alghyamah <https://orcid.org/0000-0001-9600-8506>

Mohammed Bouhelassa <https://orcid.org/0000-0002-8814-7247>

Muthupandian Ashokkumar <https://orcid.org/0000-0002-8442-1499>

## REFERENCES

- Bazrafshan E, Mostafapour FK, Hosseini AR, Raksh Khorshid A, Mahvi AH. Decolorisation of reactive red 120 dye by using single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions. *J Chem*. 2013;1:8.
- Bazrafshan E, Alipour MR, Mahvi AH. Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. *Desalin Water Treat*. 2016;57(20):9203-9215.
- Mirzadeh SS, Khezri SM, Rezaei S, Forootanfar H, Mahvi AH, Faramarzi MA. Decolorization of two synthetic dyes using the purified laccase of *Paraconiothyrium variabile* immobilized on porous silica beads. *J Environ Health Sci Eng*. 2014;12(1):1-9.
- Dalvand A, Nabizadeh R, Reza Ganjali M, Khoobi M, Nazmara S, Hossein MA. Modeling of reactive blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles: optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies. *J Magnet Magnet Mater*. 2016; 404:179-189.
- Stefan MI. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*. London, UK: IWA Publishing; 2017.

6. Sillanpaa M, Ncibi MC, Matilainen A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: a comprehensive review. *J Environ Manage*. 2018;208:56-76.
7. FdilF., Aaron J. J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M. A. Dégradation photochimique d'herbicides chlorophenoxyalcan-oïques en milieux aqueux. *Revue des sciences de l'eau*. 2003;16(1):123-142. <https://doi.org/10.7202/705501ar>.
8. Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2006;36(1):1-84.
9. Vasquez-Medrano R, Garcia DP, Vedrenne M. Ferrioxalate-mediated processes. In: Ameta SC, Ameta R, eds. *Advanced oxidation processes for waste water treatment—emerging green chemical technology*. London, UK: Academic press; 2018: 89-113.
10. Brillas E, Sirés I, Oturan MA. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev*. 2009;109(12):6570-6631.
11. Meghlaoui FZ, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M, Ashokkumar U. Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: radical mechanisms, chlorine dioxide radical anion ( $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ )-mediated transformation pathways and impact of environment matrices. *Sep Purif Technol*. 2019;227:115685.
12. Behin J, Akbari A, Mahmoudi M, Khajeh M. Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale. *Water Res*. 2017;121:120-128.
13. Kałuzna-Czaplińska J, Gutowska A, Józwiak WK. The chemical degradation of C.I. acid Brown 349 in aqueous solution using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its implications for biodegradation. *Dyes Pigm*. 2010;87(1): 62-68.
14. Candeias LP, Stratford MRL, Wardman P. Formation of hydroxyl radicals on reaction of hypochlorous acid with ferrocyanide, a model IRON (II) complex. *Free Radic Res*. 1994; 20(4):241-249.
15. Folkes LK, Candeias LP, Wardman P. Kinetics and mechanisms of hypochlorous acid reactions. *Arch Biochem Biophys*. 1995;323(1):120-126.
16. Tarr MA. In: Tarr MA, ed. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants*. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.; 2003.
17. Remucal CK, Manley D. Emerging investigators series: the efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environ Sci Water Res Technol*. 2016;2(4):565-579.
18. de Laat J, Stefan M. UV/chlorine process. In: Stefan MI, ed. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*. London, UK: IWA Publishing; 2017:383-428.
19. Alfassi ZB, Huie RE, Mosseri S, Neta P. Kinetics of one-electron oxidation by the ClO radical. *Intc J Radiat Appl Instrument Part*. 1988;32(1):85-88.
20. Wu Z, Guo K, Fang J, et al. Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process. *Water Res*. 2017;126:351-360.
21. Buxton GV, Bydder M, Salmon GA, Williams JE. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution. Part III. The reactions of  $\text{Cl}^\bullet$  with solutes. *Phys Chem Chem Phys*. 2000;2(2):237-245.
22. Neta P, Huie RE, Ross AB. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data Monogr*. 1988;17(3):1027-1284.
23. Buxton GV, Bydder M, Arthur SG. Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution part 1. The equilibrium  $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{\bullet-}$ . *J Chem Soc Faraday Trans*. 1998;94(5):653-657.
24. Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\text{O}^-$ ) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data Monogr*. 1988;17(2):515-886.
25. Xue W, Lin Z, Chen H, Lu C, Lin JM. Enhancement of ultraweak chemiluminescence from reaction of hydrogen peroxide and bisulfite by water-soluble carbon nanodots. *J Phys Chem C*. 2011;115(44):21707-21714.
26. Chen H, Lin L, Lin Z, Guo G, Lin JM. Chemiluminescence arising from the decomposition of peroxymonocarbonate and enhanced by CdTe quantum dots. *J Phys Chem A*. 2010; 114(37):10049-10058.
27. Prutz WA. Hypochlorous acid interactions with thiols, nucleotides, DNA, and other biological substrates. *Arch Biochem Biophys*. 1996;332(1):110-120.
28. Kong X, Li X, Wu Z, et al. Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: radical mechanisms, chlorine oxide radical ( $\text{ClO}^\bullet$ )-mediated transformation pathways and toxicity changes. *Water Res*. 2018;137:242-250.
29. Fang J, Fu Y, Shang C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environ Sci Tech*. 2014;48(3):1859-1868.
30. Qin L, Lin YL, Xu B, et al. Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes. *Water Res*. 2014;65:271-281.
31. Deborde M, von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Res*. 2008; 42(1-2):13-51.
32. Sanz J, Lombraña JI, De Luis AM, Ortueta M, Varona F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environ Chem Lett*. 2003;1(1):45-50.
33. Bendjama H, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M. Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: case of chlorazol black. *Mar Pollut Bull*. 2018;126(September):557-564.

**How to cite this article:** Meghlaoui FZ, Merouani S, Hamdaoui O, Alghyamah A, Bouhelassa M, Ashokkumar M. Fe(III)-catalyzed degradation of persistent textile dyes by chlorine at slightly acidic conditions: the crucial role of  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  radical in the degradation process and impacts of mineral and organic competitors. *Asia-Pac J Chem Eng*. 2020;e2553. <https://doi.org/10.1002/apj.2553>



Nom et Prénom: Fatima Zohra MEGHLAOU

Titre: Mise en œuvre d'un procédé AOP émergent type Fenton, Chlore/ $Fe^{2+}$  et Chlore/ $Fe^{3+}$ : Application à la dégradation de colorants en phase aqueuse  
Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en science en Génie des procédés option: Génie d'environnement

## RESUME

La grande stabilité et la résistance à la biodégradation des colorants synthétiques, rend leur élimination dans les des eaux de rejet issus des industries textiles, très difficile.

Dans ce travail deux systèmes POA émergent et innovants  $Fe(II)$ /chlore et  $Fe(III)$ /chlore similaire au procédé Fenton ont été testé pour l'élimination de quatre colorants synthétiques : le Basic fuschin (BF), Le Toluidine blue (TB), le Chlorazol black (CB) et le C.I. reactive green 12 (RG12). Une grande partie a été ensuite consacrée à une étude paramétrique détaillée au dernier colorant (RG12).

Comparativement à une chloration seule et au bout de 30 s de traitement ; Une solution à 16,32  $\mu M$  de chaque colorant, contenant 250  $\mu M$  de chlore accélère l'élimination de 60% avec 25  $\mu M$  de  $Fe(II)$  et un  $pH= 5$  pour  $Fe(II)$ /chlore et de 40% avec 50  $\mu M$  de  $Fe(III)$  et un  $pH= 4$  pour  $Fe(III)$ /chlore. Ainsi dans les deux systèmes l'ajout de  $Fe(II)$  ou  $Fe(III)$  apporte une synergie appréciable.

L'utilisation de piègeurs de radicaux à savoir le nitrobenzène, l'acide benzoïque, le t-butanol et l'azoture de sodium a révélé que  $Cl_2^{\bullet}$  joue un rôle dominant majeur dans le processus d'oxydation impliquant les deux systèmes, d'autres radicaux réactifs tels que  $\bullet OH$ ,  $Cl^{\bullet}$  et  $ClO^{\bullet}$  ont été mis en évidence et impliqués dans le processus avec une activité plus faible.

Pour le système  $Fe(II)$ /chlore, des taux de dégradation supérieurs de 80% ont été obtenus à  $pH 5$  et 6, bien que des degrés de dégradation très élevés aient été également obtenus à  $pH 3$  et 4. A  $pH 5$  et 6, les radicaux hydroxyles ont contribué pour environ 11-22% dans le processus global d'élimination, alors qu'une contribution négligeable a été remarquée à  $pH 3$ .

Pour le système  $Fe(III)$ /chlore, la meilleure activité des radicaux libres a été obtenue à  $pH 4$ . Toutefois, le processus a également bien fonctionné aux  $pH 3- 5$  et 6.

Pour les deux systèmes, L'efficacité de l'élimination augmente avec les doses de chlore et de fer jusqu'à un certain niveau optimal, au-delà duquel un effet inhibiteur a été observé.

Les ions sulfate et bromure ainsi que l'agent tensioactif cationique Adogen 464 ont eu un effet inhibiteur sur les rendements du procédé.

Les composants organiques tels que les acides humiques et les tensioactifs (en dehors d'Adogen 464) n'ont pas affecté l'efficacité des procédés. Dans des matrices réelles, l'efficacité a été affectée différemment avec une importance relative. Une réduction de seulement 2% a été observée dans une eau minérale naturelle, 13% dans l'eau de mer et ~20% dans une eau de rivière pour le système  $Fe(II)$ /chlore.

Au vu de ces résultats encourageants, il est pertinent de s'intéresser à ces deux systèmes POA type Fenton émergents, vu leur facilité à mettre en œuvre avec des réactifs simple, disponibles et pas couteux (sels de fer et eau de javel), à des  $pH$  proches de la neutralité, contrairement au procédé Fenton qui est performant à  $pH 3$ .

**Mots-clés :** Colorants synthétiques ; Procédé  $Fe(II)$ /chlore ; Procédé  $Fe(III)$ /chlore; Radical  $Cl_2^{\bullet}$ ; Matrices réelle; Dégradation ; POA.

Directeur de thèse: Mohammed BOUHELASSA, Université Salah Boubnider Constantine 3

Année Universitaire : 2021/2022