



Université de Constantine 3 Salah Boubnider
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie Chimique

**APPLICATIONS DE NOUVEAUX PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉES
POUR LA DÉGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES MODÈLES EN
SOLUTIONS AQUEUSES**

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Par
Aouattef BELGHIT

Année Universitaire
2022-2023



Université de Constantine 3 Salah Boubnider
Faculté de Génie des Procédés
Département Génie Chimique

N° de série :

N° d'ordre :

**APPLICATIONS DE NOUVEAUX PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉES
POUR LA DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES MODÈLES EN
SOLUTIONS AQUEUSES**

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Par

Aouattef BELGHIT

Devant le Jury Composé de :

Mustapha CHIKHI	Président	Professeur	Université Constantine 3
Slimane MEROUANI	Directeur	Professeur	Université Constantine 3
Salim BEKKOUCHE	Examineur	MCA	Université Constantine 3
Chawki DJELLOUL	Examineur	Professeur	USTHB - Alger
Abdenmour ZERTAL	Examineur	Professeur	Université Constantine 1
Hamza FERKOUS	Examineur	MCA	Université de Annaba
Mohammed BOUHELASSA	Invité	Professeur	Université Constantine 3
Mohamed Habib BELMAHI	Invité	MCA	Université Constantine 3

Année Universitaire
2022-2023

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) du Département de Génie des Procédés de l'Université Saleh Boubnider-Constantine 3.

Louange à Dieu, Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et qui m'a donné la santé et m'a permis de réaliser ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur MEROUANI Slimane, professeur à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider et directeur de cette thèse, pour son encadrement scientifique, son soutien et disponibilité. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a accordée au cours de la réalisation de ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur HAMDAOUI Oualid, Professeur à l'Université de Saudi , Monsieur BOUHELASSA Mohamed, Professeur à l'Université de Constantine 3, Madame OUTILI Nawel, professeur à l'Université de Constantine 3, Madame NEMDILI Leila ,MCA à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, Madame Bellir Karima MCA à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, CHIKHI Fouzia ,MCA à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, Merad Yazid , administrateur à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider ; pour leurs encouragements et leurs orientations.

Je suis très heureuse et honorée que Monsieur CHIKHI Mustapha, Professeur à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, Monsieur, Professeur DJELLOUL Chawki à L'USTHB de Alger, Monsieur ZERTZL Abdenour, Professeur à l'Université de Constantine 1 Monsieur FERKOUS Hamza Maître de conférences à l'Université de Annaba, Monsieur BEKKOUCHE Salim, Maître de conférences à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, aient accepté de juger ces travaux de recherche. Je les remercie sincèrement de l'intérêt qu'ils y ont porté.

DEDICACE

Je tien à remercier en premier lieu Notre dieu « Allah », A ce titre, je souhaite dédier ce travail à :

- ❖ Mes chers parents aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance.
- ❖ Ma chère sœur Marwa pour son encouragement permanent, et son soutien moral.
- ❖ Mes chers frères Haithem et Habib, pour leurs aides, leurs sympathies et leurs encouragements.
- ❖ Ma chère grand-mère et ma chère tante et tout ma famille c'est mes tantes et oncle.
- ❖ Mon cher, cher défunt oncle 3azzedine
- ❖ Mes chères amies et collègues en particulier Benredjem Bouthaina , kerras Halima, Ghorab Wahida, Zekour Bouthayna, Nemdili Leilla Chadi Nor elhouda, Benjama Hafida, Kolei Rayan, Hamida Mesouda pour leur amitié et leur soutien dans les bons et difficiles moments passés ensemble.
- ❖ Et tous les amis de la classe doctorale et de l'étude.

Tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURESvi
LISTE DES TABLEAUXxi
LISTE DES ABREVIATIONSxiv
RESUMExv

INTRODUCTION GENERALE..... 1
Références 4

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction 8
1.1. Pollution des eaux 8
 1.1.1. Définition 8
 1.1.2. Types de pollution d'eau 9
 1.1.2a. Pollution chimique 9
 1.1.2b. Pollution organique 9
 1.1.3 Sources des eaux usées 9
 1.1.3a. Les eaux usées domestiques 9
 1.1.3b. Les eaux usées industrielles 9
 1.1.3c. Les eaux usées agricoles 10
 1.1.3d. Les eaux usées pluviales 10
 1.1.4. Impact de la pollution 10
1.2. Les colorants 10
 1.2.1. Définition 10
 1.2.2. Domaines d'application des colorants 11
 1.2.3. Classification 11
 1.2.4. Toxicité des colorants azotiques 13
1.3. Méthodes de traitement des colorants 14
 1.4. Procédés d'oxydation avancés (POA)..... 14
 1.4.1. Définition et principes de base 15
 1.4.3. Réactivité des radicaux hydroxyles 15
 1.4.4. Classification des procédés d'oxydation avancés..... 16

1.5. Quelques procédés d'oxydation avancée (POA).....	16
1.5.1. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	16
1.5.2. Procédé d'ozonation	18
1.5.3. Sonochimie	18
Conclusion.....	18
Références	20

CHAPITRE II ; TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction	23
2.1. Réactifs.....	23
2.1.1. Colorant modèles C.I. Réactive green 12 et Toluidine bleu	23
2.1.2. Autres réactifs	25
2.1.3. Matrices	26
2.2. Appareillages et méthodologie de travail.....	27
2.2.1. Montage expérimental.....	27
2.2.2. Analyse.....	28
2.2.3. Méthodologie	29
Références.....	32

CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA DEGRADATION DU REACTIVE GREEN 12 PAR LE PROCEDE UV/CHLORE

Introduction	33
3.1. Résultats et discussion.....	36
3.1.1. Synergie entre l'irradiation UV et le chlore pour la dégradation de RG12.....	36
3.1.2. Dépendance de l'effet synergique de la dose de chlore	38
3.1.3. Dépendance de l'effet synergique au pH de la solution.....	40
3.1.4. Dépendance de l'effet synergique à la concentration initiale de RG12	43
3.1.5. Dépendance de l'effet synergique à la température	45
3.1.6. Rôles des radicaux	47
Conclusion.....	49
Références	51

CHAPITRE IV : EFFETS DES ADDITIFS INORGANIQUES ET ORGANIQUES ET DES MATRICES NATURELLES SUR LA DEGRADATION DU REACTIVE GREEN 12 PAR LE PROCEDURE UV/CHLORE

Introduction	55
4.1. Résultats et discussion.....	56
4.1.1. Effet des anions minéraux	56
4.1.2. Effet des acides humiques et tension actifs	60
4.1.3. Effet des matrices réelles	63
Conclusion.....	65
Références	67

CHAPITRE V : MODELISATION DE LA PRODUCTION DE RADICAUX LIBRES ET LEUR UTILISATION DANS LE PROCEDURE D'OXYDATION AVANCE UV/CHLORE

Introduction	71
5.1. Photolyse des ions hypochlorite (ClO^-) : An aperçu.....	71
5.2. Expériences et modèle cinétique	75
5.3. Résultats et discussion.....	79
5.3.1. Efficacité du procédé UV/chlore à pH 13	79
5.3.2. Profils des radicaux et contribution	81
5.3.3. Impact de la concentration de chlore	83
Conclusion	86
Références	87

CHAPITRES VI : APPLICATION DU PROCEDURE PERIODATE/HYDROXYLAMINE POUR LA DEGRADATION DES COLORANTS SYNTHETIQUES EN SOLUTION AQUEUSES AVEC CONSIDERATION DES MATRICES NATURELLES

Introduction	92
6.1. Résultats et discussion	94
6.1.1. Efficacité du processus PI/HA	94

TABLE DES MATIERES

6.1.2. Réduction du COT	96
6.1.3. Influence des paramètres opérationnels	96
6.1.4. Effet des ions minéraux.....	101
6.1.5. Effet des compétiteurs organiques	104
6.1.6. Effet des matrices naturelles	105
Conclusion.....	107
Références	109
CONCLUSION GENERALE	114
LES LISTES DES ANNEXES.....	116

LISTES DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Différents procédés d'oxydation avancée.....	17
2.1 Schéma du montage expérimental.....	27
2.2 Spectrophotomètre UV-Vis JASCO V-730.....	28
2.3 Photo du COT mètre Sievers innovOX.....	28
2.4 Spectre d'absorption UV-visible (a) et courbe d'étalonnage (b) de RG12 en solutions aqueuse.....	29
2.5 Spectre d'absorption UV-visible (a) et courbe d'étalonnage (b) de BT en solution aqueuse.....	30
3.1 Cinétique de dégradation de RG12 par UV, chlore et la combinaison UV/chlore.....	37
3.2 Effet de la concentration initiale de chlore sur la cinétique de dégradation de RG12 par le procédé UV/chlore.....	40
3.3 Effet du pH initial de la solution sur la cinétique de dégradation de RG12 par le procédé UV/chlore.....	43
3.4 Effet de la concentration initiale de colorant sur la cinétique de dégradation du RG12 par le procédé UV/chlore.....	45
3.5 Effet de la température sur la cinétique de dégradation du RG12 par le procédé UV/chlore.....	46
3.6 Effet des gaz de saturations (a), acide ascorbique (B), nitrobenzène (c) et le chlore de potassium (d) sur la cinétique de dégradation du RG12 par le procédé UV/chlore.....	48
4.1 Effet des anions minéraux sur la cinétique de dégradation de RG12 par UV/chlore.....	57
4.2 Effet des acides humiques (a) et tensioactifs (b-e) sur la cinétique de dégradation de RG12 par UV/chlore.....	62
4.3 Effet des matrices naturelles sur la cinétique de dégradation de RG12 par UV/chlore.....	64
5.1 (a) Spéciation du chlore dans une solution de chlore total de 0,5 mM, et (b) absorbance de HOCl (pH 5) et ClO ⁻ (pH 9) en fonction de la longueur d'onde.....	78

5.2	(a) Profils expérimentaux de dégradation de RG12 sous l'effet de la lumière UV (254 nm), d'hypochlorite (ClO^-), des systèmes UV/ ClO^- et UV/ ClO^-/N_2 à pH 13, et (b) confrontation entre les profils expérimentaux et prédictifs de dégradation de RG12 pendant le traitement par UV/ OCl^-	80
5.3	Profils de concentration des différentes espèces pendant l'oxydation aqueuse de RG12 par le système UV/ ClO^- à pH 13.....	83
5.4	(a) Profils expérimentaux et prédits de la dégradation de RG12 lors d'un traitement UV/ ClO^- pour différentes concentrations d'hypochlorite, et (b) les constantes de vitesse du premier ordre pour la dégradation du chlore et de RG12 en fonction de $[\text{OCl}^-]_0$	84
5.5	Profils de concentration des principaux radicaux responsables de la dégradation de RG12 ($^{\bullet}\text{OH}$, $\text{O}^{\bullet-}$, ClO^{\bullet}) pour différentes concentrations initiales d'hypochlorite.....	85
6.1	Dégradation de TB (TB) par PI, HA et PI/HA (a), and des autres colorants par PI/HA (b).....	95
6.2	Minéralisation des colorants.....	97
6.3	Effet des paramètres opératoires sur la dégradation de TB par le système PI/HA.....	99
6.4	Effet des sels minéraux sur la dégradation de TB par le système PI/HA.....	103
6.5	Effet des tensioactifs sur la dégradation de TB par le système PI/HA.....	106
6.6	Effet des acides humiques sur la dégradation de TB par le système PI/HA.....	107
6.7	Dégradation de TB dans différentes matrices naturelles.....	107

LISTES DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Principaux groupes chromophores et autochromes classés par intensité croissante	11
1.2 Classification chimique des colorants	12
1.3 Classification tinctoriale des colorants	13
1.4 Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	15
2.1 Caractéristiques physiques et chimiques de RG12.....	24
2.2 Caractéristiques physiques et chimiques de TB.....	24
2.3 Caractéristique des produits chimiques utilisés.....	25
3.1 Réactions principales dans le système UV/chlore sous une longueur d'onde d'irradiation de 254 nm.....	35
3.2 L'indice synergique (IS) calculé, obtenu en appliquant le procédé UV/chlore pour l'élimination de RG12, dans différentes conditions expérimentales.....	39
5.1 Rendements quantiques primaires des réactions de photodécomposition de l'hypochlorite à pH > 11,5	72
5.2 Φ_{ClO_2} de photolyse de ClO^- et de la formation de sous-produits à 253,7 nm, 313 nm et 365 nm	73
5.3 Voies de photolyse de l'ion hypochlorite en solution aqueuse	75
5.4 Équations du modèle pour la dégradation de RG12 dans le système UV/chlore.	76
5.5 Contribution des principaux radicaux dans la dégradation de RG12.....	86
6.1 Réaction entre les ions Cl^- , Br^- et HCO_3^- et les radicaux libres générés dans le système PI/HA.....	102

LISTE DES ABREVIATIONS

AB : Acide benzoïque

C_0 : Concentration initiale [mg L^{-1}]

COT : Carbone organique total [mg L^{-1}]

DBO : Demande biologique en oxygène [mg L^{-1}]

DCO : Demande chimique en oxygène [mg L^{-1}]

DSS : Le dodécylsulfate de sodium

E^0 : Potentiel d'oxydoréduction [V]

EBT : Eriochrome Black T

ED: Eau distillée

EM : Eau de mer

ERO : Espèces Réactives d'Oxygène

k_i : Constante de vitesse [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]

MON : Matière organique naturelle

PCB: Polychlorobiphényle

Ph : Phénol

POA : Procédé d'oxydation avancé

POP : Polluant organique persistant

r_0 : La vitesse initiale de dégradation [$\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$]

CR : Congo Reed

RHB : Rhodamine B

TB : Toluidine Bleu

TBA : Tert-butanol

tBuOH : Hydroxyde de tert-butyle

US : Ultrason

UV : Lumière ultraviolette

LISTE DES ABREVIATIONS

ε : L'absorptivité [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

λ_{max} : Longueur d'onde d'absorption maximale [nm]

RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur l'application de nouveaux procédés d'oxydation avancés (POA), à savoir l'UV/chlore et le périodate/hydroxylamine (PI/HA), pour la destruction et la minéralisation de colorants textiles organiques réfractaires aux traitements physiques, chimiques et biologiques. La synergie résultante du couplage UV/chlore a été évaluée dans différentes conditions opératoires. L'impact des concurrents minéraux et organiques, ainsi que des matrices environnementales naturelles, sur la destruction du Reactive Green 12 (RG12) a été étudié expérimentalement. De plus, l'applicabilité du système dans des environnements fortement basiques a été examinée à la fois expérimentalement et par modélisation avancée, où des profils de radicaux ont été établis pendant la dégradation. Une étude complète a également été menée pour mieux comprendre le procédé PI/HA dans divers scénarios de traitement.

Les résultats ont montré que le traitement combiné UV et chlore pour la dégradation de RG12 était beaucoup plus synergique pour les concentrations moyennes de chlore et de RG12, à une température plus basse et dans la plage de pH de 5 à 10. Cependant, des conditions acides et des températures plus élevées affectent négativement l'effet synergique. De plus, une dose plus élevée de chlore réduit l'efficacité du procédé UV/chlore en consommant les radicaux générés pendant la photodissociation du chlore. L'étude a constaté que de faibles concentrations (1 mM) d'ions minéraux amélioraient le taux de dégradation du colorant, mais que leurs effets positifs diminuaient ou étaient même annulés à des concentrations élevées. Le procédé UV/chlore était très efficace pour dégrader les polluants dans les matrices sans matière organique, mais son potentiel diminuait dans les matrices riches en matière organique, comme les effluents d'eaux usées. Un modèle cinétique a été utilisé pour étudier la dégradation de RG12 à un pH fortement basique (pH 13) en utilisant des doses de chlore allant de 0,5 à 2 mM. Les radicaux primaires responsables de la dégradation ont été identifiés comme étant $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ et ClO^{\bullet} avec des contributions de 44%, 40% et 16%, respectivement. L'étude a montré que le modèle cinétique utilisé pouvait expliquer l'influence des concentrations de chlore sur les performances du procédé. Les résultats suggèrent que les polluants organiques persistants peuvent être efficacement oxydés dans un milieu fortement basique par le procédé UV/chlore.

Le procédé PI/HA a montré une capacité à éliminer plus de 50% de la concentration de colorant en seulement 10 secondes, avec une élimination de 80% atteinte en 10 minutes en utilisant un rapport molaire PI/HA de 1 (1,5/1,5 mM). Des ajustements supplémentaires pourraient entraîner une élimination de 100% en moins de 5 minutes. Le procédé réduit efficacement la matière organique, avec des réductions du carbone organique total (TOC) dépassant 80% à 60 minutes et ~90% à 120 minutes. La dégradation était plus efficace à un pH plus bas, à un rapport molaire PI/HA plus élevé et à une température liquide plus élevée. Le processus n'était pas affecté par de faibles concentrations d'anions minéraux et de tensioactifs, tandis que l'acide humique inhibait significativement le processus, comme cela a été observé lorsque les colorants étaient dégradés dans l'eau de rivière et les effluents d'eaux usées traitées. Cependant, des niveaux de dégradation plus élevés ont été observés dans l'eau minérale naturelle et l'eau de mer.

Mots-clés : Traitement des eaux ; polluants persistants ; procédés d'oxydation avancés (POA); UV/chlore ; périodate/hydroxylamine (PI/HA)

ABSTRACT

This thesis focuses on the application of new advanced oxidation processes (AOPs), i.e. UV/chlorine and periodate/hydroxylamine (PI/HA), for the destruction and mineralization of refractory organic textile dyes that are resistant to physical, chemical, and biological treatments. The resulting synergy of the UV/chlorine coupling was evaluated under various operating conditions. The impact of mineral and organic competitors, as well as natural environmental matrices, on the destruction of Reactive Green 12 (RG12) was experimentally investigated. Additionally, the applicability of the system in strongly basic environments was examined both experimentally and through advanced modeling, where radical profiles were established during degradation. A comprehensive study was also conducted to better understand the PI/HA process in various treatment scenarios.

The performance of the combined UV and chlorine treatment for RG12 degradation was much more synergistic for medium concentrations of chlorine and RG12, lower temperature, and in the pH range of 5-10. However, acidic conditions and higher temperatures negatively affect the synergistic effect. Moreover, a higher dose of chlorine reduces the efficiency of the UV/chlorine process by consuming the radicals generated during chlorine photodissociation. The study found that low concentrations (1 mM) of mineral ions improved the degradation rate of the dye by UV/chlorine, but their positive effects diminished or were even canceled out at high concentrations. The UV/chlorine process was highly effective in degrading pollutants in matrices without organic matter, but its potential decreased in matrices rich in organic matter, such as wastewater effluents. A free radical kinetic model, was used to study the degradation of RG12 at a highly basic pH (pH 13) using chlorine doses ranging from 0.5 to 2 mM. The primary radicals responsible for degradation were identified as $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ and ClO^{\bullet} with contributions of 44%, 40% and 16%, respectively. The study showed that the kinetic model used was able to explain the influence of chlorine concentrations on the process performance. The results suggest that persistent organic pollutants can be effectively oxidized in a highly basic medium by the UV/chlorine process.

The results showed that the PI/HA process could remove over 50% of the dye concentration in just 10 seconds, with 80% removal achieved at 10 minutes using a PI/HA molar ratio of 1 (1.5/1.5 mM). Further adjustments could result in 100% removal in less than 5 minutes. The process efficiently abated organic matter, with total organic carbon (TOC) reductions exceeding 80% at 60 minutes and ~90% at 120 minutes. Radical scavengers suggested that $\bullet OH$ played a dominant role (~76%), while 1O_2 contributed to a lesser extent (~8.5%), and IO_3^{\bullet} was not involved at all. While the precursor of 1O_2 was well identified (dissolved O_2), that of $\bullet OH$ remained unclear. The degradation was more efficient at lower pH, a higher PI to HA molar ratio and liquid temperature. The process was unaffected by low concentrations of common mineral anions and surfactants, while humic acid significantly inhibited the process, as was observed when dyes were degraded in river water and treated wastewater effluent. However, higher degradation levels were observed in natural mineral water and seawater.

Keywords: Water Treatment; persistent pollutants; Advanced oxidation processes; UV/chlorine; periodate/hydroxylamine (PI/HA)

ملخص

هذه الأطروحة تتناول تطبيق عمليات الأكسدة المتقدمة الجديدة، وهي الأشعة فوق البنفسجية/الكلور والبيروكسيدات/الهيدروكسيل أمين (PI/HA)، لتدمير وتحويل الأصباغ العضوية النسيجية الصعبة التحلل عن طريق المعالجة الفيزيائية، الكيميائية والبيولوجية. تم تقييم التأزر الناتج عن تزويج الأشعة فوق البنفسجية/الكلور في شروط تشغيل مختلفة. تم دراسة تأثير المواد المعدنية والمواد العضوية المتنافسة، وكذلك البيئات الطبيعية الأساسية على تحلل Reactive green 12 (RG12) تجريبياً. بالإضافة إلى ذلك، تم فحص قابلية التطبيق في بيئات قلوية شديدة عملياً ومن خلال نمذجة متقدمة، حيث تم إنشاء ملفات للجذور الحرة أثناء التحلل. تم إجراء دراسة شاملة أيضاً لفهم عملية PI/HA بشكل أفضل في نماذج المعالجة المختلفة.

النتائج أظهرت أن المعالجة المجتمعة بين الأشعة فوق البنفسجية والكلور لتحلل الـ RG12 كانت أكثر تفاعلية لتراكيز متوسطة من الكلور والـ RG12، ودرجة حرارة أقل وفي نطاق الـ pH من 5 إلى 10. بالإضافة إلى ذلك، تؤثر الظروف الحمضية ودرجات الحرارة العالية بشكل سلبي على التأثير التفاعلي. وكذلك، تخفض جرعة أعلى من الكلور من كفاءة عملية الأشعة فوق البنفسجية/الكلور من خلال استهلاك الجذور التي تم توليدها أثناء التفكك الضوئي للكلور. وقد وجدت الدراسة أن تراكيز الأيونات المعدنية الضعيف (1 ملمولار) تعزز معدل تحلل الصبغة، ولكن تأثيراتهم الإيجابية تقل أو تلغى عند التراكيز العالية. كانت الأشعة فوق البنفسجية / الكلور فعالة جداً في تحطيم الملوثات في المصفوفات الخالية من المواد العضوية، ولكن يقل الإمكانات في المصفوفات الغنية بالمواد العضوية مثل مياه الصرف الصحي. تم استخدام نموذج حركي لدراسة تحلل الـ RG12 في البيئة القلوية الشديدة (ب pH 13) باستخدام جرعات الكلور من 0.5 إلى 2 ملمولار. وقد تم التعرف على الجذور الأساسية المسؤولة عن التحلل وهي $O^{\bullet-}$ و OH^{\bullet} و ClO^{\bullet} بمساهمات بنسب 44% و 40% و 16% على التوالي. وقد أظهرت الدراسة أن النموذج الحركي المستخدم يمكنه تفسير تأثير تراكيز الكلور على أداء العملية. تشير النتائج إلى أن الملوثات العضوية الثابتة يمكن أن تتأكسد بكفاءة في وسط أساسي بقوة بواسطة عملية الأشعة فوق البنفسجية / الكلور.

عملية PI/HA قادرة على إزالة أكثر من 50% من تركيز الصباغ في غضون 10 ثوانٍ فقط، وتم الوصول إلى إزالة تصل إلى 80% في غضون 10 دقائق باستخدام نسبة مولا رية واحدة 1.5/1.5 (ملمول) يمكن أن يؤدي التعديل الإضافي إلى إزالة 100% في أقل من 5 دقائق. تقلل العملية بشكل فعال من المواد العضوية، حيث تتجاوز الحدود الحرجة للكربون العضوي الكلي (TOC) 80% في غضون 60 دقيقة وتصل إلى نسبة 90% في غضون 120 دقيقة. كانت عملية التحلل أكثر فعالية في الأحماض الأقل، ونسبة مولية أعلى من PI/HA ودرجة حرارة السائل الأعلى. لم تتأثر العملية بتركيزات منخفضة من الأنيونات المعدنية والمواد السطحية الفعالة، بينما تثبط الحمض الهيوميك العملية بشكل كبير، كما لوحظ عند تحلل الأصباغ في مياه الأنهار والنفايات السائلة الصناعية ومياه الصرف الصحي المعالجة. ومع ذلك، لوحظ مستويات تحلل أعلى في مياه الشرب الطبيعية ومياه البحر.

الكلمات المفتاحية: معالجة المياه الملوثات الثابتة؛ عمليات الأكسدة المتقدمة؛ الأشعة فوق البنفسجية / الكلور؛ البيروكسيدات/ هيدروكسيل أمين (PI / HA)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le traitement des eaux usées textiles a été identifié comme un grave problème environnemental en raison de leurs charges en colorants réfractaires [1]. La pollution de l'eau par les colorants synthétiques est actuellement une préoccupation majeure en raison de la grande production mondiale de produits colorants. Plusieurs études ont rapporté qu'il existe plus de 100 000 colorants commercialement disponibles avec une production annuelle estimée à plus de 7×10^5 tonnes de produits colorants [2]. Les industries telles que le textile, le papier, les cosmétiques, la production de cuir, la recherche agricole, pharmaceutique et alimentaire produisent de grands volumes d'eaux usées polluées par des concentrations élevées de colorants et d'autres composants [3]. La matière colorante est le problème majeur car elle crée un problème esthétique et sa couleur décourage l'utilisation en aval des eaux usées. Le mérite esthétique, la solubilité des gaz et la transparence de l'eau sont affectés par la présence de colorants, même en petite quantité ou concentration [4]. La couleur peut empêcher la pénétration de la lumière solaire dans l'eau, ce qui inhibe la photosynthèse et entrave la croissance de la biocénose aquatique [5]. Les colorants azoïques sont les colorants les plus largement utilisés et représentent plus de 70 % de leur production totale [4]. Ce sont des composés aromatiques complexes avec une grande diversité structurale qui offrent toujours un degré élevé de stabilité chimique, biologique et photolytique ainsi qu'une résistance à la dégradation au fil du temps, de l'exposition au soleil, des micro-organismes, de l'eau et du savon ; en d'autres termes, ils résistent à la dégradation. Beaucoup de ces composés sont des agents cancérigènes, ce qui les rend potentiellement dangereux pour la santé humaine [6]. En conséquence, les eaux usées industrielles contenant des colorants azoïques ne peuvent pas être traitées avec des méthodes conventionnelles et, par conséquent, un défi urgent est consacré au développement de techniques de traitement plus efficaces pour l'élimination de ces produits chimiques persistants.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent reconnus comme une approche prometteuse pour éliminer les polluants organiques récalcitrants dans l'eau [7]. Les POA tels que H_2O_2/O_3 , UV/ H_2O_2 , UV/persulfate, UV/ O_3 , H_2O_2 ou persulfate couplé au Fe^{2+} , sonolyse, oxydation électrochimique et photocatalyse, génèrent des radicaux réactifs, y compris le radical hydroxyle ($\bullet OH$, $E^0 = 2,8$ V) ou le radical sulfate ($SO_4^{\bullet -}$, $E^0 = 2,6$ V),

qui sont capables de détruire ou de minéraliser la plupart des composés organiques avec des constantes de vitesse de réaction élevées [8].

Le processus UV/chlore est considéré comme un POA alternatif au procédé UV/H₂O₂ pour la destruction de plusieurs contaminants organiques émergents (ibuprofène, carbamazépine, chloramphénicol, métronidazole (MDZ), acide nalidixique (NDA), diéthyltoluamide (DEET), caféine (CAF), régulateurs lipidiques, acrylamide, naproxène, et ainsi de suite) [9–19]. Le procédé UV/chlore s'est révélé plus efficace que le processus UV/H₂O₂ contre certains micropolluants tels que la carbamazépine [9], l'ibuprofène [15] et les régulateurs lipidiques [18]. De plus, il peut fournir plusieurs barrières de désinfection dans le traitement de l'eau potable et une protection résiduelle dans le système de distribution d'eau, sans avoir besoin d'éteindre les oxydants résiduels tels que pour H₂O₂ dans de système UV/H₂O₂ [20].

Les POA à base de periodate (PI : IO₄⁻) ont également attiré l'attention car ils peuvent générer plusieurs espèces réactives, notamment le radical iodate (IO₃[•]) et les espèces réactives d'oxygène (ERO : •OH, HO₂[•]/O₂^{•-}, ¹O₂) [21]. Les techniques d'activation de PI sont un domaine de recherche et d'innovation en cours. Le PI peut être activé par différentes méthodes, les plus connues étant la radiation UV [22–26], les ultrasons [27,28] et les métaux de transition [24,29]. En 2022, Sun et al. [30] ont proposé une nouvelle technique d'activation de PI qui utilise l'hydroxylamine (HA: H₃NOH⁺/H₂NOH). En servant comme réducteur, HA peut donner jusqu'à six électrons qui peuvent être captés par PI (oxydant) pour produire des radicaux libres capable de dégrader des matières organiques polluants.

Organisée en six chapitres, la présente thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre de l'application de POA très novatrices pour la destruction et la minéralisation de colorants organiques textiles récalcitrants aux traitements physicochimiques et biologiques.

Le **premier chapitre** passe en revue l'ensemble des notions de la pollution de l'eau et des différentes techniques de traitement des effluents colorés. Une vue d'ensemble est donnée des POA, de leur classification et de leur mécanisme d'action.

Le **deuxième chapitre** présente les différents matériels et méthodes employés tout au long de la réalisation de cette étude, notamment les réacteurs utilisés pour les traitements et les techniques d'analyse des polluants au cours de leurs dégradation.

Le **troisième chapitre** présente les différents résultats de l'application du procédé UV/chlore pour la dégradation du colorant azoïque C.I. Reactive Green 12, tout en

analysant l'effet des paramètres opératoires sur la synergie résultante de la combinaison de l'irradiation UV et du chlore.

Dans **le quatrième chapitre**, l'impact de différents anions minéraux, de divers composés organiques et de matrices environnementales sur la dégradation du colorant textile réfractaire C.I. reactive green 12 par le processus d'oxydation avancée (POA) émergent UV/chlore a été étudié en détail.

Dans **le cinquième chapitre**, l'efficacité du procédé UV/chlore en milieu fortement basique a été investiguée expérimentalement et cinétiquement pour la dégradation du C.I. Reactive Green 12. Un modèle cinétique basé sur les radicaux libres a été validé et les résultats ont été utilisés pour établir les profils de concentration des différents radicaux et espèces oxydantes formées dans le mélange réactionnel.

Le sixième chapitre s'est intéressé au potentiel du procédé novateur peroxydate/hydroxylamine (PI/HA) pour la dégradation et la minéralisation des effluents de colorants textiles. Le processus PI/HA génère une gamme d'espèces réactives de l'oxygène, notamment le $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ et $^1\text{O}_2$, qui peuvent décomposer efficacement les polluants organiques. L'effet des conditions de traitement, des minéraux, tels que les sels, des composants organiques, y compris les acides humiques et les agents tensioactifs, et diverses matrices environnementales réelles, sur l'efficacité du processus PI/HA a été examiné.

Enfin, le mémoire de thèse se termine par une conclusion qui résume l'ensemble des résultats et présente toutes les perspectives qui ont été dégagées.

References

- [1] Zhang J., Wang S., Li Y., Lu J., Chen S., Luo XQ., Supercritical water oxidation treatment of textile sludge, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 38 (2017) 1949–1960. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1242655>.
- [2] Taamallah A., Merouani S., Hamdaoui O., Sonochemical degradation of basic fuchsin in water, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 27314–27330. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1168320>.
- [3] Brillas E., Martínez-huitle CA., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods . An updated review, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [4] 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.
- [5] Ghodbane H., Hamdaoui O., Merouani S., Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/K2S2O8 process: Effect of salts and environmental matrix, *Desalin. Water Treat.* 74 (2017) 395–401. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20612>.
- [6] M.A. Brown, S.C. De Vito, Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23 (1993) 249–324. <https://doi.org/10.1080/10643389309388453>.
- [7] Stefan MI., *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*, IWA Publishing, London, UK, 2017.
- [8] De Laat J., Stefan MI., DE MSJ., *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*, M.I.Stefan, IWA Publishing, London, UK, 2017.
- [9] Wang W.L., Wu Q.Y., Li Z.M., Lu Y., Y. Du, T. Wang, N. Huang, H.Y. Hu, Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: Carbamazepine degradation and toxicity changes, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.097>.
- [10] 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.015>.
- [11] Javier Benitez F., Real FJ., Acero JL., Casas F., Assessment of the UV/Cl2 advanced oxidation process for the degradation of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol in water systems, *Environ.*

- Technol. (United Kingdom). 38 (2017) 2508–2516.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1269836>.
- [12] Wang W., Zhang X., Wu Q., Du Y., Hu H., Degradation of natural organic matter by UV / chlorine oxidation : Molecular decomposition , formation of oxidation byproducts and cytotoxicity, 124 (2017) 251–258.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.029>.
- [13] Wang WL., Wu QY., Huang N., Wang T., Hu H.Y., Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species, Water Res. 98 (2016) 190–198.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>.
- [14] Gao YQ., Gao NY., Chu WH., Yang QL., Yin DQ, Kinetics and mechanistic investigation into the degradation of naproxen by a UV/chlorine process, RSC Adv. 7 (2017) 33627–33634. <https://doi.org/10.1039/c7ra04540a>.
- [15] Xiang Y., Fang J., Shang C., Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process, Water Res. 90 (2016) 301–308.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.069>.
- [16] Dong H, Qiang Z, Hu J, Qu J, Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes, Water Res. 121 (2017) 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.030>.
- [17] Wu Z, Guo K, Fang J, Yang X, Xiao H, Hou S, Kong X, Shang C, Yang XX, 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.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.028>.
- [18] Kong X., Li X., Wu Z., Ren Z., Guo K., Fang J., Hua Z., Hou S, Hua Z., Li X., Fang J, Wu Z., Ren Z., Guo K., Fang J., Hua Z., Hou S., Hua Z., Li X., 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>.
- [19] Gao Z-C., Lin Y-L., Xu B., Pan Y., Xia S.J., Gao N-Y., Zhang T-Y., Chen M., Degradation of acrylamide by the UV/chlorine advanced oxidation process, Chemosphere. 187 (2017) 268–276.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.085>.
- [20] Fang J., Fu Y., Shang C., The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 1859–1868.

- <https://doi.org/10.1021/es4036094>.
- [21] Niu L, Zhang K., Jiang L., Zhang M., Feng M., Emerging periodate-based oxidation technologies for water decontamination: A state-of-the-art mechanistic review and future perspectives, *J. Environ. Manage.* 323 (2022) 116241.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116241>.
- [22] 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.* 126 (2018) 557–564.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.059>.
- [23] Chia LH., Tang X., Weavers LK., Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6875–6880. <https://doi.org/10.1021/es049155n>.
- [24] Lee H., Yoo H., Choi J., Nam IH., Lee S., Lee S., Kim JH., Lee C., Lee J., Oxidizing capacity of periodate activated with iron-based bimetallic nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 8086–8093. <https://doi.org/10.1021/es5002902>.
- [25] Tang X., Weavers LK., Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 194 (2008) 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.08.014>.
- [26] Ghodbane H, Hamdaoui O, Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 4100–4109.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988657>.
- [27] Lee YC., Chen MJ., Huang CP., Kuo J., Lo SL., Efficient sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid using periodate, *Ultrason. Sonochem.* 31 (2016) 499–505.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.030>.
- [28] Hamdaoui O., Merouani S., Improvement of sonochemical degradation of brilliant blue R in water using periodate ions: Implication of iodine radicals in the oxidation process, *Ultrason. Sonochem.* 37 (2017) 344–350.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.025>.
- [29] Du J., Tang S., Faheem., Ling H., Zheng H., Xiao G., Luo L., Bao J., Insights into periodate oxidation of bisphenol A mediated by manganese, *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 1034–1039. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.158>.
- [30] Sun H., He F., Choi W., Production of reactive oxygen species by the reaction of periodate and hydroxylamine for rapid removal of organic pollutants and waterborne bacteria, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 6427–6437.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00817>.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

La bonne qualité de l'eau joue un rôle essentiel pour l'environnement et l'humanité. Mais en raison du développement industriel, il a été rapporté que deux milliards de personnes consomment encore de l'eau contaminée. L'eau est très utilisée dans l'industrie pour des usages très variés. Au cours de son utilisation dans les différentes opérations, l'eau se charge en polluants (organiques ou minéraux). Ces contaminants, plus ou moins toxiques, sont ensuite rejetés directement ou indirectement dans le milieu aquatique naturel. En raison des usages habituels des ressources en eau de surface ou souterraines ces polluants sont de plus en plus consommés par les plantes ou les animaux qui exposent les consommateurs en bout de chaîne alimentaire, dont l'homme, à des composés toxiques [1]. On trouve dans ces eaux des polluants organiques et tous types de colorants dont des quantités plus ou moins importantes sont rejetées dans l'environnement [2]. Il est donc nécessaire de trouver des techniques moins coûteuses et plus efficaces pour épurer et traiter les eaux usées sans affecter la santé humaine ou la nature par la dépollution elle-même. Dans ce sens, les procédés d'oxydation avancés (POA) sont considérés comme des techniques très efficaces pour le traitement de l'eau afin d'éliminer les contaminants organiques classés comme biorécalcitrants.

Ce chapitre présente en revue la pollution des eaux, les colorants synthétiques et la nécessité de traitement des polluants colorés et les procédés d'oxydation avancée appliqués pour la dégradation des matières organiques récalcitrants et non biodégradables

1.1. Pollution des eaux

1.1.1. Définition

La pollution est définie comme l'introduction de substances dans un milieu naturel qui l'a modifié. Des effets nocifs par des substances chimiques, organiques, génétiques ou des radiations (radioactivité, lumière artificielle) sont possibles à tous les niveaux (santé, écologie et économie), ce qui modifie les performances de l'écosystème [3].

La pollution des ressources des eaux se distingue ainsi par la teneur en micro-organismes, en matières chimiques ou en déchets industriels [4], du fait de l'activité humaine, directement ou indirectement, ou du fait d'effets biologiques ou géologiques.

1.1.2. Types de pollution d'eau

1.1.2a. Pollution chimique

Cette pollution provient essentiellement aux substances chimiques de nature minérale et organique issus de diverses sources et activités industriels. Dans ce mode de contamination, nous pouvons citer les métaux (Zn, Pb, Cd,), solvants, les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les produits pharmaceutiques, les pesticides, etc [5].

1.1.2b. Pollution organique

Elle touche les microorganismes pathogènes contenus dans l'eau tels que les virus et les bactéries, les champignons, etc [5].

1.1.3. Sources des eaux usées

Les eaux usées sont des eaux modifiées par les activités humaines suite à une utilisation domestique, industrielle, artisanale, agricole ou autre. Elles sont classées comme polluées et nécessitent un traitement [6,7]. Les quatre principales sources d'eaux usées sont

- ✓ les eaux usées domestiques
- ✓ les eaux usées industrielles
- ✓ les eaux de ruissellement agricoles
- ✓ les eaux pluviales et les eaux usées urbaines.

1.1.3a. Les eaux usées domestiques

Généralement, ces eaux sont chargées en matières organiques, graisses et produits d'entretien ménager, présentant une bonne biodégradabilité et étant constituées par ; les eaux vannes, les eaux de toilettes, les eaux ménagères...etc.) [8].

1.1.3b. Les eaux usées industrielles

Elles sont générées par des activités industrielles qui produisent des eaux contenant des matières organiques, azotées et phosphorées, des hydrocarbures, des métaux et des matières radioactives [9].

1.1.3c. Les eaux usées agricoles

La pollution d'origine agricole est essentiellement due aux engrais et aux pesticides épandus dans le sol sur de très vastes surfaces à proximité ou pas des cours d'eau, cette pollution s'est accrue depuis que l'agriculture est passée à un stade d'industrialisation assez poussé. En outre, la concentration des exploitations d'élevage entraîne une surcharge de déchets animaux qui enrichissent les cours d'eau et les eaux souterraines en sous-produits azotés, favorisant ainsi une source de pollution bactériologique [10].

1.1.3d. Les eaux usées pluviales

Les eaux pluviales proviennent du ruissellement des eaux de pluie et peuvent entraîner une pollution significative des cours d'eau. Elles comprennent les impuretés présentes dans l'air et les eaux de ruissellement des surfaces terrestres qui contiennent des hydrocarbures résiduels, des métaux lourds, des huiles, etc.

1.1.4. Impact de la pollution

Les eaux usées qui sont déversées sans traitement dans les zones aquatiques sont capables de produire des problèmes graves à la santé et à des organismes vivants et des écosystèmes.

- a. *Sur l'environnement* : Le rejet direct des eaux usées dans l'environnement entraîne de nombreux problèmes pour la survie et l'équilibre écologique des organismes, tels que la présence d'un excès d'azote et de phosphore produit un phénomène appelé eutrophisation, qui facilite la reproduction des plantes et réduit la quantité d'oxygène dissous, entraînant la mort à long terme de plusieurs espèces vivantes dans le milieu aquatique [11]. Dont la qualité de l'eau a un impact direct sur l'état des milieux aquatiques, les modifications de la température et du pH entraînant un trouble sur le développement normal de la faune et de la flore [12].
- b. *Sur la santé humaine* : l'eau représente un composant essentiel de notre vie quotidienne. L'insuffisance ou la mauvaise qualité de l'eau est l'origine de plusieurs maladies dans le monde, en particulier dans les pays en développement, où 80% des maladies sont causées par l'eau [11].

1.2. Les colorants

1.2.1. Définition

C'est un composé organique, non saturé et aromatique [13]. En générale, un colorant est une substance chimique qui comporte deux propriétés spécifiques différentes, une couleur et la capacité de se fixer sur un support. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber la lumière visible [14]. Les colorants possèdent habituellement des groupes qui donnent la couleur, appelés chromophores, et des groupes qui permettent sa fixation, appelés autochromes (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et autochromes classés par intensité croissante [15].

Groupes chromophores	Groupes autochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfure ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

1.2.2. Domaines d'application des colorants

La majorité des colorants ont des applications variées dans des domaines différents, dont certains sont essentiels [16] :

- ❖ teinture et impression sur les fibres et les tissus de toutes sortes ;
- ❖ teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- ❖ la teinture du cuir, du papier et des fourrures ;
- ❖ teinture des caoutchoucs, feuilles et matières plastiques ;
- ❖ colorants pour toutes les techniques de peinture ;
- ❖ préparation de couleurs à la chaux pour la pré-coloration et le crépissage des bâtiments ;
- ❖ colorants pour l'impression des papiers peints ;
- ❖ préparation d'encre ;
- ❖ colorants pour denrées alimentaires ;
- ❖ colorants pour usages médicaux et cosmétiques.

1.2.3. Classification

La plupart des principes de classification sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les modes [17].

La classification des colorants leur structure chimique se fonde sur la nature de chromophore [18]. La classification chimique (Tableau 1.2) selon la structure chimique est basée sur la nature du chromophore qui est responsable de la coloration de la molécule. Alors que les autochromes déterminent la catégorie des colorants (Tableau 1.3).

Tableau 1.2 : Classification chimique des colorants [15].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Présence du groupe fonctionnel Azo ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques,...ect , ✓ Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques, ✓ Constituent 70 % de la production mondiale des colorants.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Les plus importants après les colorants azoïques, ✓ Forme générale dérivée de l'anthracène, ✓ Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino,
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forme générale dérivée de l'indigo, ✓ Résistance remarquable aux traitements de lavage, ✓ Faible solidité à la lumière.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forme générale dérivée de l'indigo, ✓ Résistance remarquable aux traitements de lavage, ✓ Faible solidité à la lumière.
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés),
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Intense fluorescence, ✓ Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre, ✓ Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

Tableau 1.3 : Classification tinctoriale des colorants [7].

Colorants	Caractéristique et propriétés générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres, ✓ Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton), ✓ Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Insolubles dans l'eau, ✓ Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines, ✓ Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres, ✓ Solubles dans l'eau.
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques), ✓ Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres, ✓ Faible résistance à la lumière.
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates; - Affinité élevée aux fibres textiles, ✓ Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Très peu solubles dans l'eau, ✓ Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

1.2.4. Toxicité des colorants azotiques

Depuis 1856, la création et l'utilisation de divers colorants et pigments ont été largement répandues dans différentes industries, telles que le textile, le papier, le cuir, la céramique, l'essence, les additifs, l'alimentation et les cosmétiques, atteignant un total d'environ 10 000 différentes substances. À l'heure actuelle, la production annuelle mondiale de ces colorants s'élève à plus de 7 105 tonnes. Les colorants azoïques, qui

représentent plus de 50 % de tous les colorants utilisés dans diverses industries, sont les plus couramment utilisés. Cependant, il est estimé qu'environ 15 % des colorants produits dans le monde sont éliminés au cours des processus de synthèse et de traitement des eaux usées, ce qui peut avoir un impact négatif sur l'environnement et la santé humaine. En outre, certains de ces colorants sont considérés comme cancérigènes et mutagènes, pouvant causer des irritations cutanées et oculaires, ainsi que des troubles respiratoires et digestifs en cas d'inhalation ou d'ingestion. Ils sont également à l'origine d'une pollution importante, de l'eutrophisation et de la perturbation de la vie aquatique [19].

1.3. Méthodes de traitement des colorants

L'objectif c'est de choisir un procédé qui est assez flexible pour faire face à ce problème tout en gardant les coûts d'investissement et les charges d'exploitation aussi bas que possible. En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter les effluents colorés [15].

- a. La première est la séparation des effluents les plus pollués et leur envoi vers un prétraitement primaire spécifique (traitement physico-chimique qui consiste à éliminer la pollution particulaire et/ou dissoute afin d'enlever le maximum de pollution) et les polluants peu chargés vers un traitement biologique secondaire qui permet d'assurer la dépollution chimique. Ensuite, l'effluent prétraité est envoyé vers le traitement biologique qui complète la dépollution afin d'atteindre les normes de rejet acceptables. Par ailleurs, ces procédés conventionnels (traitement physico-chimique et biologique) sont coûteux et ne sont pas efficaces pour traiter une vaste gamme d'eaux usées colorées qui nécessitent de compléter le traitement conventionnel par d'autres méthodes.
- b. La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POAs) semblent les plus performants.

1.4. Procédés d'oxydation avancés (POA)

Actuellement, le traitement des eaux usées et des sources d'approvisionnement en eau potable est une préoccupation majeure. Parmi les avancées les plus récentes dans le domaine du traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés représentent une solution en prouvant leur efficacité, en permettant la minéralisation en milieu aqueux de

composés organiques biologiquement récalcitrants qui sont considérés comme toxiques pour l'homme et pour l'environnement [20].

1.4.1. Définition et principes de base

Les POA fait appel aux différents systèmes de réaction, qui fonctionnent généralement à température et pression ambiantes ou presque, sont tous caractérisés par la même caractéristique chimique : la production des radicaux libres [hydroxyle (HO^\bullet), sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)] ayant un pouvoir oxydant supérieur aux oxydants traditionnels (Tableau 1.4). Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou complètement la plupart des composés organiques [21,22] .

Tableau 1.4 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [2] .

Oxydant	E^0 (V)
Radical hydroxyle (OH^\bullet)	2,80
Oxygène atomique (O)	2.42
Ozone (O_3)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1,77
Permanganate ($\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$)	1,67
Dioxyde de chlore (ClO_2)	1,50
Chlore gazeux (Cl_2)	1,36
Dibrome (Br_2)	1.09

1.4.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est une molécule constituée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (indiqué par « \bullet ») [23] . C'est un faible acide. Son pK_a est égal à 11,9. il se trouve sous forme de $\bullet\text{OH}$ à pH acide et neutre [2]. Ce radical est l'agent oxydant le plus réactif dans le traitement de l'eau avec un potentiel d'oxydation compris entre 2,8 V (pH 0) et 1,95 V (pH 14). Il est non sélectif dans son comportement et réagit rapidement avec de nombreuses espèces, avec des constantes de vitesse de l'ordre 2 comprise de $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [24].

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions basées sur les trois mécanismes suivants :

a. Abstraction d'un atome d'hydrogène

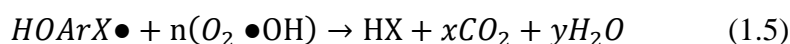
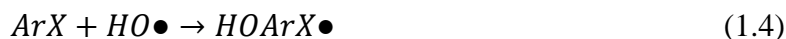
1^{er} cas : addition du radical HO• sur le composé organique R



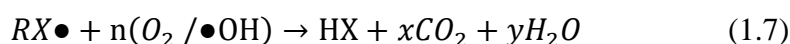
2^{ème} cas : élimination d'un atome d'hydrogène



b. Addition électrophile



c. Transfert d'électron



1.4.4. Classification des procédés d'oxydation avancés

Plusieurs procédés de production existent pour ces entités : des procédés chimiques « Ozonation (O₃), Peroxonation (H₂O₂/O₃), Procédé de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) »; de procédés photochimiques « Photodissociation directe (UV), Photolyse de l'ozone(O₃/UV), Photo-peroxonation (O₃/H₂O₂/UV), Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV), Photo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV), Photo-catalyse hétérogène»; de procédés électrochimiques «Oxydation directe (oxydation anodique), Oxydation indirecte, Electro-Fenton » [25], etc. Le diagramme de la Figure 1.1 illustre les différents POA développés.

1.5. Quelques procédés d'oxydation avancée (POA)

1.5.1. Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

C'était le premier découvert de la réaction de Fenton en 19^{ème} siècle, l'ajoute de Fer (Fe²⁺) avec l'oxydant H₂O₂. H. Fenton a été observée une grande puissance de génération des radicaux hydroxyles (•OH) d'après la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de ions de ferreux dans un milieu acide [26].

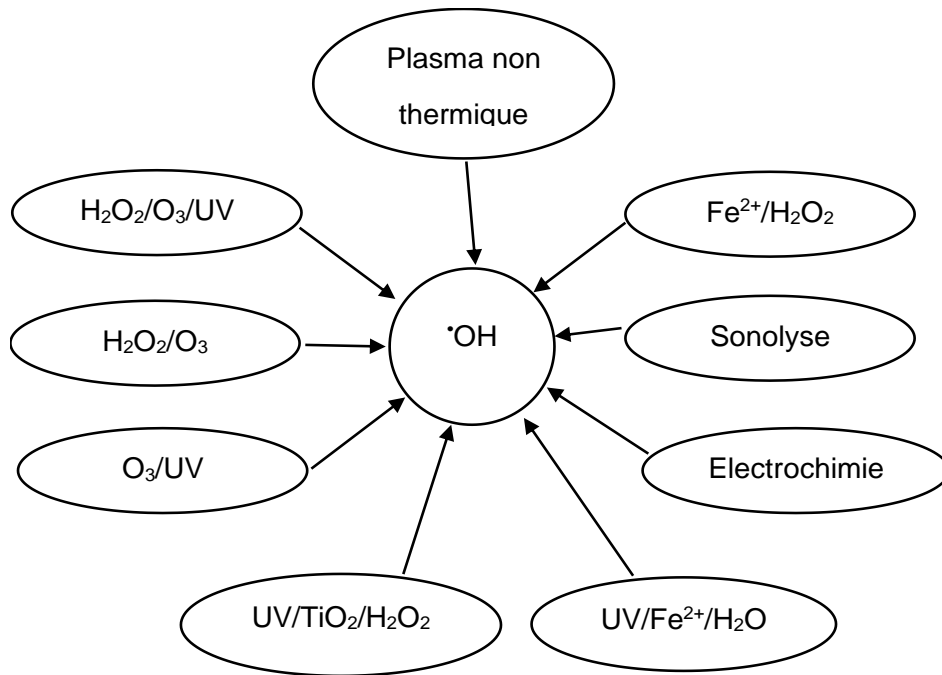


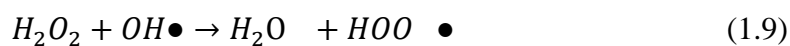
Figure 1.1 : Différents procédés d'oxydation avancée [2].

Les réactifs de Fenton sont ferreux sous forme des ions(Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans de pH inférieur à 3 [27], la réaction de fenton a largement réactivité avec plusieurs substances organiques tel que les phénols, les colorants, les alcools les pesticides...[26], la production des radicaux d'Hydroxyles par réaction de Fenton de type des réactions radicalaire selon le mécanisme réactionnel suivant :

- **Etape d'initiation**



- **Etape de propagation :**



- **Etape de terminaison :**



étapes prédominants initiation et propagation [23], en générale le cout de ce procédés est élevée pour diminuée les chercheurs propose que une réaction de Fenton catalysé par zéolites ou l'argile dont la structure obtiennent le Fer [1]. les paramètres les plus influent sur la réaction de Fenton se sont la température, le PH, la concentration des réactifs de Fenton et la concentration initiale de polluant [27].

1.5.2. Procédé d'ozonation

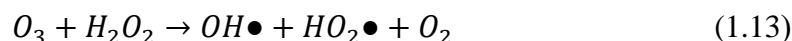
a) Ozonation simple

L'ozone, et relativement instable dans l'eau, est un puissant oxydant ($E_0 = 2,07 \text{ V}$) qui se dégrade rapidement en dioxygène et en oxygène atomique (1.10). Il doit absolument être produit sur place avant son utilisation grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension dans l'air sec en atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles [28].



b) Protonation

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit [1].



1.5.3. Sonochimie

Les ultrasons sont utilisés de plus en plus dans les milieux industriels afin de pouvoir accélérer un mécanisme de réaction. Les avantages des ultrasons reposent sur leur caractère totalement non polluant et leur simplicité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir de deux manières, soit par action chimique (indirecte) : souvent obtenus à haute fréquence, ils conduisent à la génération de radicaux libres HO^\bullet , HO_2^\bullet et O^\bullet , soit par action physique (directe) : les ultrasons génèrent des bulles de cavitation, créant des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissantes lors de leur implosion, favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Les radicaux issus de la sonolyse de l'eau sont alors éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés organiques de la solution [30].

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les eaux usées et leurs diverses origines qui constituent un problème pour la nature et la santé humaine et que le caractère non biodégradable et le caractère toxique de ces eaux sont principalement liés à la présence de substances synthétiques de type colorant, qui sont utilisées dans de nombreux domaines de l'industrie sans subir aux traitements préalables, ces derniers sont difficilement éliminables par les procédés d'épuration classiques. Pour

résoudre ce problème, les procédés d'oxydation avancée (POA) permettent de remplacer l'utilisation des techniques de purification qui mènent à une dégradation partielle ou totale des polluants organiques. En effet, ces procédés visent à produire des espèces hautement réactives, capables de dégrader les matières organiques résistantes aux traitements biologiques.

Références

- [1] Dalhatou S., Pétrier C., Laminsi S., Baup S., Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye: influence of parameters and effect of mineral ions, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 35–44. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0432-8>.
- [2] Hammami S., Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Paris-Est, 2012.
- [3] Abidi N., Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2015.
- [4] Karen A., Water Pollution, *Encycl. Archaeol. Sci.* (2018) 2016–2018. <https://doi.org/10.1023/b>.
- [5] Berradi M., El A., Review of the pollution of surface water by effluents from the textile finishing industry, *J. Water Sci. Environ. Technol. Cit.* 2016 (2016) 76–82.
- [6] Fournier J., Lacarrière B., Kechiched R., Hani A., Water pollution and risk on of and Wadi Zied plain aquifer caused by the leachates of Annaba landfill (N-E Algeria) Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor Pina temperature function for a Haied district heat demand forecast, *Energy Procedia.* 119 (2017) 393–406. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.123>.
- [7] Ferkous H., Elimination du colorant azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation, Thèse de Doctorat, Université Badji mokhtar Annaba Algérie, 2016.
- [8] Benchehem M., Bouazza H., Labaz L., Inventaire des études scientifiques relatives à la réutilisation des eaux usées dans le domaine piscicole, (n.d.).
- [9] Hartemann P., Montiel A., Pollution des eaux, *Encycl. Médico-Chirurgicale.* 1 (2003) 1–11. [https://doi.org/10.1016/S1155-1925\(03\)00062-4](https://doi.org/10.1016/S1155-1925(03)00062-4).
- [10] Khalfaoui A., Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine-Algérie, 2012.
- [11] Benkaddour B., Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie), Thèse de Doctorat, Université

- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, 2018.
- [12] Chiha M., Hamdaoui O., Baup S., Gondrexon N., Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.12.014>.
- [13] Berrazoum A., Application des Biomasses à la Récupération des Polluants des Eaux Usées, These de Doctorat, Université MUSTAPHA Stambouli Mascara, 2018.
- [14] Lamri N., Elimination du colorant organique en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, These de Doctorat, Mentouri Constantine, 2010.
- [15] Merouani S., Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, These de Doctorat, Université Badj Mokhtar-Annaba, Algeria, 2010.
- [16] Bouadia R., Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active, These de Doctorat, Université Djilali Abes -Sidi bel Abes Algérie, 2021.
- [17] Lansari I., Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels, These de Doctorat, Université Abou-beker belkaid– Tlemcen Algérie, 2021.
- [18] Benamrouf F., Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, These de Doctorat, Université Ferhat Abes Setif-1-Algérie, 2014.
- [19] Beyram T., Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc) , These de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - France, 2012.
- [20] Bouafia S C., Alloune R., Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, *Rev. Des Energies Renouvelables.* 07 (2007) 163–170.
- [21] Chegui S et al., Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, *Rev. Des Energies Renouvelables.* 07 (2007) 163–170.
- [22] Andereozi R et al., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today.* 53 (1999) 51–59.
- [23] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais F., Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants | Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfr, *Rev. Des Sci. l'Eau.* 22 (2009).

- [24] Yang D et al., Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollut. Reports.* 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- [25] Azri M., Zerouali D., Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène, 16 (2013) 11–22.
- [26] Benbachir H., Elimination du 4-chlorophénole par des procédés d'oxydations avancées, Mémoire de Magistère, Université Abou Bakr Belkaïd -Tlemcen, n.d.
- [27] Dalhatou S., Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels, These de Doctorat, Université de Grenoble France, 2014.
- [28] Merouani DJ., Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée, These de Doctorat, Université des sciences et technologie de Lille-France, 2011.
- [29]. Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène, These de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2010.
- [30]. Ncibi M C., Matilainen., Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources : A comprehensive review, 208 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.009>.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation détaillée du matériel et des réactifs utilisés pour la préparation des solutions ainsi que des conditions opératoires mises en place pour réaliser les essais de dégradation. Les procédures expérimentales et les méthodes d'analyse employées pour évaluer l'efficacité de la dégradation sont également exposées de manière précise et rigoureuse.

2.1. Réactifs

2.1.1. Colorant modèles C.I. Réactive green 12 et Toluidine bleu

Dans le cadre de la réalisation de cette étude, on a choisi de travailler avec deux polluants modèles, le C.I. Réactive green 12 et la Toluidine bleu, plus d'autres colorants utilisés pour tester les résultats obtenus par les colorants modèles.

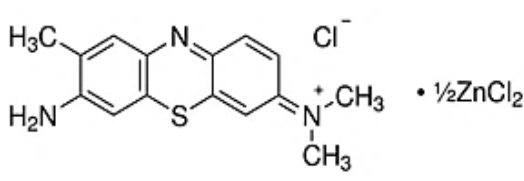
Le C.I. Réactive green 12 (abréviation : RG12) est un colorant textile largement utilisé dans l'industrie textile algérienne implantée dans la ville de Constantine, située dans l'est de l'Algérie. Ce colorant synthétique est couramment utilisé dans les opérations de teinturerie et d'ennoblissement, il est très persistant à la dégradation chimique et biologique [1]. Les propriétés physiques et chimiques principales de RG12 sont données dans le Tableau 2.1.

Le colorant Toluidine Blue (TB), largement utilisé dans différents domaines tels que la microbiologie, la médecine et l'industrie textile [2,3], est très persistant et a été associé à des effets mutagènes et à des interactions toxiques avec l'ADN et l'ARN [4,5]. Des expériences de dégradation menées en laboratoire par notre équipe ont confirmé sa résistance à l'oxydation. Par conséquent, la présence de ce colorant dans les eaux peut avoir des effets nocifs sur la vie aquatique et la santé humaine. Les propriétés physiques et chimiques principales du TB sont présentées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.1 : Caractéristiques physiques et chimiques de RG12.

Classe (tinctoriale)	Colorant réactif
Classe (chimique)	Colorant azoïque
Aspect physique	Poudre vert bleuté
Nom commercial	C. I. Reactive Green 12
Formule moléculaire	$C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S, 6Na$
Masse molaire	1837.7 g/mol
Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})	614 nm (pH 3-13)

Tableau 2.2 : Caractéristiques physiques et chimiques de TB.

Classe (tinctoriale)	Colorant basique
Classe (chimique)	Colorant Phénothiazines
Aspect physique	Poudre bleu
Nom commercial	Toluidine bleu
Formule chimique	$C_{15}H_{16}ClN_3S \cdot 0,5ZnCl_2$
Structure moléculaire	
Masse molaire	373,97 g/mol
Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})	626 nm (pH 3-13)

2.1.2. Autres réactifs

Au cours de ce travail, nous avons utilisé un certain nombre de réactifs chimiques de nature différente tels que des colorants, des acides, des bases, des sels, etc. Les produits chimiques, consignés dans le Tableau 2.3, sont de qualité analytique et ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau 2.3 : Caractéristique des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Pureté	Densité	Provenance
Reactive green 12	$C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S_6Na$	1837.7	99%	-	Sigma Aldrich
Propanol-2	C_3H_8O	60,1	99%	0.792	SigmaAldrich.
Toluidine bleu	$C_{15}H_{16}ClN_3S_0.5ZnC$ I_2	373,97	99%	-	Sigma-Aldrich
Periodate de sodium	$NaIO_4$	712,28	97%	-	Sigma Aldrich
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	176,12	99 %		Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H_2SO_4	96.07	96%	1.836	Carlo Erba
Hypochlorite de sodium	$NaClO$	-	99%	-	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	40	98%	-	Sigma Aldrich
Chlorure de sodium	$NaCl$	58.44	99%	-	Biochem
Acétone	C_3H_6O	58.08	99%	-	Sigma Aldrich.
Ter-butanol	$C_4H_{10}O$	74.12	99%	-	Sigma Aldrich.
Phénol	C_6H_5OH	94.11	99%	-	Sigma Aldrich.
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	176.12	99%	-	Sigma Aldrich
Nitrite de sodium	$NaNO_2$	68.99	99%	-	Sigma Aldrich
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	142.04	99%	-	Sigma Aldrich
Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	84	99%	-	Sigma Aldrich
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	84.99	98%	-	Sigma Aldrich
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105.98	96%	-	Sigma Aldrich
Bromure de potassium	KBr	119	99%	-	Sigma Aldrich
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	479.01	90%	-	Sigma Aldrich

Rouge de congo	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	696.66	99%	-	Sigma Aldrich
Hydroxylamine hydrochloride	NH ₂ OH · HCl	69.49	99%	-	Sigma Aldrich
Reactive green 19	C ₄₀ H ₂₃ Cl ₂ N ₁₅ Na ₆ O ₁₉ S ₆	1418.94	99%	-	Sigma Aldrich
Eriochrome black T	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	461.38	99%	-	Sigma Aldrich
Safranine O	C ₂₀ H ₁₉ ClN ₄	350.84	99%	-	Sigma Aldrich

• **Tensioactifs**

- ✓ Tween 20 (pureté > 99% ; formule moléculaire : C₅₈H₁₁₄O₂₆, poids moléculaire : 1 227,54 g mole⁻¹), produit par Sigma-Aldrich.
- ✓ Tween 80 (pureté > 99% ; formule moléculaire : C₆₄H₁₂₄O₂₆, poids moléculaire : 1310 g mole⁻¹), produit par Sigma-Aldrich.
- ✓ Triton X-100 (pureté > 99% ; formule moléculaire : C₁₄H₂₂O(C₂H₄O)_n, poids moléculaire : 624,8232 g mole⁻¹), produit par Sigma-Aldrich.
- ✓ Dodécylsulfate de sodium « DSS » (pureté > 99% ; formule moléculaire : NaC₁₂H₂₅SO₄, poids moléculaire : 288,372 g mole⁻¹), produit par Sigma-Aldrich.

• **Gaz de saturation**

- ✓ Air atmosphérique ;
- ✓ Oxygène (O₂) ;
- ✓ Argon (Ar) ;
- ✓ Azote,(N₂) ;
- ✓ Dioxyde de carbon (CO₂).

2.1.3 Matrices

- ✓ Eau distillée.
- ✓ Eau de mer de la Méditerranée, collectée au nord-est de l'Algérie (Annaba) à l'automne de 2018. Sa salinité est de ~ 35,7 g L⁻¹, distribuée comme suit : Na⁺ ≈ 11 g L⁻¹, Mg²⁺ = 1,3 g L⁻¹, Ca²⁺ ≈ 0,4 g L⁻¹, Cl⁻ ≈ 20 g L⁻¹ et SO₄²⁻ = 3 g L⁻¹.
- ✓ Eau naturelle minérale : pH 7.2, Ca²⁺ = 81 mg/L, Mg²⁺ = 24 mg/L, Na⁺ = 15.8 mg/L, Cl⁻ = 72 mg/L (2 mM), SO₄²⁻ = 53 mg/L (0.55 mM), HCO₃⁻ = 265 mg/L (4.34 mM).
- ✓ Eau d'une station d'épuration (STEP) : pH 7,6, Salinity = 0.8 g L⁻¹, DBO₅ = 13 mg L⁻¹.

2.2. Appareillages et méthodologie de travail

2.2.1. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé est représenté sur La Figure 2.1. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur à double enveloppe en verre de 500 ml de volume, équipé d'un tube en quartz dans lequel une lampe à vapeur de mercure à basse pression (Oriol 6035, 15 m Wcm⁻¹, émission maximale à 253,7 nm) est placée verticalement. La température de la solution a été maintenue constante par recirculation d'eau, provenant d'un thermo-cryostat (RC6 Lauda), dans la double enveloppe. Un thermocouple est plongé dans la solution à traiter afin d'afficher (suivre) la température.

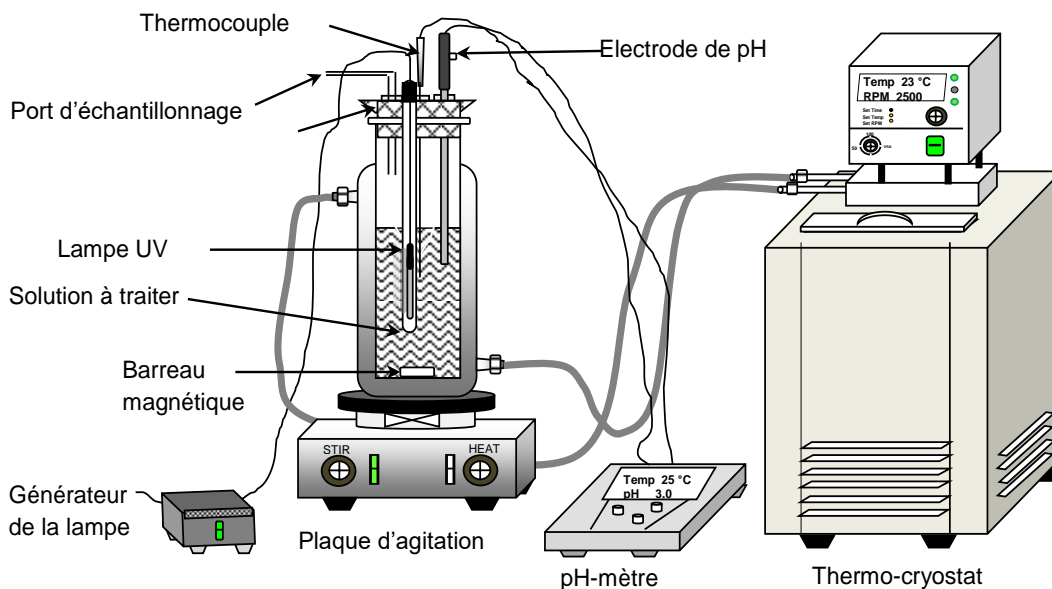


Figure 2.1 : Schéma du montage expérimental.

2.2.2. Analyse

Dans notre travail, toutes les analyses des concentrations ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis JASCO V-730, piloté par ordinateur à l'aide du logiciel Spectra Manager. Ce spectrophotomètre à double faisceau dispose d'une gamme large de longueurs d'onde de 190 à 1100 nm. Deux cuvettes en quartz, l'une pour le solvant témoin et l'autre pour l'échantillon, ont été utilisées pour les analyses.

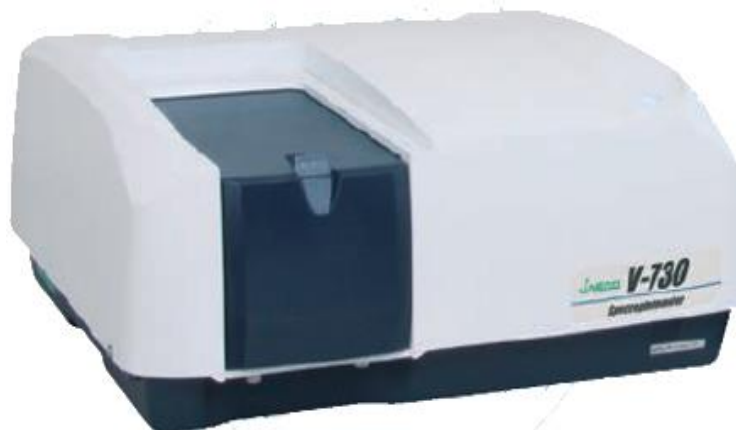


Figure 2.2 : Spectrophotomètre UV-Vis JASCO V-730.

La méthode utilisée pour mesurer le Carbon Organique Total (COT) était un COT mètre Sievers innovOX. L'analyse du COT implique une combustion catalytique à haute température de l'échantillon, produisant du CO_2 qui est ensuite détecté par son absorption caractéristique à l'infrarouge. Le Carbone Total (CT) est obtenu après la combustion totale de la matière organique ou inorganique à $680\text{ }^\circ\text{C}$, tandis que le Carbone Inorganique (IC) est mesuré après acidification et dégazage. Le COT est calculé par différence entre le Carbone Total et le Carbone Inorganique.



Figure 2.3 : Photo du COT mètre Sievers innovOX .

2.2.3. Méthodologie

- **System UV/chlore**

Tous les échantillons ont été préparés dans de l'eau distillée (ou dans des matrices pour les expériences portant sur l'effet des matrices naturelles). Des stocks de RG12 (500 mg/L) et de chlore (100 mM) ont été préparés et conservés dans un réfrigérateur à 4 °C. Ces solutions sont recouvertes de papier d'aluminium. Des dilutions appropriées ont été réalisées pour préparer des solutions à des concentrations opérationnelles. Pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant, un balayage spectral (200-800 nm) a été effectué sur une solution de RG12 à 20 mg L⁻¹ et à pH naturel. Le colorant présente une bande à $\lambda_{\text{max}} = 614$ nm (domaine visible), comme illustré sur la Figure 2.4 (a). Il convient de noter que ni λ_{max} ni l'absorbance à λ_{max} varient en fonction du pH pour une plage de pH de 3 à 13. Une courbe d'étalonnage, établie sur la base de la loi de Beer-Lambert, a été utilisée (Figure 2.4(b)) pour déterminer la concentration de RG12.

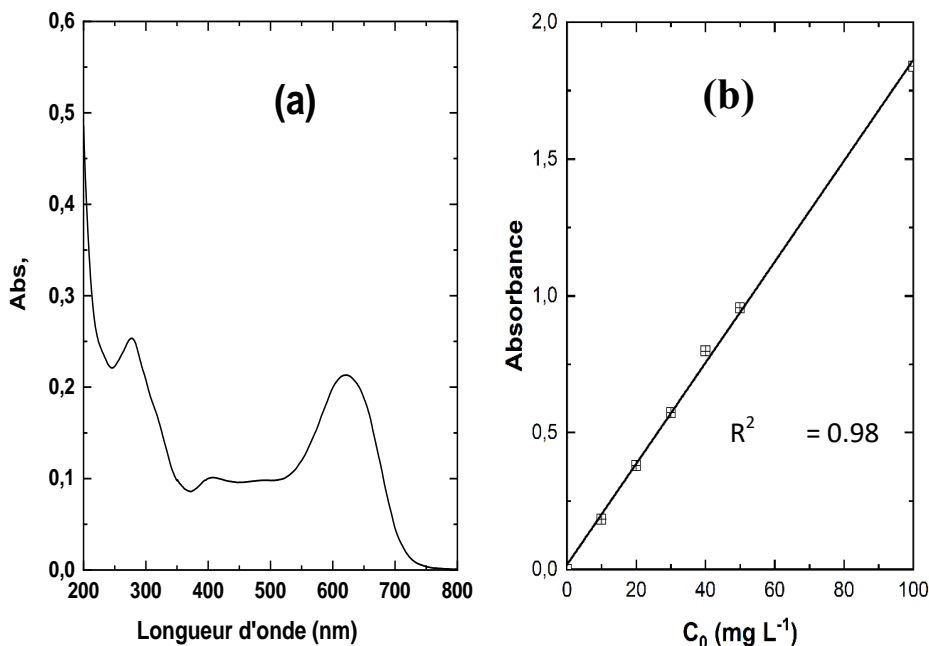


Figure 2.4 : Spectre d'absorption UV-visible (a) et courbe d'étalonnage (b) de RG12 en solutions aqueuses [$C_0 = 20$ mg L⁻¹ pour (a) et 1-100 mg L⁻¹ pour (b), pH ~ 5].

- **Système periodate/hydroxylamine (PI/HA)**

Les expériences ont été menées dans une cellule cylindrique en verre d'un volume de 250 mL sous un éclairage et une aération standard de laboratoire. La cellule a été placée

dans un bain d'eau à température contrôlée et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique à 300 tr/min. La solution réactionnelle a été préparée en ajoutant des quantités spécifiques d'hydroxylamine (HA) et de periodate (PI) à chaque solution de colorant et en ajustant le pH à l'aide d'une solution de H_2SO_4 (1 M) ou de NaOH (1 M). La réaction a été initiée en ajoutant une aliquote d'HA ou de PI dans un ordre prédéterminé et la variation de pH a été surveillée à l'aide d'un pH-mètre Jen-way 3505. L'absorbance des colorants a été mesurée à leurs longueurs d'onde d'absorption maximales à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Jenway 6405) immédiatement après le prélèvement d'échantillons à des intervalles prédéterminés. Les longueurs d'onde d'absorption maximales des colorants sont : 626 nm pour la Toluidine Blue (TB), 554 nm pour la Rhodamine B (RhB), 523 nm pour le Congo red (CR), 628 nm pour le Reactive green 19 (RG19), 517 nm pour la Safranine O (SO), 556 nm pour l'Eriochrome black T (EBT), et 545 nm pour la Basic fuchsine (BF).

De l'eau désionisée a été utilisée pour la préparation des solutions, sauf lorsque l'effet des matrices d'eau a été étudié. Des courbes d'étalonnage ont été utilisées pour déterminer les concentrations de colorant pendant les réactions d'oxydation en se basant sur

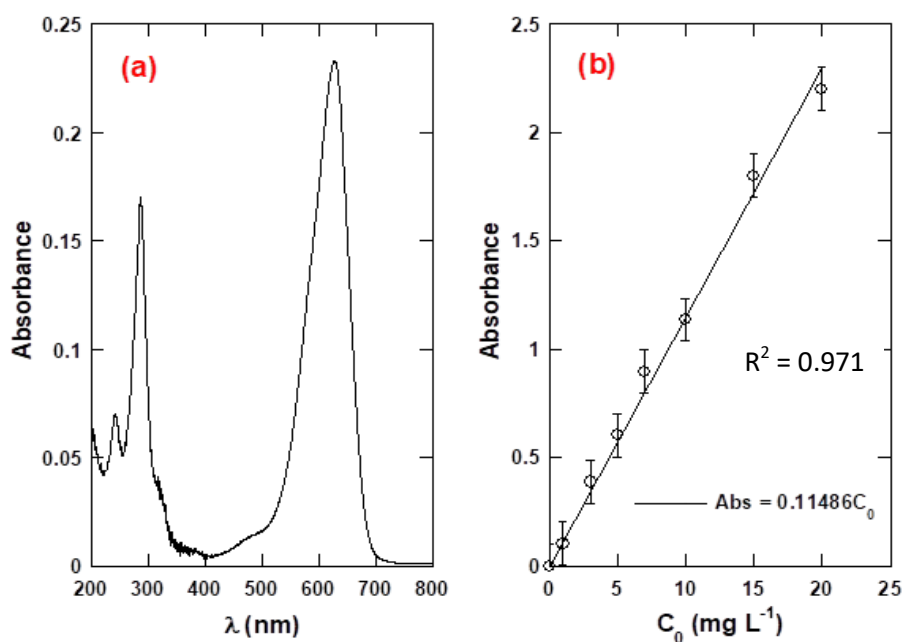


Figure 2.5 : Spectre d'absorption UV-visible (a) et courbe d'étalonnage (b) de BT en solution aqueuse [$C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ pour (a) et $1\text{-}20 \text{ mg L}^{-1}$ pour (b), pH ~ 6]. Le pH entre 2 et 11 n'a aucune influence sur λ_{max} .

l'équation de Lambert-Beer. Il est à noter que la Toluidine bleu est le colorant modèle principale de cette partie d'étude. Le spectre UV-Vis et la courbe d'étalonnage de TB sont portés sur la Figure 2.5.

Finalement, chaque expérience a été répétée au moins trois fois, et les résultats ont été présentés sous forme de moyennes avec des barres d'erreur indiquant les intervalles de confiance à 95%.

Références

- [1] Meghlaoui FZ., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 115685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [2] Neelakandeswari N., Sangami G., Dharmaraj N., Taek NK., Kim H, Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2011) 1592–1598. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.02.008>.
- [3] Sridharan G., Shankar A., Toluidine blue: A review of its chemistry and clinical utility, *J. Oral Maxillofac. Pathol.* 16 (2012) 251–255. <https://doi.org/10.4103/0973-029X.99081>.
- [4] Chadi NE., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., H_2O_2 /periodate (IO_4^-): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5 (2019) 1113–1123.
- [5] Chadi NE., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Influence of mineral water constituents, organic matter and water matrices on the performance of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ -advanced oxidation process, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5 (2019) 1985–1992. <https://doi.org/10.1039/c9ew00329k>.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DEGRADATION DU REACTIVE GREEN 12 PAR LE PROCEDE UV/CHLORE

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DEGRADATION DU REACTIVE GREEN 12 PAR LE PROCÉDE UV/CHLORE

Introduction

L'élimination des contaminants émergents des eaux usées est vraiment importante pour minimiser les risques pour la santé humaine et l'environnement. Au cours des dernières décennies, les procédés d'oxydation avancés (POA) pour le traitement des eaux usées ont attiré beaucoup d'attention. Les POA sont l'une des technologies prometteuses pour détruire la charge organique persistante et les polluants toxiques présents dans les eaux usées [1,2]. Ils sont basés sur la production et l'utilisation in situ d'espèces hautement réactives, telles que $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [3,4], qui peuvent dégrader la plupart des composés organiques avec des constantes de vitesse de deuxième ordre élevées de l'ordre de 10^8 – 10^{11} $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [5,6]. Les (POA) les plus connus comprennent l'UV associé à des oxydants (généralement, O_3 , H_2O_2 , IO_4^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), les réactifs de Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$), le Peroxone ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), la photocatalyse, la sonolyse et l'oxydation électrochimique [7–9].

Des efforts continus ont été déployés pour développer d'autres POA pour l'abattement des micropolluants de l'eau. En tant que technologie de désinfection verte en traitement de l'eau, l'ultraviolet (UV) est généralement combiné avec du chlore pour réaliser une désinfection à barrières multiples et maintenir une protection résiduelle. Avec l'ajout de chlore avant ou pendant la désinfection par les UV, l'utilisation combinée de l'UV et du chlore est devenue une POA émergente (UV/chlore process), non seulement pour l'inactivation des pathogènes d'origine hydrique, mais aussi pour la dégradation des micropolluants [10,11]. Des études antérieures ont rapporté une dégradation améliorée des polluants organiques par le processus UV/chlore [12–16], qui implique une série de réactions en chaîne initiées par la photo-décomposition du chlore (Tableau 3.1). Selon le mécanisme du Tableau 3.1, plusieurs espèces radicalaires, c'est-à-dire $\bullet\text{OH}$ et des espèces de chlore réactives (ECR : Cl^\bullet , ClO^\bullet et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$), et des espèces non radicalaires (Cl_2 , H_2O_2 et O_3) peuvent se former. Cependant, les espèces radicalaires sont les oxydants les plus attendus car elles ont des potentiels rédox plus élevés (2,43 V pour Cl^\bullet , 2,13 V pour $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et 1,5-1,8 V pour ClO^\bullet) et sont surtout impliquées dans la destruction de plusieurs contaminants de l'eau par le processus UV/chlore [13,15,24–26,16–23]. Ces radicaux réagissent avec les matières organiques pratiquement avec les mêmes mécanismes

(abstraction d'atome d'hydrogène, transfert d'électron ou addition à des bandes insaturées) [11]. Les constantes de vitesse de seconde ordre pour les réactions impliquant ces radicaux varient dans l'ordre de $\sim 10^8$ - $10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 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 $\text{Cl}_2\bullet^-$ [11,27]. $\bullet\text{OH}$ est non sélectif, tandis que les ECR sont des oxydants sélectifs qui réagissent de préférence avec les fractions riches en électrons [10]. Il a été rapporté que $\bullet\text{OH}$ était le radical prédominant dans la dégradation du ronidazole [28] et de l'ibuprofène [15] dans le système UV/chlore, tandis que les ECR étaient les oxydants clés dans l'élimination de l'acide benzoïque [18] et du triméthoprime [29]. Wang et al [17] ont constaté que $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}\bullet$ contribuaient, tous les deux, de manière significative à la dégradation de la carbamazépine par le système UV/chlore. Cependant, des études récentes suggèrent que le $\text{ClO}\bullet$ a également montré des performances exceptionnelles dans l'oxydation de l'acide nalidixique et de la caféine [20], ainsi que de nombreux autres composés [22]. En comparaison avec le procédé UV/H₂O₂, l'utilisation du système UV/chlore pour la dégradation de différents produits pharmaceutiques et de soins personnels s'est avérée plus efficace et moins impactée par la qualité de l'eau [19].

Malgré la richesse des travaux sur le processus UV/chlore, l'application de ce processus pour les effluents textiles est très limitée. Cela est peut-être dû à l'action de décoloration rapide du chlore seul sur les colorants, qui peut masquer son effet améliorateur lorsqu'il est combiné avec les UV. Cet obstacle peut être évité en utilisant de faibles doses de chlore avec un ajustement de pH à des conditions neutres ou basiques. D'autre part, bien que l'effet synergique de l'application de la lumière UV et du chlore soit généralement considérable, très peu d'informations sont disponibles sur l'influence des conditions de traitement sur le synergisme résultant.

Dans ce travail, le *C.I. reactive green 12 (RG12)*, un colorant azoïque textile réfractaire [30], a été sélectionné comme polluant modèle pour examiner entièrement la dépendance du synergisme aux conditions de traitement (pH, température, [chlore]₀ et [RG12]₀) dans le procédé UV/chlore. Les colorants azoïques, comprenant des liaisons -N=N- dans leur structure chimique, sont considérés comme l'un des polluants les plus répandus et les plus problématiques dans les industries textiles, cosmétiques, alimentaires et du cuir [31]. En raison de leurs propriétés physicochimiques, de leur persistance, de leur transportabilité facile et de leur forte solubilité dans l'eau [32], ces produits chimiques peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. De plus, ces contaminants sont connus ou soupçonnés d'être mutagènes et cancérigènes [33,34]. Divers procédés chimiques (coagulation-floculation, précipitation), physiques

(adsorption, microfiltration) et biologiques sont largement utilisés pour le traitement des eaux usées textiles, mais avec un succès plutôt limité en raison du fait que les colorants textiles sont délibérément conçus pour résister à la dégradation biologique, photo lytique et chimique [35]. Par conséquent, le traitement efficace des effluents contenant des colorants azoïques est devenu une préoccupation majeure.

Tableau 3.1 : Réactions principales dans le système UV/chlore sous une longueur d'onde d'irradiation de 254 nm .

n°	Reaction	constants	Ref.
(3.1)	$\text{HClO} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Cl}\cdot$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $\Phi_{\text{HClO}} = 1-4.5^a$	[28] [27]
(3.2)	$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}\cdot$	$(9 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $\Phi_{\text{ClO}^-} = 0.86-1.2^a$	[28] [11]
(3.3)	$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^3P) + \text{Cl}^-$	$\Phi_{\text{ClO}^-} = 0.074$	
(3.4)	$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1D) + \text{Cl}\cdot$	$\Phi_{\text{ClO}^-} = 0.13$	
(3.5)	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$\text{p}k_a = \sim 7.5$	[11]
(3.6)	$\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}^{\cdot-} + \text{H}^+$	$\text{p}k_a = \sim 11.9$	[6]
(3.7)	$\text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[18]
(3.8)	$\cdot\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[18]
(3.9)	$\cdot\text{OH} + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[11,18]
(3.10)	$\cdot\text{OH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{OH}^-$	$9.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
(3.11)	$\text{Cl}\cdot + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[18]
(3.12)	$\text{Cl}\cdot + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{Cl}^-$	$8.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[18]
(3.13)	$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}\cdot^- + \text{H}^+$	$2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	[11]
(3.14)	$\text{Cl}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HClO}\cdot^-$	$1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[18]
(3.15)	$\text{HClO}\cdot^- \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + \text{Cl}^-$	$k_8 = 6.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-8} = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
(3.16)	$\text{HClO}\cdot^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
(3.17)	$\text{HClO}\cdot^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\cdot^- + \text{OH}^-$	$1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
3.18)	$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2\cdot^-$	$k_7 = 8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-7} = 6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[36]
(3.19)	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HClO}\cdot^- + \text{H}^+$	$1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
(3.20)	$\text{Cl}_2\cdot^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HClO}\cdot^-$	$1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[18]
(3.21)	$\text{O}({}^1D) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\cdot\text{OH}$	$1.2 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
(3.22)	$\text{O}({}^3P) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
(3.23)	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{Cl}_2\cdot^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	$6.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[11]
(3.24)	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[6]
(3.25)	$\text{Cl}_2\cdot^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^-$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[11]
(3.26)	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[11]
(3.27)	$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$	$8.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[11]
(3.28)	$\text{ClO}\cdot + \text{ClO}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[11]
(3.29)	$\text{ClO}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}_3$	-	
(3.30)	$\text{HClO}\cdot^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\cdot^- + \text{OH}^-$	1×10^5	

(3.31)	$\text{HOCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{HOBr} + \text{Cl}^-$	$K30 = 1.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.32)	$\text{HOBr} + h\nu \rightarrow \text{Br}^\bullet + \bullet\text{OH}$	-	
(3.33)	$\text{HOBr} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{BrO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$K32 = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.34)	$\bullet\text{OH} + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrOH}^\bullet-$	$K33 = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.35)	$\text{BrOH}^\bullet- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k34 = 4.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.36)	$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightleftharpoons \text{Br}_2^\bullet-$	$k35 = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k-35 = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.37)	$\text{BrOH}^\bullet- + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^\bullet- + \text{OH}^-$	$k36 = 1.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.38)	$\text{Cl}^\bullet + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ClBr}^\bullet-$	$k37 = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k-37 = 1.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	
(3.39)	$\text{Cl}_2^\bullet- + \text{Br}^\bullet \rightleftharpoons \text{ClBr}^\bullet- + \text{Cl}^-$	$k38 = 4.0 \times 10^9$, $k-38 = 1.1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	
(3.40)	$\text{ClOH}^\bullet- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ClBr}^\bullet- + \text{OH}^-$	$k39 = 1.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k-39 = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	
(3.41)	$\text{Br}_2^\bullet- + \text{Cl}_2^\bullet- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$	$K40 = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.42)	$\text{Br}_2^\bullet- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^-$	$K41 = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.43)	$\text{BrCl}^\bullet- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{BrCl} + \text{OH}^-$	$K42 = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.44)	$\text{BrCl}^\bullet- + \text{Cl}_2^\bullet- \rightarrow \text{BrCl} + 2\text{Cl}^-$	$K43 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.45)	$\text{BrCl}^\bullet- + \text{Br}_2^\bullet- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl} + \text{Br}^-$	$k44 = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.46)	$\text{Br}_2^\bullet- + \text{Br}_2^\bullet- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Br}^-$	$k45 = 1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.47)	$\text{Br}_2^\bullet- + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Br}^-$	$k46 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.48)	$\text{BrO}^\bullet + \text{BrO}^\bullet \rightarrow \text{BrO}_2 + \text{OBr}^-$	$k47 = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(3.49)	$\text{BrCl}^\bullet- + \text{BrCl}^\bullet- \rightarrow \text{BrCl} + \text{Br}^- + \text{Cl}^-$	$k48 = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	

L'indice de synergie (*synergistic index, SI*) entre l'irradiation UV et le chlore a été calculé comme suit.

$$SI = \frac{r_{0,UV / \text{chlorine}}}{r_{0,UV} + r_{0,\text{chlorine}}}$$

Où r_0 représente la vitesse initiale de dégradation calculé pour chaque système indiqué.

3.1. Résultats et discussion

3.1.1. Synergie entre l'irradiation UV et le chlore pour la dégradation de RG12

La Figure 3.1 montre les cinétiques de dégradation de RG12 à 25 °C par UV, chlore et UV/chlore pour $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ (16,3 μM), $[\text{chlore}]_0 = 500 \mu\text{M}$ et pH 5. Comme il est clairement visible, des éliminations modérées de 35 % et 45 % ont été obtenues après 5

minutes avec les procédés UV et chlore, séparés, tandis que la combinaison UV/chlore permet une élimination complète du colorant à ce moment-là (5 min). La vitesse initiale de dégradation obtenue avec la somme des deux procédés séparés était de $5,01 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, tandis que le processus UV/chlore donnait $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Ainsi, un fort indice de synergie de 3,0 a été obtenu lors de la combinaison d'UV et de chlore pour la dégradation de ce colorant persistant. Des résultats similaires ont été obtenus par Huang et al [37] pour la destruction du chlorure de benzalkonium en utilisant le processus UV/chlore. La dégradation de la chloramphénicol, la carbamazépine et le triméthoprime ont également montré une forte synergie lorsque la chloration est couplée à l'irradiation ultraviolette à 254 nm [10,17,29]. La source de toutes ces synergies était certainement l'implication d'espèces oxydantes fortes générées par la photolyse du chlore. Comme déjà l'illustré dans l'introduction, les $\bullet\text{OH}$ et ECR ($\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$ et $\text{ClO}\bullet$) peuvent être générés lorsque la photolyse du chlore est réalisée à 254 nm (Tableau 3.1). L'implication de ces espèces dans la destruction de divers contaminants organiques a été bien confirmée [19].

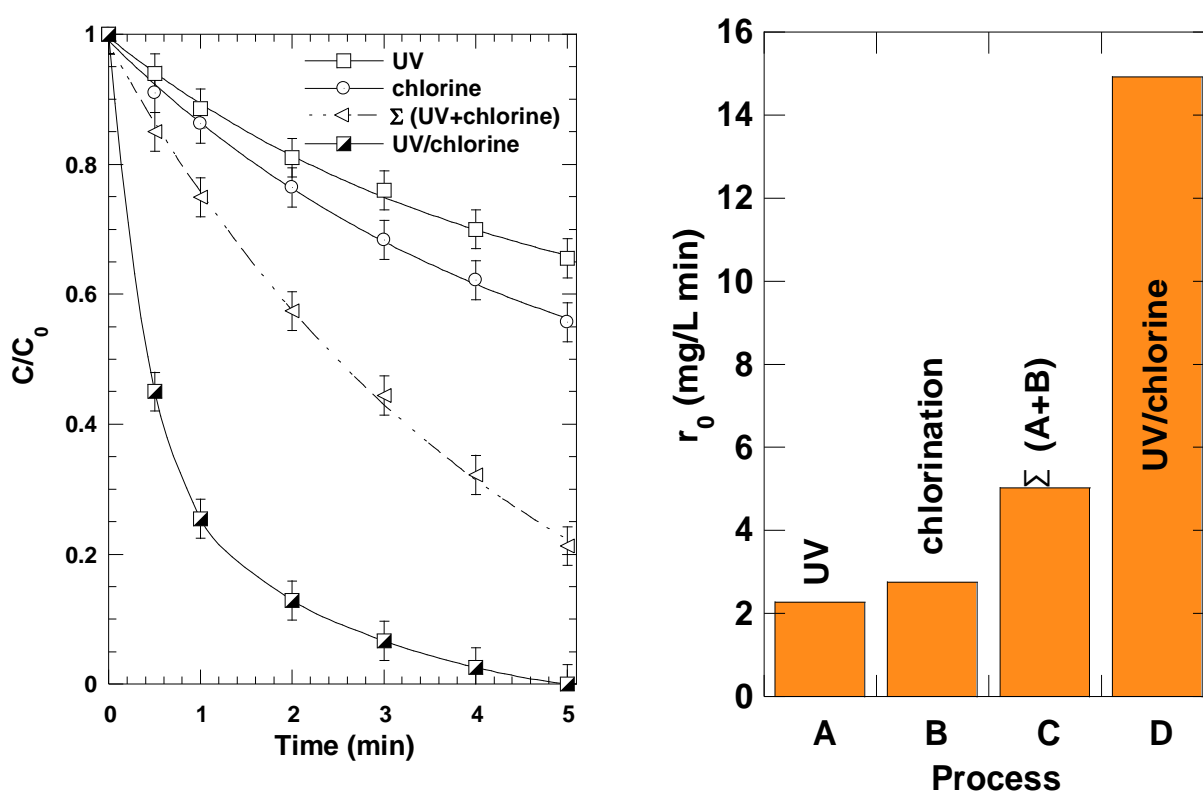


Figure 3.1 : Cinétique de dégradation de RG12 par UV, chlore et la combinaison UV/chlore (conditions : $V = 250 \text{ mL}$, intensité UV : 15 mW/cm^2 , $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ($16.32 \mu\text{M}$), $[\text{chlore}]_0 = 500 \mu\text{M}$, température : $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 5$).

3.1.2. Dépendance de l'effet synergique de la dose de chlore

L'effet de la chloration et du traitement UV/chlore sur la dégradation du RG12 ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$) à pH 5 a été étudié pour différentes doses initiales de chlore (80-600 μM). Les effets obtenus sur la cinétique d'élimination et les vitesses initiales de dégradation ont été représentés sur la Figure 3.2. Comme on peut le voir, le taux de dégradation lors de l'utilisation de l'UV/chlore a augmenté rapidement avec l'augmentation de la dose de chlore de 80 à 500 μM , puis a diminué. L'élimination du RG12 après seulement 2 minutes est passée de 38% à 80 μM de chlore à 52%, 81% et 87% à 200, 400 et 500 μM , respectivement. Cependant, il n'y a pas d'amélioration supplémentaire avec une élévation continue de $[\text{chlore}]_0$ de 500 à 600 μM . Par rapport à la chloration seule, le taux de dégradation a augmenté de 3,93, 4,22, 5,43 et 3,5 lorsque l'irradiation UV a été assistée par 80, 200, 400, 500 et 600 μM de chlore, respectivement (Figure 3.2, insérée). De même, par rapport à la somme des processus de chloration et d'irradiation UV séparément, signalée dans l'insert de la Figure 3.2 comme $\Sigma(\text{UV} + \text{chlore})$, l'indice de synergie est passé de 1,37 à 80 μM à 1,7 à 200 μM , 2,27 à 400 μM , 3 à 500 μM , puis a diminué à 2,27 à 600 μM (Tableau 3.2). Par conséquent, la meilleure performance du processus UV/chlore est obtenue avec une concentration de chlore de 500 μM . De même, Kong et al. [14] et Huang et al. [37] ont montré qu'un excès de chlore a des effets néfastes sur la dégradation du chlorure de benzalkonium et de l'atrazine par le processus UV/chlore. Cependant, les auteurs n'ont pas fourni l'effet de la dose de chlore sur l'effet synergique.

L'effet bénéfique de la dose de chlore dans l'intervalle de 80 à 500 μM sur le synergisme entre les traitements par UV et chlore est principalement attribué à l'augmentation de la concentration des espèces oxydantes ($\bullet\text{OH}$ et de ECR) dans le milieu réactionnel. Cinétiquement, à mesure que la concentration de chlore augmente, le rendement correspondant de radicaux libres réactifs augmente, provoquant une augmentation de la vitesse initiale de dégradation du colorant. Cependant, $\bullet\text{OH}$ ainsi que ECR peuvent être significativement quenchés par HClO/ClO^- à une dose élevée de chlore (Equations 3.9-3.12, Tableau 3.1), soit supérieure à 500 μM , ce qui inhibe l'oxydation du colorant. Les réactions de HClO avec $\text{Cl}\bullet$ et $\bullet\text{OH}$ ont des constantes de vitesse élevées (respectivement 3×10^9 et $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et les deux réactions produisent le radical moins réactif $\text{ClO}\bullet$ (Equations.3. 9 et 3.11). De plus, la constante de vitesse de la réaction entre HClO et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ n'a pas été trouvée, mais celle de ClO^- avec $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ est également trop élevée ($5,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et la réaction produit également $\text{ClO}\bullet$ [11]. Ainsi, le piégeage des radicaux induits par la photolyse de HClO pourrait être un phénomène compétitif pour la

dégradation des composés organiques à des niveaux élevés de chlore. De plus, les réactions de recombinaison radical-radical (Equations. 3.23-3.30) pourraient également limiter la disponibilité des radicaux dans la solution [38,39]. À une dose élevée de chlore, il se peut que la concentration de radicaux libres soit trop élevée, favorisant le piégeage des radicaux par eux-mêmes plutôt que leurs réactions avec les molécules organiques cibles. Un tel phénomène a été largement rapporté pour de nombreux POA [38,40].

Tableau 3.2 : L'indice synergique (IS) calculé, obtenu en appliquant le procédé UV/chlore pour l'élimination de RG12, dans différentes conditions expérimentales.

	Paramètres	Indice de synergie (IS)
	[chlore]₀ experience (Figure. 3.2)	
1	[chlore] ₀ = 80 mM	1.37
2	[chlore] ₀ = 200 mM	1.70
3	[chlore] ₀ = 400 mM	2.27
4	[chlore] ₀ = 500 mM	3.00
5	[chlore] ₀ = 600 mM	2.27
	C₀ experiences (Figure. 3.4)	
6	C ₀ = 10 mg L ⁻¹	2.13
7	C ₀ = 20 mg L ⁻¹	3.00
8	C ₀ = 30 mg L ⁻¹	1.92
9	C ₀ = 40 mg L ⁻¹	1.91
10	C ₀ = 50 mg L ⁻¹	1.88
	pH experiences (Figure. 3.3)	
11	pH 3	0.87
12	pH 4	0.95
13	pH 5	3.00
14	pH 7	2.20
15	pH 9	2.03
16	pH 11	2.07
	Temperature experiences (Figure. 3.5)	
17		3.00
18	T = 25 °C	2.09
19	T = 35 °C	1.35
20	T = 45 °C	1.20
	T = 55 °C	

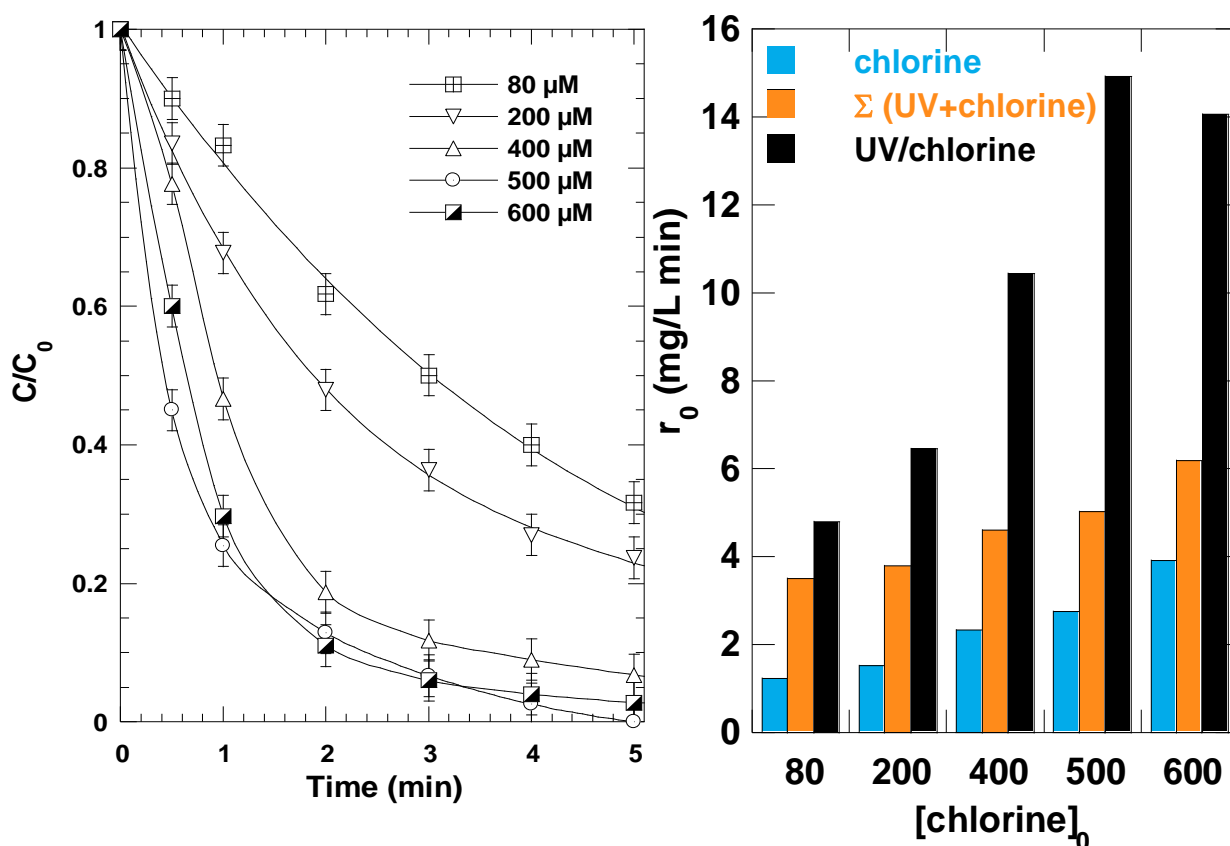


Figure 3.2 : Effet de la concentration initiale de chlore sur la cinétique de dégradation de RG12 par le procédé UV/chlore (conditions : Intensité UV : 15 mW/cm², C₀ = 20 mg L⁻¹ (16.32 μM), [chlore]₀ = 80-600 μM , , température : 25 \pm 1 °C, pH ~ 5.

3.1.3. Dépendance de l'effet synergique au pH de la solution

L'effet de différents pH initiaux dans l'intervalle de pH 3 à 10,5 sur la dégradation de RG12 par les systèmes UV/chlore et chlore seul a été évalué pour une concentration initiale de chlore de 500 μM et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.3. La vitesse de dégradation suit l'ordre pH 3~5 > pH 7~9 > pH 10.5. Des vitesses initiales de dégradation plus élevées d'environ 15 mg L⁻¹ min⁻¹ ont été obtenus à pH 3 et 5, suivies d'environ 11 mg L⁻¹ min⁻¹ pour pH 7 et 9, puis 7,2 mg L⁻¹ min⁻¹ pour pH 10,5 (Figure 3.3, insérée). De même, Wang et al. [26] ont rapporté que la dégradation d'iodoforme dans le système UV/chlore diminuait avec l'augmentation du pH dans la plage 5-9. La dégradation de trois régulateurs lipidiques, à savoir le gemfibrozil, le bézafibrate et l'acide clofibrique, par le système UV/chlore a également diminué avec l'augmentation du pH de 5 à 8,4. Pan

et al. [41] ont rapporté que lorsque le pH passait de 6 à 9, le taux de dégradation de naproxène diminuait d'environ deux fois.

D'autre part, la vitesse de dégradation de RG12 par le chlore seule était plus élevée à pH 3 et 4 (respectivement 15,18 et 13,3 mg L⁻¹ min⁻¹), mais il se stabilise à des taux faibles d'environ 2,7-3.0 mg L⁻¹ min⁻¹ pour les pH 5-9 (Figure 3.3, insérée). Cependant, le pH 10,5 entraîne une vitesse de dégradation très faible de 0,9 mg L⁻¹ min⁻¹. Le rapport du taux d'élimination de RG12 par UV/chlore à celui de la chloration varie comme suit : ~1 à pH 3, 1,11 à pH 4, 5,43 à pH 5, 4,15 à pH 9 et 8,0 à pH 10,5. En revanche, comparé à la somme de la chloration et de la photolyse séparément, c'est-à-dire $\Sigma(\text{UV}+\text{chlore})$, l'indice de synergie variait de 0,86 pour pH 3, 0,95 pour pH 4, 3.0 pour pH 5, 2,2 pour pH 7 et 2.0 pour pH 9-10,5. Par conséquent, il n'y avait pas de synergie entre l'UV et la chloration lorsque le processus UV/chlore était appliqué dans des conditions acides, c'est-à-dire à pH 3 et 4. La meilleure synergie a été trouvée à pH 5, bien que les milieux neutres et basiques produisent également une synergie positive.

D'autre part, le pH de la solution affecte à la fois les spéciations du polluant et du chlore. Les valeurs de pK_a du chlore sont d'environ 1 et 7,5 [11]. Les espèces de chlore sont principalement distribuées comme suit : Cl₂ à pH < 3, acide hypochloreux (HClO) à 4 < pH < 6,5 et hypochlorite (ClO⁻) à pH ≥ 8 [11]. L'activité chimique des espèces de chlore diminue dans l'ordre Cl₂ < HClO < ClO⁻ [42]. De plus, la réactivité de l'HClO avec les composés organiques est beaucoup plus élevée à des conditions légèrement acides, c'est-à-dire à pH 4, qu'à des pH proches de la neutralité (5-6) [42]. D'autre part, le RG12 est caractérisé par cinq pK_a de -2,5, 10,5, 11, 11,25 et 11,5 [43]. Ainsi, le RG12 conserve la même forme moléculaire dans la plage de pH étudiée, de 3 à 10,5. Cette affirmation a été confirmée par les résultats de la photolyse présentés dans l'insérée de la Figure 3.3, où des taux de dégradation pratiquement similaires ont été obtenus par UV seule à différents pH. Par conséquent, la grande variation du taux de dégradation du RG12 dans les différents systèmes par rapport au pH peut être attribuée uniquement à la réactivité variable des espèces du chlore. À pH 3-5, l'efficacité de dégradation du RG12 par le processus UV/chlore est la même car le chlore existe principalement sous forme d'acide hypochloreux. Comme le rendement quantique Φ de la photolyse du chlore à 254 nm est plus élevé pour HOCl ($\Phi = 1,64$) que pour ClO⁻ ($\Phi = 0,84 \text{ mol Es}^{-1}$) [11], plus de radicaux libres réactifs ont été formés à pH plus bas. Cependant, le taux élevé de la chloration à pH 3 par rapport à pH 5 était probablement dû à la réactivité élevée d'HClO avec les composés organiques dans des conditions acides. En passant à un pH 7, le chlore existe sous forme

d'un mélange de 20% d' HClO et de 80% de ClO^- . Le rendement quantique de la photo-décomposition du chlore à pH 7 était de 1,51, soit seulement 92% de celui à pH 5 ($\Phi = 1,64$). Ainsi, la photolyse du chlore à pH 7 pourrait produire un taux de production (de radicaux libres) plus faible dans la solution qu'à pH 5.

Étonnamment, le rapport des vitesses de dégradation initiales à pH 7 et pH 5, c'est-à-dire $14,91/11,97 = 0,8$, est très comparable au rapport entre les rendements quantiques de la photo-décomposition du chlore à pH 7 et pH 5, c'est-à-dire $1,51/1,64 = 0,92$. Notant que la réactivité du chlore avec RG12 reste pratiquement constante dans la plage de pH de 5 à 9 (Figure 3.3, insérée). Dans des conditions basiques (pH 10,5), ClO^- est la seule espèce de chlore dont le rendement quantique photo lytique est très faible ($\Phi = 0,84$ [11]). Ainsi, la quantité de radicaux libres dans un milieu fortement basique pourrait être beaucoup plus faible que celle à pH neutre. Ici, le rapport des vitesses de dégradation initiales à pH 10,5 et pH 7, c'est-à-dire $7,2/11,97 = 0,6$, a presque la même valeur que $\Phi_{\text{pH } 7}/\Phi_{\text{pH } 10,5}$, c'est-à-dire 0,56. Par conséquent, la tendance de nos résultats de pH est cohérente avec les rendements quantiques déterminés pour la photo-décomposition des espèces de chlore. D'autre part, les effets de piégeage de $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}\bullet$ par OCl^- sont plus important que ceux par HOCl , et les réactions de piégeage forment $\text{ClO}\bullet$ (Equations. 3.9-3.12). Cela constitue un autre facteur jugeant la diminution de la vitesse d'élimination de RG12 dans le système UV/chlore avec l'augmentation du pH de la solution.

Enfin, étant donné que l'irradiation UV a produit des taux de dégradation pratiquement similaires pour les différents pH étudiés (Figure 3.3, insérée), l'absence de synergie entre les rayons UV et le chlore pour la dégradation de RG12 à pH 3 et 4 (Tableau 3.2) était principalement due au taux élevé de chloration en conditions acides. De plus, à pH 3, une petite fraction de chlore (~ 3%) existe sous forme de Cl_2 , qui est plus réactif que HOCl [42]. Comme on peut le voir dans l'insérée de la Figure 3.3, le chlore a éliminé RG12 à des taux initiaux de 15,18 et 13,3 $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour les pH 3 et 4, respectivement. Les taux d'élimination correspondants lors du processus UV/chlore étaient de 15,09 et 14,9 $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour les pH 3 et 4, respectivement. Par conséquent, la lumière UV affecte négativement la chloration de RG12 en conditions acides. Cependant, la forte synergie observée à pH 5-10,5 (Tableau 3.2) était due aux taux de chloration très faibles par rapport au processus UV/chlore.

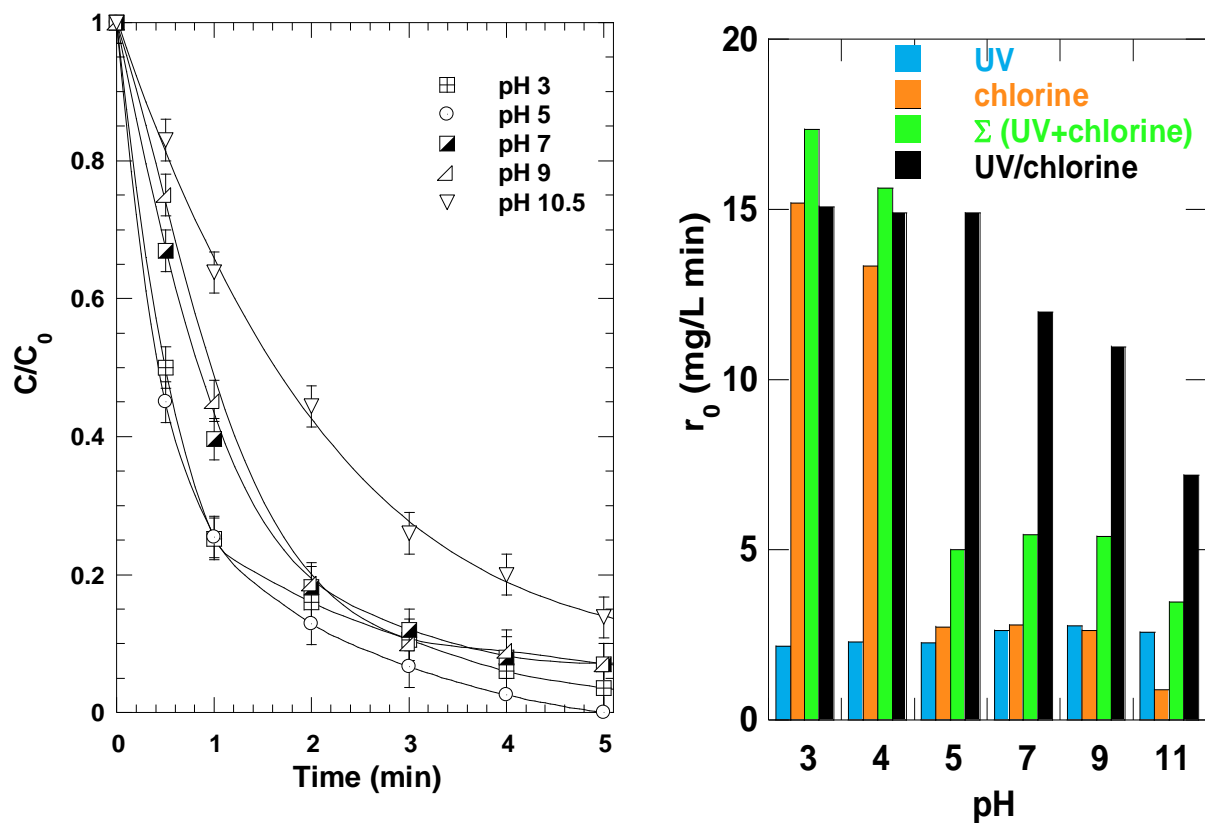


Figure 3.3 : Effet du pH initial de la solution sur la cinétique de dégradation de RG12 par le procédé UV/chlore (conditions : Intensité UV : 15 mW/cm², C₀ = 20 mg L⁻¹ (16.32 μM), [chlore]₀ = 500μM, température : 25 ± 1 °C, pH ~ 3-10.5).(La Figure insérée représente la variation du taux d'élimination initial de RG12 (r₀) en fonction du pH initial de la solution pour la chloration seule, les UV seuls et la combinaison UV/chlore (la somme des deux procédés séparément, Σ (UV+chlore), a été ajoutée pour comparaison avec le procédé combiné).

3.1.4. Dépendance de l'effet synergique à la concentration initiale de RG12

La Figure 3.4 montre l'effet de la dose initiale du colorant (C₀ = 10-50 mg L⁻¹) sur l'efficacité du processus UV/chlore à pH 5 et [chlore]₀ = 500 μM. L'élimination du colorant après 2 minutes de traitement est passée de 92% à 10 mg L⁻¹ à 80% à 30 mg L⁻¹, 70% à 40 mg L⁻¹ et 59% à 50 mg L⁻¹. En revanche, la vitesse de dégradation initiale (r₀) a augmenté de manière significative avec l'augmentation de C₀, atteignant un optimum d'environ 19,4 mg L⁻¹ min⁻¹ pour C₀ ≥ 30 mg L⁻¹ (Figure 3.4, insérée). Cela implique que :

- (i) La vitesse de dégradation de RG12 est impossible à expliquer par une loi cinétique de pseudo-première ordre puisque il manqué d'évolution linéaire de r_0 en fonction de C_0 .
- (ii) Le processus de dégradation dépend des concentrations à la fois de RG12 et des radicaux libres.

L'augmentation de C_0 , à des conditions photochimiques et opératoires fixes (intensité d'irradiation, température, pH et dose de chlore), pourrait augmenter la fraction de radicaux captés par les molécules organiques et limiter les phénomènes de recombinaison radical-radical. La vitesse d'élimination du colorant pourrait ensuite être augmentée à une concentration plus élevée de C_0 . Cependant, cette tendance n'a été observée que pour une augmentation de C_0 jusqu'à 30 mg L^{-1} . Au-dessus de 30 mg L^{-1} , r_0 passe par un état stable, qui peut être expliqué par un effet de filtre interne [44]. Une augmentation de C_0 conduit à une augmentation de la densité optique interne et la solution devient plus imperméable à l'irradiation lumineuse. Par conséquent, seule une faible portion de la lumière peut être absorbée par le chlore, ce qui réduit ensuite l'efficacité de dégradation. Ce scénario a été confirmé par les expériences de la photolyse seule, dans lesquelles la vitesse de dégradation de RG12 a montré un optimum net à 30 mg L^{-1} (Figure 3.4, insérée).

L'insert de la Figure 3.4 montre que le taux de chloration de RG12 a légèrement augmenté avec une augmentation de C_0 , mais à des niveaux bien inférieurs à ceux obtenus par UV/chlore. Par rapport à la chloration seule, le traitement UV/chlore a augmenté r_0 de facteurs de 3,7, 5,43, 3 et 2,22 pour $C_0 = 10, 20, 30$ et 50 mg L^{-1} , respectivement. Cependant, comparé à la somme des traitements UV et chlore séparément, le processus UV/chlore a montré un indice de synergie de 2,12 à 10 mg L^{-1} , 3 à 20 mg L^{-1} et 1,9 à $30-50 \text{ mg L}^{-1}$ (Tableau 3.2). Par conséquent, il semble qu'il existe une concentration optimale, inférieure à la concentration d'état stable C_0 , pour une meilleure performance du processus UV/chlore.

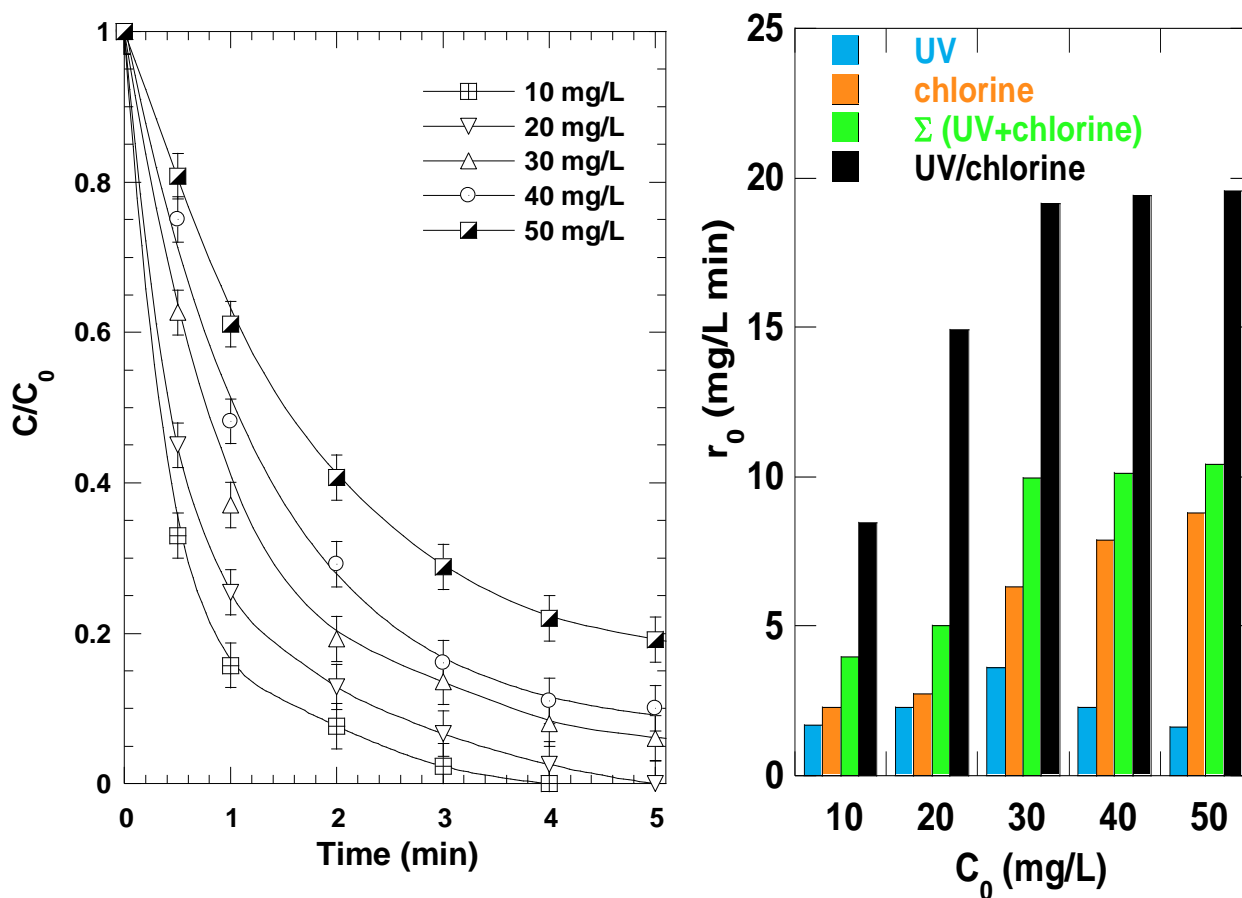


Figure 3.4 : Effet de la concentration initiale de colorant sur la cinétique de dégradation du RG12 par le procédé UV/chlore (conditions : Intensité UV : 15 mW/c m², C₀ = 10-50 mg L⁻¹ (8,16-40,08μM), [chlore]₀ = 500 μM, , température : 25 ± 1 °C, pH ~ 5). La Figure insérée représente la variation du taux d'élimination initial de RG12 (r₀) en fonction de la concentration initiale de colorant pour la chloration seule, les UV seuls et la combinaison UV/chlore (la somme des deux procédés séparément, $\Sigma(UV+chlore)$, a été ajoutée pour comparaison avec le procédé combiné).

3.1.5. Dépendance de l'effet synergique à la température

La Figure 3.5 résume l'effet de la température du liquide entre 25 et 55 °C sur l'élimination de RG12 par les systèmes chlore, UV et UV/chlore à pH 5 et [chlore]₀ = 500 μM. Comme on peut le constater, la température a presque un impact marginal sur l'élimination du colorant par le procédé UV/chlore. Cependant, les taux de chloration et de photolyse de RG12 ont tous les deux augmenté progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à 55 °C (Figure 3.5, insérée). La pente de l'accélération du taux lors de la chloration seule était plus prononcée que celle du traitement photo lytique. La chloration a

induit une augmentation de r_0 d'environ deux fois pour chaque élévation de 10 °C, tandis que le traitement UV n'augmente r_0 que de 1,54 fois lorsque la température passe de 25 à 55 °C. Ces résultats ont entraîné une réduction de l'indice de synergie entre la lumière UV et le chlore de 3 à 25 °C, à 2 à 35 °C, 1,35 à 45 °C et 1,19 à 55 °C. Par conséquent, il est très approprié de faire fonctionner le processus UV/chlore à une température plus basse pour assurer un effet synergique plus élevé avec des dépenses énergétiques moins coûteuses.

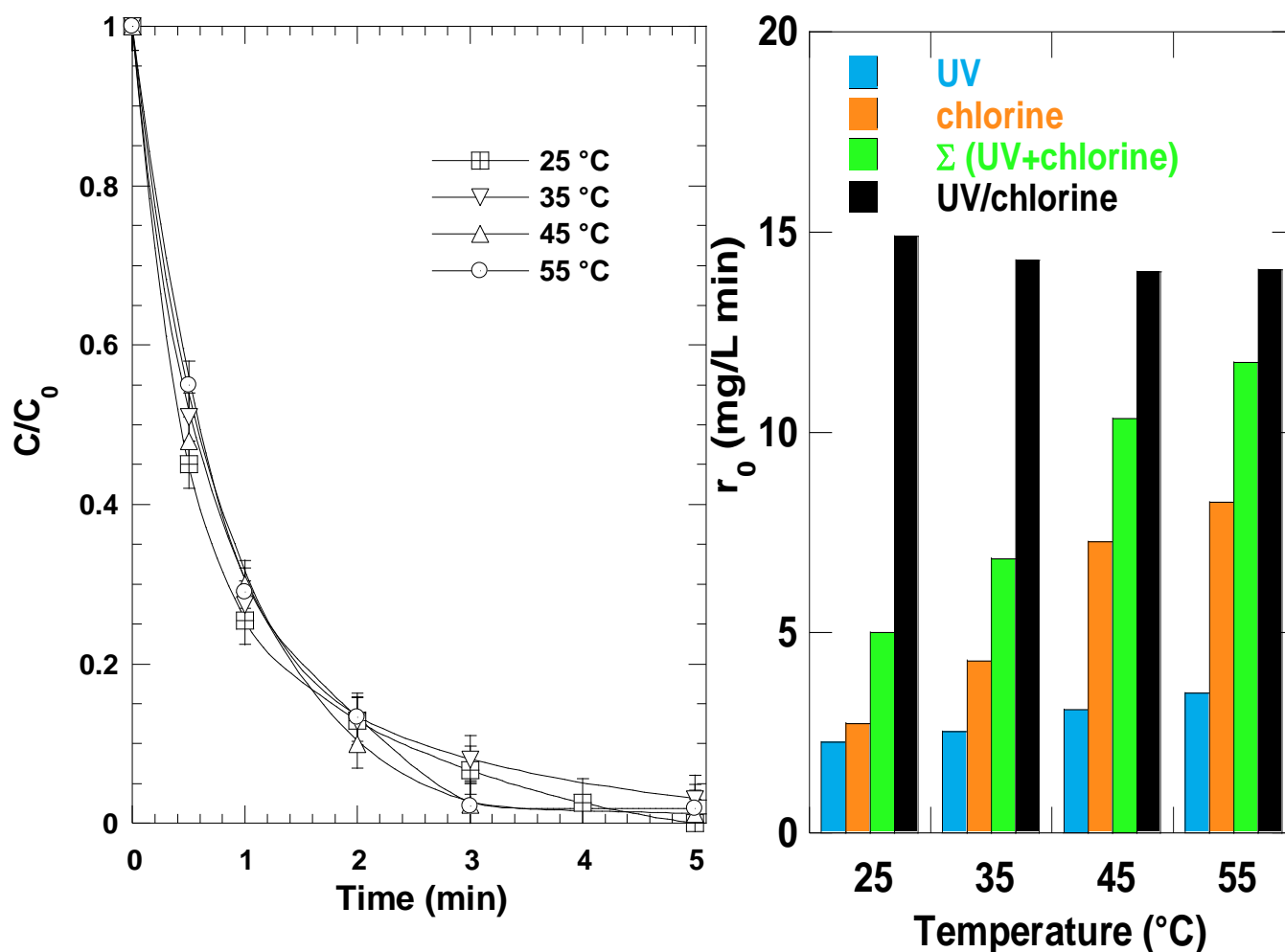


Figure 3.5 : Effet de la température sur la vitesse d'élimination du RG12 par le procédé UV/chlore (conditions : Intensité UV : 15 mW/c m², $C_0 = 20$ mg L⁻¹ (16.32 μ M), [chlore]₀ = 500 μ M, , température : 25 -55 °C, pH ~ 5). La Figure insérée représente la variation du taux d'élimination initial de RG12 (r_0) en fonction de la température pour la chloration seule, les UV seuls et la combinaison UV/chlore (la somme des deux procédés séparément, Σ (UV+chlore), a été ajoutée pour comparaison avec le procédé combiné).

3.1.6. Rôles des radicaux

Pour identifier le rôle des espèces radicalaires dans la dégradation de RG12 par le système UV/chlore, des piègeurs spécifiques à radicalaires ont été utilisés. Tout d'abord, le rôle de l'ozone a été supprimé en purgeant continuellement les solutions avec différents gaz inertes (argon, N₂ ou CO₂) pour éliminer l'O₂ responsable de la formation d'O₃ via la réaction 3.22 du Tableau 3.1. La Figure 3.6(a) montre que quel que soit le gaz de saturation, le même rendement de dégradation que celui de l'air a été obtenu, ce qui signifie que l'O₃ n'a aucune contribution à la dégradation de RG12. D'autre part, l'implication de radicaux libres a été confirmée par l'acide ascorbique (AA) ; un agent réducteur bien connu qui piège pratiquement tous les types de radicaux [39]. L'ajout d'AA à 1 mM a supprimé à 96% le taux de dégradation de RG12 (Figure 3.6(b)), confirmant le rôle central des espèces radicalaires dans la dégradation de RG12.

La contribution du radical hydroxyle a été évaluée en ajoutant du nitrobenzène (NB). Le NB réagit fortement avec •OH ($k_{\text{NB,OH}} = 3,9 \times 10^9$ [27]), tandis que sa photolyse et sa réaction avec les ECR sont négligeables [11,27,30]. En ajoutant 1 mM de NB dans le milieu réactionnel, l'élimination du colorant après 5 minutes est passée de 100% sans NB à 63% avec 1 mM de NB et 40% avec 10 mM de NB (Figure 3.6(c)). Notant que les deux doses de NB utilisées assurent un excès de NB de 61 et 612 fois supérieur à celui de RG12. Par conséquent, •OH peut contribuer de manière significative (jusqu'à environ 60%) à la dégradation de RG12 par le système UV/chlore.

Récemment, Meghlaoui et al. [30] ont rapporté que Cl₂•⁻ était la principale espèce responsable de la dégradation de RG12 par le système Fe(II)/chlore. Leurs résultats ont indiqué que l'addition de NaCl à 1 et 10 mM améliorerait significativement le taux de dégradation, car les ions chlorure (Cl⁻) peuvent réagir avec les radicaux Cl• pour produire des Cl₂•⁻ supplémentaires pour la dégradation de RG12 [30]. Sur la base de ces résultats, si Cl₂•⁻ contribuait à la dégradation de RG12 par le système UV/chlore, nous pourrions être en mesure d'améliorer le taux de dégradation du colorant en ajoutant du NaCl. Des expériences ont été menées avec 1 et 10 mM de NaCl et les résultats obtenus sont donnés dans la Figure 3.6(d). Comme on peut le voir, la présence de NaCl a amélioré le taux de dégradation du colorant. L'élimination du colorant après seulement 1 min est passée de 74% (sans chlorure) à 93% en présence de chlorure à 1 ou 10 mM. La vitesse initiale de dégradation de RG12 a augmenté d'environ 20% en présence de NaCl, ce qui signifie que Cl₂•⁻ a également contribué au processus de dégradation par le système UV/chlore.

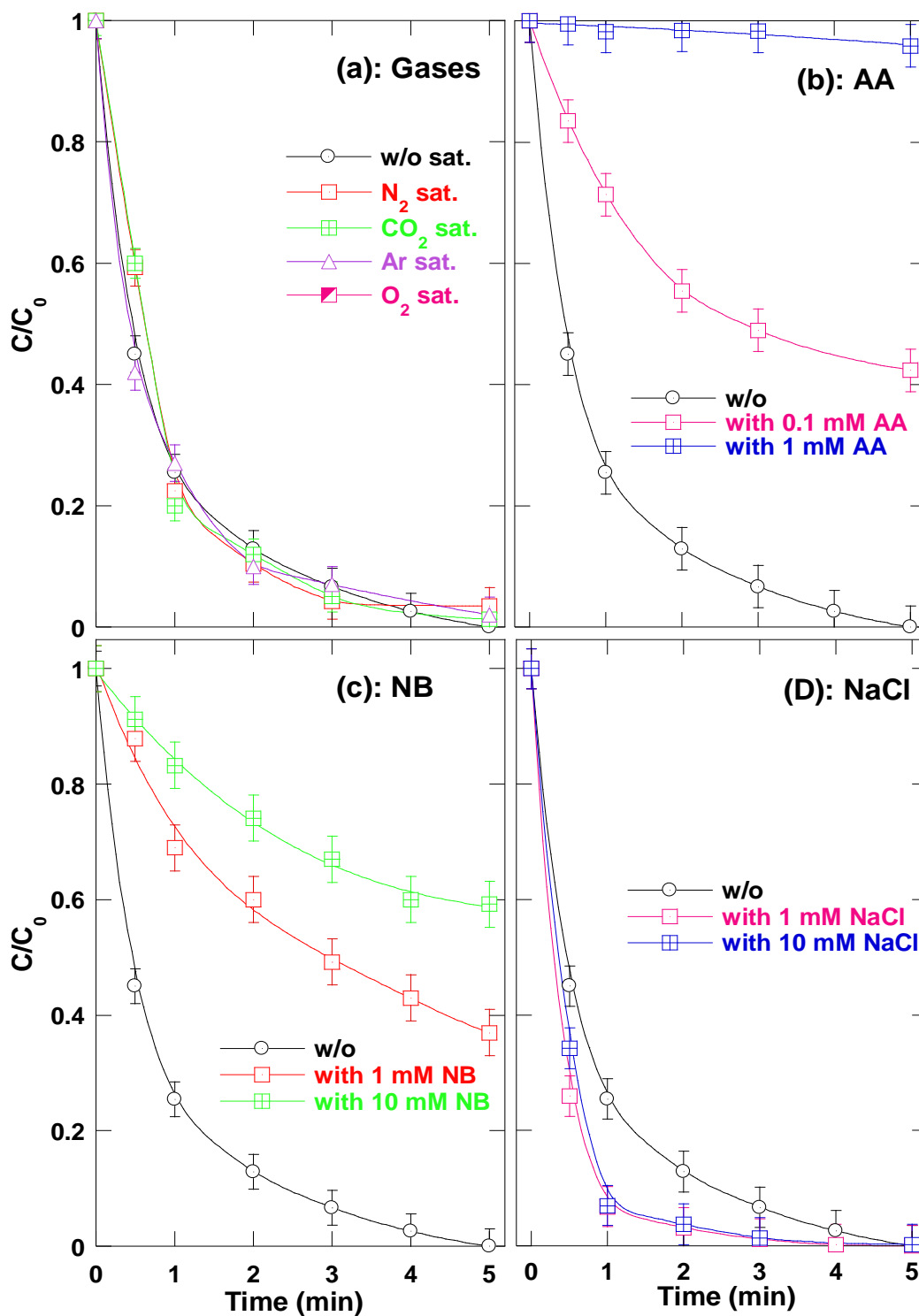


Figure 3.6 : Effet des gaz de saturations (a), acide ascorbique (B), nitrobenzène (c) et le chlore de potassium (d) sur la cinétique de dégradation du RG12 par le procédé UV/chlore (conditions : Intensité UV : 15 mW/c m², C₀ = 20 mg L⁻¹ (16.32μM), [chlore]₀ = 500 μM, , température : 25 -55 °C, pH ~ 5).

Cependant, la constante de vitesse de la voie (i), soit $8,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, est beaucoup plus élevée que celles de toutes les autres voies [$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ de la voie (ii) et $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ de la voie (iii)], en supposant que sa constante de vitesse avec RG12 est de l'ordre de $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11]. Par conséquent, Cl^\bullet pourrait être principalement consommé par la voie (i) et, par conséquent, son implication dans le processus de dégradation est insignifiante. En fait, une durée de vie de moins de 5 μs a été estimée pour Cl^\bullet , contre des fractions de millisecondes pour $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ [45]. Par conséquent, la contribution de ClO^\bullet peut également être négligée, car elle est issue de la réaction de Cl^\bullet avec HClO (Equation 3.11).

Par conséquent, les études actuelles sur les piègeurs de radicaux ont révélé que la dégradation de RG12 par UV/chlore était principalement entraînée par $^\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, générés lors de la réaction photolytique du chlore et de leurs réactions associées.

Conclusion

Dans cette étude, de fortes corrélations entre l'indice de synergie (SI) et les conditions de traitement dans le procédé AOP UV/chlore ont été obtenues. Connaître les conditions optimales présente de grands avantages car cela permet d'éviter l'utilisation d'excès de réactifs (chlore et acide et base utilisés pour l'ajustement du pH) et les pertes d'énergie par chauffage. La performance du traitement combiné pour la dégradation du RG12 était beaucoup plus synergique pour des doses moyennes de chlore et de RG12, à une température plus basse et dans une plage de pH de 5-10. Cependant, des conditions acides et des températures de liquide plus élevées ont un effet préjudiciable sur l'effet synergique. De plus, des doses plus élevées de chlore réduisent l'efficacité du processus UV/chlore en consommant les radicaux générés lors de la photodissociation du chlore et de leurs réactions subséquentes dans le milieu aqueux. La synergie est principalement causée par l'implication de $^\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, qui jouent un rôle dominant dans le processus de dégradation.

Enfin, même si une quantité significative d'informations a été fournie ici, des efforts supplémentaires devront être menés à l'avenir pour évaluer la dépendance de la minéralisation (COT) aux conditions de process. De plus, une analyse complète des sous-produits et une évaluation de la toxicité peuvent encore être nécessaires.

Références

- [1] Gałol M., Przyjazny A., Boczkaj G., Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review, *Chem. Eng. J.* 338 (2018) 599–627. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>.
- [2] Kanakaraju D., Glass B D., Oelgemöller M, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *J. Environ. Manage.* 219 (2018) 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.
- [3] Wang J L., Xu L J., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
- [4] Petri B J., Watts R J., Tsitonaki A., Crimi M., Teel A L., Fundamentals of ISCO using persulfate, in: R.L. Siegrist, M. Crimi, T.J. Simpkin (Eds.), *Situ Chem. Oxid. Groundw. Remediat.*, Springer, New York, 2011: p. 150.
- [5] Neta., 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. [https://doi.org/0047-2689/88/031027-258/\\$21.00](https://doi.org/0047-2689/88/031027-258/$21.00).
- [6] Buxton G V., Greenstock C L., Helman W P., Ross A B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\text{O}^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 515–886. [https://doi.org/0047-2689/88/020513-374\\$20.00](https://doi.org/0047-2689/88/020513-374$20.00).
- [7] Stefan A I., *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*, IWA Publishing, London, UK, 2017.
- [8] Parsons S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK, 2004.
- [9] Ncibi M C., Matilainen A., Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources : A comprehensive review, 208 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.009>.
- [10] Dong H., Qiang Z., Hu J., Qu J., Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes, *Water Res.* 121 (2017) 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.030>.
- [11] DE Laat J., Stefan M., UV/chlorine process, in: M.I. Stefan (Ed.), *Adv. Oxid. Process. Water Treat.*, IWA Publishing, London, UK, 2017: pp. 383–428.
- [12] Miklos D B., Remy C., Jekel M., Linden K G., Drewes J E., Hübner E., Evaluation of

- advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- [13] Kong X., Li X., Wu Z., Ren Z., Guo K., Fang J., Hua Z., Hou S., Hua Z., Li X., Fang J., Wu Z., Ren Z., Guo K., Fang J., Hua Z., Hou S., Hua Z., Li X., 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>.
- [14] 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.068>.
- [15] Xiang Y., Fang J., Shang C., Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 90 (2016) 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.069>.
- [16] Wang W L., Wu Q Y., Li Z M., Lu Y., Du Y., Wang T., Huang N., Hu H Y., Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: Carbamazepine degradation and toxicity changes, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.097>.
- [17] Wang W L., Wu Q Y., Huang N., Wang T., Hu H Y., Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species, *Water Res.* 98 (2016) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>.
- [18] Fang J., Fu Y., Shang C., The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1859–1868. <https://doi.org/10.1021/es4036094>.
- [19] Guo K., Wu Z., Fang J., UV-based advanced oxidation process for the treatment of pharmaceuticals and personal care products, in: Arturo J. Hernández-Maldonado, Lee Blaney (Eds.), *Contam. Emerg. Concern Water Wastewater*, Elsevier Inc., 2020: pp. 367–408. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00010-9>.
- [20] Wu Z., Guo K., Fang J., Yang X., Xiao H., Hou S., Kong X., Shang C., Yang X., 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.028>.
- [21] Deng J., Wu G., Yuan S., Zhan X., Wang W., Hu Z H., Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and

- degradation pathways, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 371 (2019) 151–158.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.043>.
- [22] Guo K., Wu Z., Shang C., Yao., Hou S., Yang X., Song W., Fang J., Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 10431–10439.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>.
- [23] Guo Z., Lin Y., Xu B., Huang H., Zhang T., Tian F., Gao N., Degradation of chlortoluron during UV irradiation and UV / chlorine processes and formation of disinfection by-products in sequential chlorination, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 412–419.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.074>.
- [24] Wang W., Zhang X., Wu Q., Du Y., Hu H., Degradation of natural organic matter by UV / chlorine oxidation : Molecular decomposition , formation of oxidation byproducts and cytotoxicity, 124 (2017) 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.029>.
- [25] Wang WL., Wu K Y., Huang N., Wang T., Hu H Y., Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species, *Water Res.* 98 (2016) 190–198.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>.
- [26] Wang A., Lin Y., Xu B., Hu C., Xia., Zhang T., Chu W., Kinetics and modeling of iodoform degradation during UV / chlorine advanced oxidation process, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.061>.
- [27] 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. <https://doi.org/10.1039/c6ew00029k>.
- [28] Qin L., Lin Y L., Xu B., Hu C Y., Tian F X., Zhang T Y., Zhu W Q., Huang H., Gao N Y., Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes, *Water Res.* 65 (2014) 271–281.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.041>.
- [29] 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.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.011>.
- [30] Meghlaoui F Z., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe(II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl₂[rad]⁻)-mediated

- transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 115685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [31] Pereira L., Alves M., Dyes-Environmental Impact and Remediation, in: E.G. A. Malik (Ed.), *Environ. Prot. Strateg. Sustain. Dev. Sustain.*, Springer, London, 2012: pp. 111–162. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_5.
- [32] 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.* 126 (2018) 557–564. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.059>.
- [33] Brown M A., De Vito S O., Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23 (1993) 249–324. <https://doi.org/10.1080/10643389309388453>.
- [34] Bendjama H., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., UV-photolysis of Chlorazol Black in aqueous media: Process intensification using acetone and evidence of methyl radical implication in the degradation process, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 368 (2019) 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.047>.
- [35] Konstantinou K I., Albanis T A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 49 (2004) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.
- [36] Buxton G V., Bydder M., Arthur Salmon G., Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part I The equilibrium ClMNSbd+Cl-Cl₂-, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 653–657. <https://doi.org/10.1039/a707377a>.
- [37] 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.015>.
- [38] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.027>.
- [39] Chadi N E., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., H₂O₂/Periodate (IO₄⁻): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5 (2019) 1113–1123. <https://doi.org/10.1039/c9ew00147f>.
- [40] Bekkouche S., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Efficient photocatalytic

- degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/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>.
- [41] Pan M., Wu Z., Tang C., Guo K., Cao Y., Fang J., Comparative study of naproxen degradation by the UV/chlorine and the UV/H₂O₂ advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018) 1219–1230.
<https://doi.org/10.1039/c8ew00105g>.
- [42] 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>.
- [43] Hadj Salah N., Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Université de Grenoble, France, 2013.
- [44] Ghodbane H., Hamdaoui O., Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 4100–4109.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988657>.
- [45] Alegre M L., Geronees M., Rosso J A., Bertolotti S G., Braun A M., Marrtire D O., Gonzalez M C., Kinetic Study of the Reactions of Chlorine Atoms and Cl₂•- Radical Anions in Aqueous Solutions. 1. Reaction with Benzene, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 3117–3125. <https://doi.org/10.1021/jp9929768>.

CHAPITRE IV

EFFETS DES ADDITIFS INORGANIQUES ET ORGANIQUES ET DES MATRICES NATURELLES SUR LA DEGRADATION DU REACTIVE GREEN 12 PAR LE PROCEDE UV/CHLORE

CHAPITRE IV

EFFETS DES ADDITIFS INORGANIQUES ET ORGANIQUES ET DES MATRICES NATURELLES SUR LA DEGRADATION DU REACTIVE GREEN 12 PAR LE PROCÉDE UV/CHLORE

Introduction

Dans le procédé UV/chlore, les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}\bullet$ initialement sont formés dans le système par la photolyse UV de HClO/ClO^- et leur réaction subséquente, (Equations. 3.1-3.18 du Tableau 3.1 du chapitre 3). Ce même Tableau montre également que la recombinaison des radicaux (Equations. 3.23-3.30 du Tableau 3.1 du chapitre 3) est une voie parallèle pour l'extinction des radicaux dans le système. Le radical $\bullet\text{OH}$ et les espèces chimiques réactives du chlore (ECR), c'est-à-dire $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$ et $\text{Cl}_2\bullet$, peuvent travailler ensemble pour éliminer les micropolluants. Comparément au $\bullet\text{OH}$, les ECR réagissent de manière préférentielle avec les contaminants contenant des motifs riches en électrons [1,2]. Il a été constaté que $\bullet\text{OH}$ était le radical prédominant dans la dégradation du ronidazole [3] et de l'ibuprofène [4] dans le système UV/chlore, tandis que les ECR jouaient un rôle clé dans la destruction de l'acide benzoïque [5] et du triméthoprim [6]. De plus, les mécanismes radicaux pour l'élimination de divers polluants dépendent de la réactivité du contaminant cible avec le radical spécifique dans [7]. Récemment, il a été rapporté que le radical $\text{ClO}\bullet$, qui a un potentiel redox de 1,5-1,8 V [inférieur à ceux de $\text{Cl}\bullet$ ($E_0 = 2,43 \text{ V}$) et de $\text{Cl}_2\bullet^-$ ($E_0 = 2,13 \text{ V}$)] [8,9], jouait un rôle important dans la dégradation du triméthoprim et des régulateurs lipidiques [6,7].

Malgré d'un nombre important des travaux sur le processus UV/chlore a été publié, l'application de ce processus pour les effluents textiles est rare. De plus, bien que l'effet synergique de l'application de la lumière UV et du chlore soit généralement considéré comme significatif dans l'eau pure, la capacité de ce processus d'oxydation à traiter des eaux environnementales réelles contenant des concurrents minéraux et organiques a été peu étudiée. Il est d'un intérêt pratique d'examiner ce processus dans des matrices environnementales, car les différents composants de la matrice peuvent affecter significativement la chimie du chlore et/ou la chimie radicalaire du processus UV/chlore,

et ainsi affecter l'efficacité de l'abattement des micropolluants. Les informations de la littérature sur ce sujet sont très limitées, probablement en raison de la nouveauté du procédé.

Dans ce chapitre, l'impact de divers additifs minéraux et organiques sur les performances de dégradation du colorant azoïque textile « *C.I. reactive green 12 (RG12)* » a été étudié. De plus, des essais de dégradation ont été réalisés dans plusieurs matrices environnementales (eau minérale naturelle, effluent d'eau usée traitée et eau de mer) pour vérifier la capacité de ce processus d'oxydation à traiter des eaux environnementales réelles.

4.1. Résultats et discussion

4.1.1. Effet des anions minéraux

L'effet de différents anions minéraux (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- and Br^-), à des dosages variant de 1 à 50 mM sur la cinétique de dégradation de RG12 (20 mg/L) dans le système UV/chlore a été étudié pour $[\text{chlore}]_0 = 500 \mu\text{M}$ et pH 5 (sauf pour HCO_3^- où le pH initial a été fixé à 8,4 pour atteindre la quantité maximale de HCO_3^- dans la solution [41]). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.1.

Une accélération notable de la dégradation du colorant a été obtenue avec l'addition de chlorure et de bromure (Figure 4.1(a) et 4.1(b)). Après seulement 1 minute, une augmentation de 15% et 20% de l'élimination de RG12 a été remarquée en présence de Cl^- et de Br^- , respectivement à 1 mM. Cependant, une augmentation ultérieure de la concentration de ces deux anions n'a pas provoqué une augmentation supplémentaire du taux de dégradation. De même, le bicarbonate à 1 mM a amélioré la destruction de RG12 d'environ 24%, lors de la première minute (Figure. 4.1(c)), mais une augmentation ultérieure de la concentration de l'anion a supprimé l'effet bénéfique enregistré à faible concentration. En revanche, aucun effet significatif n'a été observé pour les ions sulfate (Figure 4.1(d)) jusqu'à 50 mM, mais seulement 10% de dégradation ont été observés en présence de nitrite, même à faible concentration (Figure. 4.1(e)). De plus, l'effet du nitrate n'a été observé qu'à un temps de réaction avancé (> 30 s), au-delà duquel le NO_3^- a diminué progressivement l'élimination du colorant par le processus UV/chlore (Figure 4.1(f)). La série de contrôle a produit une élimination d'environ 100 % à 5 minutes, qui a ensuite diminué à 65% et 57% avec l'ajout de NO_3^- à 20 et 50 mM, respectivement.

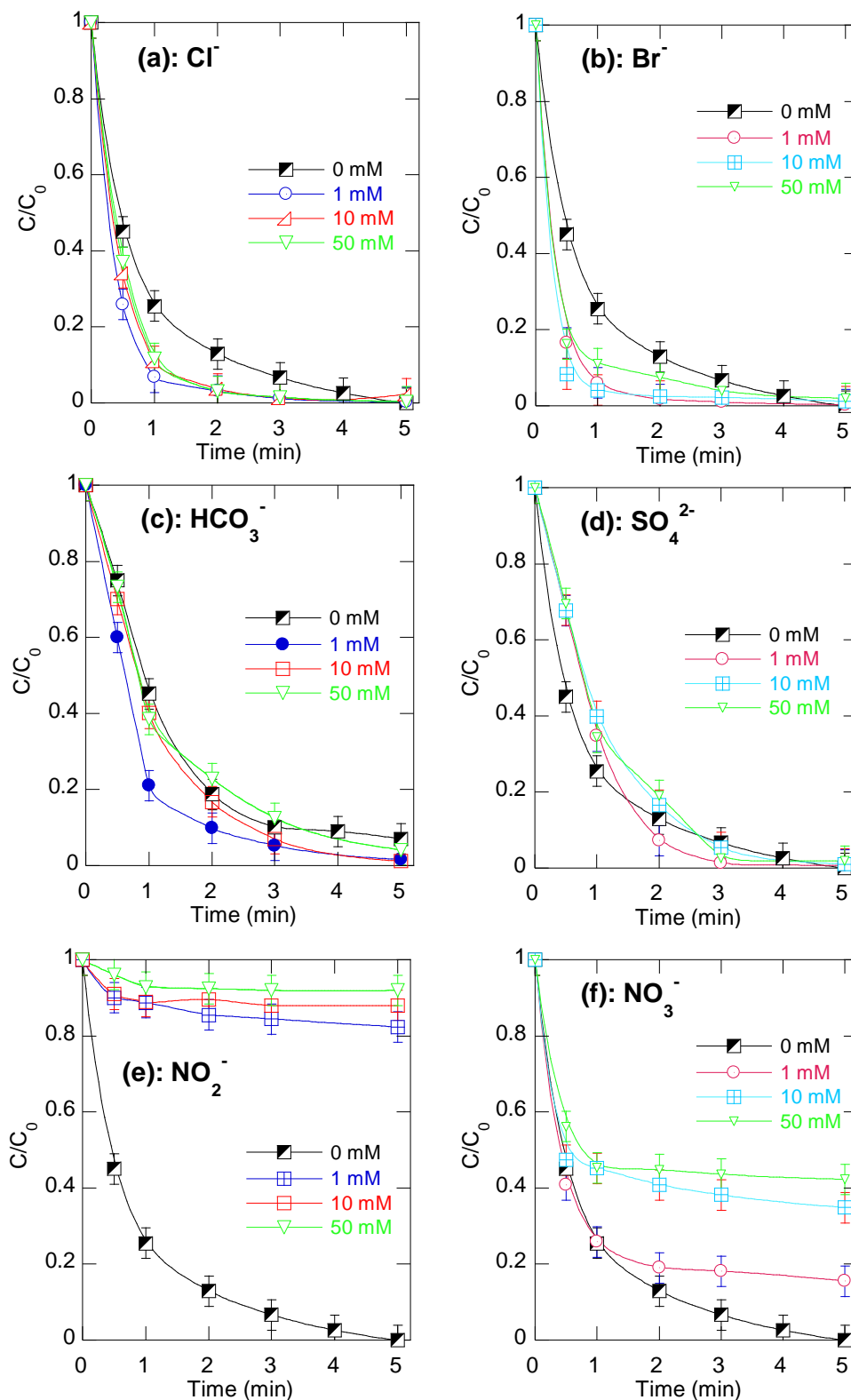


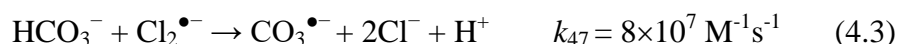
Figure 4.1 : Effet des anions minéraux sur la cinétique de dégradation de RG12 pat UV/chlore (conditions : $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ($16.32 \text{ }\mu\text{M}$), $[\text{chlore}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Anions}]_0 = 1\text{-}50 \text{ mM}$, $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5 sauf pour (c) pH 8 (pH imposé par les ions bicarbonates)).

Les anions minéraux sont potentiellement des réactifs compétitifs pour les radicaux libres, en particulier s'ils existent à des concentrations élevées [9–12]. Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- et HCO_3^- peuvent réagir avec des espèces de radicaux libres dans le système UV/chlore avec des constantes de vitesse élevées. Cependant, il est connu que SO_4^- n'affecte pas la plupart des traitements par POA, y compris UV/chlore lui-même [32,43,44]. Comme mentionné précédemment, l'ajout de chlore à 1 mM a amélioré la génération du radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ par réaction de Cl^- avec $\bullet\text{OH}$ et Cl^\bullet (Equations. 3.15, 3.17 et 3.18 du Tableau 3.1). Cette affirmation est fortement étayée par les résultats de simulation de Fang et al. [5] qui ont étudié la dégradation de l'acide benzoïque (AB) par le processus UV/chlore. Un schéma réactionnel comprenant différentes espèces réactives (ER) a été validé sur la base de la cinétique de dégradation de l'AB, et les concentrations des différentes ER ont été prédites en fonction de la concentration de chlorure [5]. La concentration de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ a augmenté linéairement avec l'augmentation de $[\text{Cl}^-]_0$ jusqu'à 20 mM, mais aucune variation n'a été observée pour $\bullet\text{OH}$ et Cl^\bullet [5]. Cependant, une concentration plus élevée de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ favorise simultanément l'auto-réaction de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Equations. 3.23, $k_{23} = 6,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et la recombinaison de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ avec $\bullet\text{OH}$ et Cl^\bullet (Equations 3.25 et 3.26, $k_{25} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_{26} = 2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), qui deviennent des réactions parasites efficaces pour la dégradation de RG12 avec $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ [9]. Par conséquent, une dose plus élevée de Cl^- pourrait retarder l'effet bénéfique obtenu à $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mM}$, principalement par extinction de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ via les Réactions 19-21. Kong et al. [25] ont rapporté que l'ajout de chlorure réduisait relativement le taux de dégradation de certains régulateurs lipidiques (RL) par le processus UV/chlore. Cette tendance a été attribuée à la réactivité plus faible de RL avec $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et, par conséquent, l'ajout de chlorure dans ce cas pourrait réduire la concentration de $\bullet\text{OH}$ et ClO^\bullet , qui ont été identifiés comme les principaux oxydants impliqués dans la dégradation de RL [7]. Par conséquent, l'effet bénéfique de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ dans le processus UV/chlore dépend fortement de sa réactivité vis-à-vis du contaminant cible. On a constaté que $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ était réactif avec RG12, mais la constante de vitesse de réaction n'a pas été déterminée [9].

L'amélioration de la dégradation de RG12 en présence de bromure était principalement due à la formation d'acide hypobromeux (HOBr) et d'espèces bromées réactives (RBS) telles que Br^\bullet , BrO^\bullet , $\text{Br}_2^{\bullet-}$, $\text{BrOH}^{\bullet-}$ et $\text{ClBr}^{\bullet-}$, grâce à la réaction du chlore avec le bromure, la photolyse du bromure et les interactions entre le bromure, le brome et Br^\bullet , $\bullet\text{OH}$ et Cl^\bullet (Tableau 3.1, Equations. 3.31-3.40) [13,14]. Ces espèces

contribuent à la dégradation rapide de RG12. Cependant, comme l'excès d'ions de chlore, une concentration élevée de Br^- peut annuler l'effet positif par des voies de recombinaison radicalaire efficaces (par exemple, Equations. 3.41-3.46 de la Tableau 3.1) [15]. Ce phénomène s'est probablement produit à 50 μM de bromure (Figure. 4.2(b)).

Le bicarbonate (HCO_3^-) peut réagir rapidement avec $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ avec des constantes de vitesse élevées (Equations. 4.1-4.3), tandis que $\text{ClO}\bullet$ n'est pas réactive envers HCO_3^- ($k < 600 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [14].

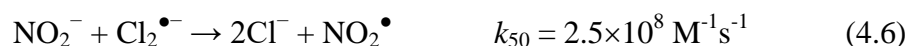


La concentration de $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ pourrait être réduite en présence de HCO_3^- , tandis que celle de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ augmentait. Selon la réactivité des composés organiques envers $\text{CO}_3^{\bullet-}$, il a été rapporté que la dégradation de certains d'entre eux (comme le naproxène, le métronidazole, l'acide nalidixique, le diéthyltoluamide, l'ibuprofène, le DEET, le propranolol, la fluméquine et la caféine) diminuait en présence de bicarbonate [1,2,16]. Cependant, la dégradation d'autres composés n'était pratiquement pas affectée (comme l'érythromycine, l'azithromycine, la roxithromycine, la venlafaxine et le salbutamol) ou même augmentait comme c'était le cas pour le Ractopamine et le Clenbuterol [1]. Dans notre cas, il semble que $\text{CO}_3^{\bullet-}$ réagisse avec RG12. Ainsi, la substitution d'une partie de $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ par $\text{CO}_3^{\bullet-}$ pourrait améliorer la dégradation de RG12 car $\text{CO}_3^{\bullet-}$, bien que moins réactif que $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, subit une recombinaison radical-radical (Equations. 4.4) dans une moindre mesure que les radicaux hydroxyle et dichlore (Equation. 3.25 Tableau 3.1).

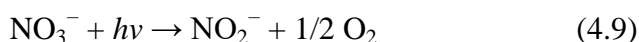


NO_2^- peut réagir rapidement avec $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Equations. 4.5 et 4.6) [10,17,18]. Par rapport à $\text{CO}_3^{\bullet-}$, la recombinaison spontanée du radical $\text{NO}_2\bullet$ généré (Equation. 4.7) est beaucoup plus lente (plus de 40 fois), ce qui signifie que $\text{NO}_2\bullet$ peut exister à une concentration plus élevée que celle du bicarbonate, pour des dosages de réactifs similaires. Cependant, la dégradation de RG12 n'a pas été bénéficiée probablement en raison de l'absence de réactivité entre $\text{NO}_2\bullet$ et RG12. Par conséquent, l'élimination du colorant a été stoppée en présence de nitrite en raison de la perte rapide des radicaux hydroxyle et

dichlore par les réactions 4.5 et 4.6. Cette déclaration a déjà été confirmée par Meghlaoui et al. [9] qui ont étudié la dégradation aqueuse de RG12 par le système Fe(II)/chlore, dans lequel $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ était le principal agent oxydant. Dans les résultats de Meghlaoui, 1 mM de NO_2^- a supprimé à 95 % l'élimination du colorant [9]. De plus, la réaction de HClO avec le nitrite (Equation. 4.8) est une autre voie qui réduit la quantité de HClO soumise à la photolyse. Cette réaction est caractérisée par une constante de vitesse de deuxième ordre importante, $1,386 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19,20].



D'autre part, il semble que NO_3^- ne réagisse pas initialement avec $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ car la dégradation de RG12 n'a été pratiquement pas affectée par la présence de nitrate jusqu'à $t_{1/2}$ (Figure. 4.1(f)). L'effet inhibiteur de NO_3^- à un temps de réaction avancé était probablement dû à la formation de NO_2^- par photolyse directe du nitrate comme dans la réaction 4.9 [21,22]. Le rendement quantique de la formation de NO_2^- par cette réaction à 253,7 nm d'irradiation est trop élevé, soit $8,8 \pm 0,8$ [22]. Par conséquent, au cours de la phase initiale de réaction ($t < t_{1/2}$), la dégradation de RG12 a été accompagnée de la formation de NO_2^- , qui a atteint une limite supérieure d'environ $t_{1/2}$ et a ensuite éteint les radicaux comme illustré dans le paragraphe précédent.



4.1.2. Effet des acides humiques et tension actifs

La présence de matière organique naturelle (MON) dans l'eau de surface et les eaux usées est inévitable. L'une des causes de la charge organique élevée des échantillons d'eau réelle est la présence de substances humiques [23]. Les principales substances humiques dans la matrice d'eau sont les acides humiques (AH) [23]. De plus, en raison de leur utilisation comme additif dans les processus de teinture, les tensioactifs sont rejetés avec les solutions de teinture [24]. Par conséquent, il est intéressant d'examiner l'effet des acides humiques et des tensioactifs sur les performances du processus UV/chlore. Des

expériences de dégradation de RG12 (20 mg/L) à pH 5 et $[\text{chlore}]_0 = 500 \mu\text{M}$ ont été menées en présence d'acides humiques à une concentration habituelle dans l'eau de surface (5-20 mg/L), et en présence de différents tensioactifs (SDS, Triton X-100, Tween 20 et Tween 80) à des concentrations allant de 1 à 100 μM . Les concentrations de tensioactifs ont été choisies pour être inférieures à leurs concentrations micellaires critiques (CMC) [12]. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 4.2.

Une forte inhibition a été observée avec les acides humiques (Figure 4.2(a)). La décoloration après 1 minute a diminué considérablement de 74% à 58%, 37%, 11% et seulement 2% pour respectivement 5, 10, 15 et 20 mg L^{-1} d'AH. D'autre part, les tensioactifs ont présenté des comportements différents. Après 1 min, le SDS à 1 μM a accéléré l'efficacité de dégradation de 74% à 86% (soit une augmentation de 12%), mais seul un effet marginal a été observé pour des dosages plus élevés de SDS (Figure 4.2(b)). Le Tween 80 n'a montré aucun effet significatif (Figure 4.2(c)), tandis qu'une réduction de 10% et 30% de l'efficacité de dégradation a été enregistrée pour le Triton X100 et le Tween 20, respectivement (Figures 4.2(d) et 4.2(e)).

La forte inhibition de la dégradation du RG12 en présence d'AH peut être attribuée au fait que:

- (i) l'AH absorbe la lumière UV, agissant ainsi comme un filtre interne réduisant le taux de photolyse du chlore en radicaux réactifs ($\bullet\text{OH}$ et RCS) [8],
- (ii) l'AH entre en compétition avec les micropolluants pour les radicaux libres, réduisant ainsi la concentration d'espèces oxydantes à l'état stable et les taux de dégradation des contaminants organiques [8,25],
- (iii) l'AH peut réagir directement avec le chlore libre ($k = 0,7-5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [64], entraînant une consommation instantanée de chlore [26].

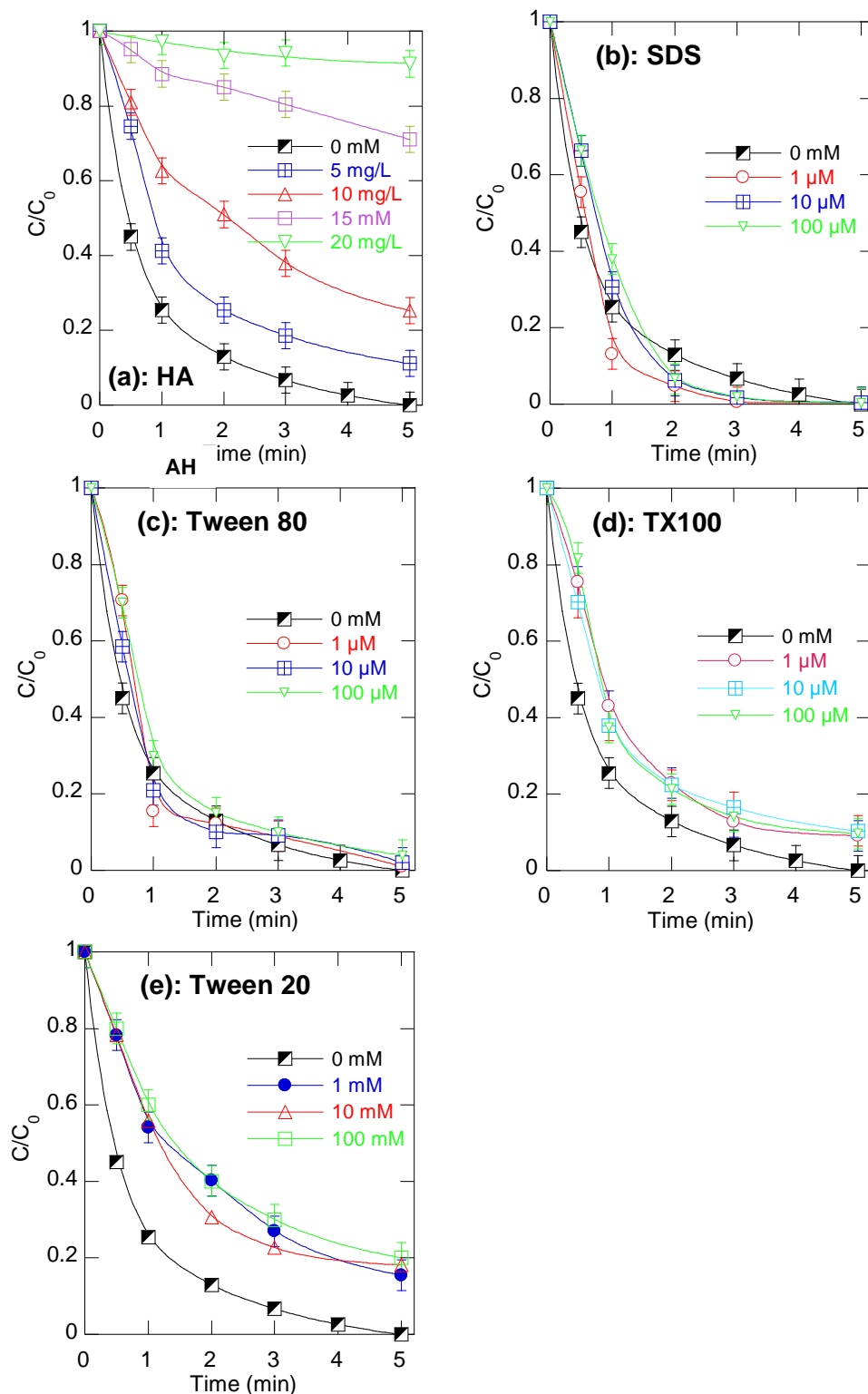


Figure 4.2 : Effet des acides humiques (a) et tensioactifs (b-e) sur la cinétique de dégradation de RG12 par UV/chlore (conditions : $C_0 = 20$ mg/L (16.32 μ M), $[\text{chlore}]_0 = 0.5$ mM, pH 5 $[\text{tensioactifs}]_0 = 1\text{-}100$ μ M, $[\text{AH}] = 5\text{-}10$ mg/L; 25 ± 1 °C, pH 5).

Les constantes de vitesse de deuxième ordre de HA avec $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}\bullet$ sont respectivement de $2,5 \times 10^4$ et $1,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [31,63]. Fang et al. [5] ont montré que la constante de vitesse de pseudo-premier ordre pour la dégradation de l'acide benzoïque dans le processus UV/chlore a diminué d'environ la moitié lorsque la concentration des MON a augmenté de 0 à 10 mg/L. Récemment, Dong et al. [27] ont montré que le rendement de dégradation de la ciprofloxacine dans le système UV/chlore a diminué de 98,5% à 62,2% en présence de seulement 0,4 mg/L d'AH. Avec l'augmentation continue d'AH à 4 mg/L, l'efficacité de dégradation a encore diminué à 43,2% [27]. Dans leur étude détaillée sur la dégradation de 34 produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP), Guo et al. [1] ont enregistré une réduction significative du taux de dégradation de certains PPSP, tandis que la dégradation de certains autres était moins affectée par les MON. La constante de vitesse de dégradation de $\bullet\text{OH}$ ($k'_{\bullet\text{OH}}$) a diminué d'environ 10%, tandis que celle des ECR (k'_{ECR}) a diminué de 19,3% à 90% [28]. De plus, la concentration de $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$ et $\text{Cl}_2\bullet^-$ a diminué de <20% [28]. Les auteurs ont conclu que les ECR est plus susceptible à la MON que le $\bullet\text{OH}$ [1].

L'effet positif du SDS à 1 mM est cohérent avec ce qui a été observé pour la dégradation de la Safranine O par le persulfate activé thermiquement, où $\text{SO}_4\bullet^-$ est l'espèce d'oxydant. Il est possible que le SDS puisse augmenter le rendement quantique global de la photo décomposition du chlore libre par des réactions en chaîne radicalaires, comme observé avec les MON pour certains cas [28,29]. Les réductions imposées par Triton X100 et Tween 20 ont été initialement attribuées à leur effet compétitif pour réagir avec le radical hydroxyle [9,12], car la réactivité de ces tensionactifs avec $\text{Cl}_2\bullet^-$ est très faible [9]. En effet, Meghlaoui et al. [9] ont rapporté que les surfactants diminuent légèrement l'effet bénéfique de $\text{Cl}_2\bullet^-$ sur la dégradation de RG12 dans le système Fe(II)/chlore, où $\text{Cl}_2\bullet^-$ joue un rôle central. Malheureusement, les constantes de vitesse pour les réactions de ces composés avec $\bullet\text{OH}$ et $\text{Cl}_2\bullet^-$ n'ont pas été trouvées dans la littérature pour confirmer ce scénario. De plus, les surfactants peuvent également filtrer la lumière UV et consommer du chlore, comme dans le cas des acides humiques.

4.1.3. Effet des matrices réelles

Les différents composants de la matrice naturelle peuvent affecter significativement la cinétique d'oxydation et, par conséquent, l'efficacité globale du processus de traitement. Il est donc important en pratique d'étudier les performances du

processus UV/chlore dans les matrices environnementales. La dégradation de RG12 (20 mg L⁻¹) a été réalisée dans trois matrices différentes, à savoir de l'eau minérale naturelle (EMN), de l'eau de mer (EM) et des effluents traités en aval d'une station d'épuration (ESTEP), en utilisant 500 µM de chlore à pH 3. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.3.

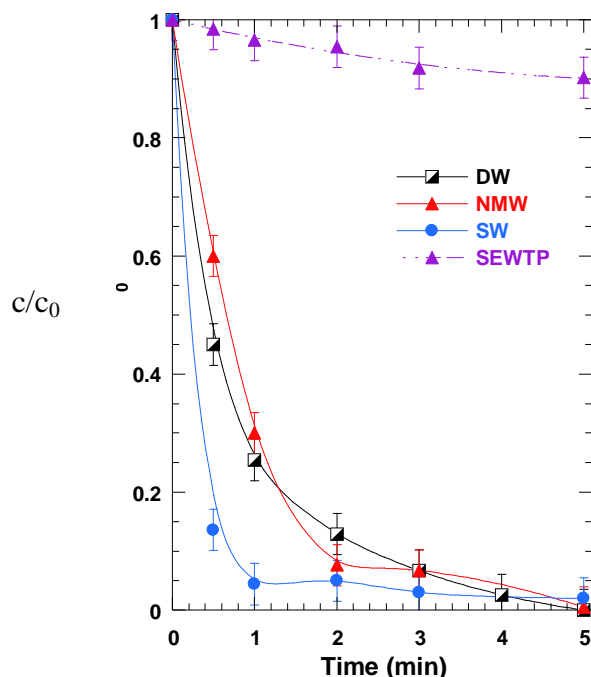


Figure 4.3 : Effet des matrices naturelles sur la cinétique de dégradation de RG12 par UV/chlore (conditions : $C_0 = 20$ mg/L (16.32 µM), $[\text{chlore}]_0 = 0.5$ mM, 25 ± 1 °C, pH 5).

Dans l'ensemble, les résultats de dégradation obtenus confirment totalement les impacts précédents des sels et des additifs organiques. L'eau minérale naturelle n'a pas affecté l'élimination de RG12, par rapport à l'eau déionisée, principalement en raison de la faible concentration de sels dans cette matrice (voir le paragraphe 2.1.2 du Chapitre 2). Il convient de noter que le bicarbonate, qui a montré une amélioration de la vitesse à faible concentration (Figure 4.1 (c)), se transforme en acide carbonique (CO₂) à pH 5 (pK_a , CO₂/HCO₃⁻ = 6,3) [30]. L'eau de mer a accéléré le taux de dégradation de RG12 en raison de la présence d'ions chlorure et bromure, qui ont montré un impact d'accélération drastique comme illustré dans la section précédente sur l'effet des additifs minéraux (Figures 4.1 (a) et 4.1 (b)). Enfin, la forte diminution de l'efficacité de dégradation de RG12 dans les effluents d'eaux usées était principalement due à la présence des MON, en

particulier des acides humiques, qui altèrent les performances du processus comme indiqué précédemment (Figure 4.2 (a)). Par conséquent, l'efficacité du processus UV/chlore reste élevée dans les matrices exemptes de MON. Cependant, le processus perd considérablement son application potentielle dans les matrices contenant des MON.

Il convient de noter ici que le pH de la solution pendant le traitement de RG12 en l'absence ou en présence d'additifs ou dans les matrices naturelles a légèrement diminué, passant de pH 5 à pH $4,4 \pm 0,1$. Cependant, la chute dans le cas de l'étude de bicarbonate était plus prononcée, passant de 8,4 à 5,4. Ces changements peuvent être attribués à la formation d'HCl et d'acides aliphatiques de courtes chaînes, en tant que produits de dégradation de la photolyse de RG12 en présence de chlore. D'autre part, plusieurs études ont étudié la distribution des $\bullet\text{OH}$ et ECR générés dans le système UV/chlore pour différents pH (~ 5 à 9) [2,4,5,7]. Le résultat le plus courant est que le pH n'affecte pas significativement la distribution des radicaux, mais il affecte considérablement la concentration globale des espèces réactives, qui serait plus élevée à pH 5 par rapport aux pH supérieurs [2,4,5,7]. Pour notre étude, le taux de dégradation de RG12, sans additifs, a diminué de 14,96 mg/L min à pH 5 à 10,96 mg/L min à pH 8,4. Cette diminution par rapport au pH pourrait être attribuée à la réactivité variable des espèces acido-basiques du chlore uniquement, car RG12 conserve la même forme moléculaire à pH 5-8,4 ($\text{pK}_{\text{a, RG12}} = -2,5, 10,5, 11, 11,25$ et $11,5$ [31]). Le chlore a un pK_{a} de 7,5. À pH 5, le chlore existe principalement sous forme d'acide hypochloreux (HClO), dont le rendement quantique à 254 nm ($\Phi = 1,64$) est plus élevé que celui de ClO^- ($\Phi = 0,84 \text{ mol Es}^{-1}$) [8]. Par conséquent, une concentration plus élevée d'espèces réactives serait formée à pH 5 qu'à pH 8,4, où le chlore est principalement présent sous forme de ClO^- .

Conclusion

Dans cette étude, la dégradation du RG12 par le chlore photoactivé a été évaluée en présence de plusieurs additifs minéraux et organiques. Sur la base des résultats obtenus, il a été conclu que le processus UV/chlore pourrait être plus approprié pour éliminer les polluants réfractaires dans des matrices libres d'acides humiques. De plus, le bromure, le chlorure et le bicarbonate peuvent considérablement améliorer le taux de dégradation s'ils sont présents à faible concentration. Ces espèces ont été responsables de l'énorme accélération du taux de dégradation du RG12 dans l'eau de mer. Cependant, les ions nitrite ont provoqué une réduction significative de l'efficacité du processus.

Cette étude ouvre donc des perspectives sur de nouveaux domaines d'application du procédé UV/chlore, tels que les eaux minérales et les eaux salines comme l'eau de mer. Cependant, l'étendue de ce processus pour réduire la charge organique (analyse COT, DCO, DBO) est à étudier. De plus, d'autres analyses telles que l'identification des sous-produits de dégradation sont encore nécessaires pour la viabilité du processus. Cette tâche, ainsi que les tests de toxicité de l'effluent résiduel, seront menées à l'avenir.

Finalement, comparativement à d'autres procédés POA basés sur l'UV, tels que l'UV/H₂O₂ et l'UV/persulfate, le système UV/chlore présente les avantages suivants :

- (i) Utilisation des concentrations plus faible en oxydant,
- (ii) Rendement d'élimination plus élevé en très peu de temps, car le rendement quantique de la photolyse du chlore sous 254 nm ($\sim 1 \text{ mol Es}^{-1}$) est deux fois plus élevé que celui de H₂O₂ et 1,42 fois plus élevé que celui du persulfate,
- (iii) Le chlore est plus disponible et moins nocif que le peroxyde d'hydrogène et le persulfate, et donc le processus UV/chlore pourrait être plus facile et plus sûr,
- (iv) Le coût du traitement par UV/chlore est beaucoup moins cher que celui par UV/H₂O₂ et UV/persulfate, car le H₂O₂ et le persulfate sont plus coûteux que le chlore.

Références

- [1] Guo K., Wu Z., Shang C., Yao B., Hou S., Yang X., Song W., Fang J., Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 10431–10439. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>.
- [2] 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.028>.
- [3] Qin L., Lin YL., Xu B., Hu CY., Tian F., Zhang T., Zhu W., Huang H, Gao N., Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes, *Water Res.* 65 (2014) 271–281. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.041>.
- [4] Xiang Y., Fang J., Shang C., Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 90 (2016) 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.069>.
- [5] Fang J., Fu Y., Shang C., The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1859–1868. <https://doi.org/10.1021/es4036094>.
- [6] 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.011>.
- [7] Kong X., Li X., Wu Z., Ren Z., Guo K., Fang J, Hua Z, Hou S, Hua Z, 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>.
- [8] De Laat J., Stefan M., UV/chlorine process, in: M.I. Stefan (Ed.), *Adv. Oxid. Process. Water Treat. Fundam. Appl.*, IWA Publishing, London, UK, 2017: pp. 383–428.
- [9] Meghlaoui FZ., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl₂•⁻)-mediated

- transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 115685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [10] Bekkouche S., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/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>.
- [11] Bendjama H., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Using photoactivated acetone for the degradation of Chlorazol Black in aqueous solutions: Impact of mineral and organic additives, *Sci. Total Environ.* 653 (2019) 833–838. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.007>.
- [12] Chadi NE., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Influence of mineral water constituents, organic matter and water matrices on the performance of the H₂O₂/IO₄--advanced oxidation process, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5 (2019) 1985–1992. <https://doi.org/10.1039/c9ew00329k>.
- [13] Cheng S., Zhang X., Yang X., Shang C., Song W., Fang J., Pan Y., The multiple role of bromide ion in PPCPs degradation under UV/chlorine treatment, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 1806–1816.
- [14] Guo K., Wu Z., Fang J., UV-based advanced oxidation process for the treatment of pharmaceuticals and personal care products, *Contam. Emerg. Concern Water Wastewater Adv. Treat. Process.* (2020) 367–408. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00010-9>.
- [15] Yang Y., Pignatello J., Participation of the halogens in photochemical reactions in natural and treated waters, *Molecules.* 22 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22101684>.
- [16] Pan M., Wu Z., Tang C., Guo K., Cao Y., Fang J., Comparative study of naproxen degradation by the UV/chlorine and the UV/H₂O₂ advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018) 1219–1230. <https://doi.org/10.1039/c8ew00105g>.
- [17] Neta P., Huie R.E., Ross A.B, Neta A.B.R. P, Huie R.E, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 1027–1284. [https://doi.org/0047-2689/88/031027-258/\\$21.00](https://doi.org/0047-2689/88/031027-258/$21.00).
- [18] Buxton G., Greenstock C., Helman W., Ross A.B, Critical review of rate constants

- for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\text{O}\cdot$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 515–886.
[https://doi.org/0047-2689/88/020513-374\\$20.00](https://doi.org/0047-2689/88/020513-374$20.00).
- [19] Khawaga R., Al-Asheh S., Jabbar N., Abouleish M., Modeling and validation of chlorination breakpoint with nitrite in wastewater treatment, *Water Qual. Res. J.* 53 (2018) 219–230. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2018.043>.
- [20] 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>.
- [21] Kim D., Lee J., Ryu J., Kim K., Choi W, Arsenite oxidation initiated by the uv photolysis of nitrite and nitrate, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 4030–4037. <https://doi.org/10.1021/es500001q>.
- [22] Mack J., Bolton JR., Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 128 (1999) 1–13.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00155-0).
- [23] 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. <https://doi.org/10.2175/106143016X14798353399539>.
- [24] Weavers L., Pee G., Frim J., Yang L., Rathman J., Ultrasonic destruction of surfactants: Application to industrial wastewaters, *Water Environ. Research.* 77 (2005) 259–265.
- [25] Kong X., Wu Z., Ren Z., Guo K., Hou S., Hua Z., Li X., Fang J., 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.* 137 (2018) 242–250. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>.
- [26] Chuang YH., Chen S., Chinn CJ., Mitch W.A, Comparing the UV/monochloramine and UV/Free Chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/Hydrogen Peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 13859–13868. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03570>.
- [27] Deng J., Wu G., Yuan S., Zhan X., Wang W., Hu ZH., Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 371 (2019) 151–158.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.043>.

- [28] Feng Y., Smith DW., Bolton JR., A potential new method for determination of the fluence (UV dose) delivered in UV reactors involving the photodegradation of free chlorine, *Water Environ. Research*. 82 (2010) 328–334.
- [29] Örmeci B., Ducoste JJ., Linden KG., UV disinfection of chlorinated water: Impact on chlorine concentration and UV dose delivery, *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA*. 54 (2005) 189–199. <https://doi.org/10.2166/aqua.2005.0018>.
- [30] Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., Pétrier C., Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.046>.
- [31] Hadj Salah N., Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Université de Grenoble, France, 2013.
- [32] 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.* 2 (2016) 565–579. <https://doi.org/10.1039/c6ew00029k>.
- [33] Buxton GV., Bydder M., Arthur Salmon G., Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part 1 The equilibrium $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 653–657. <https://doi.org/10.1039/a707377a>.

CHAPITRE V

MODELISATION DE LA PRODUCTION DE RADICAUX LIBRES ET LEUR UTILISATION DANS LE PROCEDE D'OXYDATION AVANCE UV/CHLORE

CHAPITRE V

MODELISATION DE LA PRODUCTION DE RADICAUX LIBRES ET LEUR UTILISATION DANS LE PROCEDE D'OXYDATION AVANCE UV/CHLORE

Introduction

Divers radicaux oxydants sont générés lors du processus UV/chlore. Pour surveiller la contribution de $\bullet\text{OH}$ et RCS (RCS : $\text{ClO}\bullet$, $\text{Cl}\bullet$ et $\text{Cl}_2\bullet^-$) dans différentes conditions opératoires, différentes techniques telles que la méthode des sondes chimiques, la méthode d'équilibre chimique et la modélisation cinétique ont été adoptées dans divers travaux de littérature pour une compréhension plus approfondie et une amélioration du processus UV/chlore. Il a été constaté que l'ajout de sondes chimiques modifie à la fois la concentration quasi-stationnaire des espèces réactives et la vitesse de dégradation du contaminant par consommation compétitive des espèces réactives [1]. Dans la méthode d'équilibre chimique, les ratios de concentration de radicaux dépendent de la concentration de Cl^- et du pH. Sans utiliser de sonde chimique, cette approche (méthode d'équilibre chimique) peut être utilisée pour étudier une application pratique. Cependant, en raison des diverses erreurs contenues dans les constantes d'équilibre rapportées dans la littérature, les résultats estimés par cette méthode contiennent également des erreurs [1]. D'autre part, la méthode de modélisation cinétique est l'approche la plus précise pour estimer la contribution des espèces réactives, mais cette technique nécessite un schéma réactionnel détaillé et un ensemble complet de données de constantes de vitesse de réaction [1–3]. Par conséquent, l'exactitude des résultats estimés doit être soigneusement considérée en raison des diverses erreurs contenues dans les constantes de vitesse de réaction utilisées.

D'autre part, bien que le procédé UV/chlore ait prouvé son efficacité pour la dégradation de polluants organiques réfractaires dans des milieux acides à légèrement basiques ($3 \leq \text{pH} \leq 10$), son efficacité dans les milieux fortement basiques a été rarement abordée. Étant donné que la majorité des POA sont inefficaces dans les milieux fortement basiques, nous souhaitons étudier la viabilité du procédé UV/chlore dans cette étude.

Plusieurs processus industriels génèrent en effet des eaux usées fortement basiques qui nécessitent un traitement de neutralisation spécifique avant l'oxydation.

Ce chapitre passe en revue les travaux menés sur la photolyse du chlore en milieu basique, dans un premier temps. Ensuite, une étude de cas sur l'utilisation d'UV/chlore dans un milieu fortement basique pour la dégradation colorant azoïque *C.I. Reactive green 12* (RG12) est menée. Pour évaluer la génération et l'utilisation de diverses espèces réactives dans le processus de dégradation, le projet expérimental de dégradation a été complété par une modélisation cinétique des radicaux libres. La modélisation de l'oxydation de ce polluant et des réactions dans des conditions normales de traitement de l'eau (pH 3-10) est accessible dans (chapitre 3) [4] Par conséquent, la présente recherche ne couvrira que le milieu fortement basique (pH 13) .

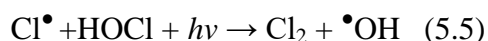
5.1. Photolyse des ions hypochlorite (ClO^-) : An aperçu

Selon les premières expériences de photolyse en flash de Buxton et Subhani[5], l'ion chlorure, $\text{OH}/\text{O}^\bullet$, Cl^\bullet et $\text{O}({}^3\text{P})$ sont les photo-produits primaires de l'ion hypochlorite (ClO^-) à 253,7 nm, 313 nm et 365 nm, lorsque le milieu est basique. Le $\text{O}({}^1\text{D})$ est également produit à 253,7 nm et 313 nm. À 253,7 nm et 313 nm, $\text{O}({}^1\text{D})$ peut également être formé. Le Tableau 5.1 montre les rendements quantiques primaires déterminés de formation de photo-produits par rapport à la longueur d'onde d'irradiation de la photolyse.

Tableau 5.1 : Rendements quantiques primaires des réactions de photo-décomposition de l'hypochlorite à pH > 11,5 [5].

Etape	Réaction	253.7 nm	313 nm	365 nm
$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{Cl}^\bullet$	(5.1)	0.074±0.019	0.075±0.015	0.28±0.03
$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$	(5.2)	0.278±0.016	0.127±0.014	0.08±0.02
$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{O}({}^1\text{D})$	(5.3)	0.133±0.017	0.02±0.015	0

Les rendements quantiques de production de O^\bullet et Cl^\bullet à partir de la photolyse de ClO^- diminuent lorsque la longueur d'onde d'irradiation augmente. De même, OH , Cl^\bullet et des atomes d'oxygène sont formés par photolyse UV de HOCl. Thomsen et al. [6] ont montré que les molécules de HOCl se photo-dissocient (266 nm) en moins d'une picoseconde en OH^\bullet et Cl^\bullet (Réaction (5.4)) avec un rendement quantique proche de l'unité. La même équipe a également détecté un rendement plus élevé de OH^\bullet que de Cl^\bullet car environ 10% de Cl^\bullet réagit avec HOCl pour former OH^\bullet sous une concentration élevée de HOCl (Réaction (5.5)).



Utilisant la spectroscopie d'absorption transitoire, Thomsen et al. [6] ont découvert que $[\text{Cl}\bullet]$ se décomposait rapidement en 50 ps en raison d'une recombinaison arrière avec $\bullet\text{OH}$ pour reformer HOCl. En supposant que la diminution de l'absorbance à 340 nm est proportionnelle à la concentration de $\text{Cl}\bullet$, les auteurs ont déterminé le rendement quantique de $\text{Cl}\bullet$ qui a échappé à la recombinaison à partir des valeurs d'absorbance mesurées à 1 ps et 150 ps. Les auteurs ont obtenu un $\Phi(\text{Cl}\bullet) = 0,55 \pm 0,05$ à 266 nm; par conséquent, $\Phi(\text{HOCl}) = \Phi(\text{HO}\bullet) = \Phi(\text{Cl}\bullet) = 0,55 \pm 0,05$ à 266 nm (tous issus de la Réaction (5.5)). Herrmann [7] a signalé une valeur inférieure de $\Phi(\text{Cl}\bullet) = \Phi(\bullet\text{OH}) = 0,25 \pm 0,05$; obtenue à pH 1,5 dans des solutions exemptes d' O_2 et avec une dosage de chlore de $4,4 \times 10^{-4}$ M (photolyse laser excimère à 248 nm). Dans ces conditions expérimentales, les concentrations de HOCl, Cl^- , Cl_2 et Cl_3^- étaient de $4,40 \times 10^{-4}$, $4,40 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-5}$ et $2,0 \times 10^{-9}$ M, respectivement. En utilisant le facteur de rendement, c'est-à-dire $\bullet\text{OH}$ libéré par chlore libre photo dissocié, Nowell et Hoigné[8] ont déterminé des facteurs de rendement de 0,85 et 0,70, à 253,7 nm et sous irradiation solaire simulée, respectivement. À pH 10, les facteurs de rendement ont diminué à 0,12 et 0,10 à 253,7 nm et sous irradiation de la lumière solaire, respectivement. Watts et Linden [9] ont mesuré $\Phi_{\bullet\text{OH}}$ (formation) de $1,40 \pm 0,18$ et 1,0 à 253,7 nm à partir de solutions aqueuses de HOCl et de H_2O_2 . Wang et al. (2012) [49] ont signalé $\Phi_{\bullet\text{OH}}$ (253,7 nm) de $0,79 \pm 0,01$ à pH 5. Jin et al. [50] ont trouvé $\Phi_{\bullet\text{OH}} = 0,46 \pm 0,09$ (253,7 nm, pH 5). À pH 10, Wang et al. [10] ont signalé $\Phi_{\bullet\text{OH}} = 1,18 \pm 0,12$ (253,7 nm), soit environ deux fois celle signalée par Chan et al. [11], c'est-à-dire $\Phi_{\bullet\text{OH}} = 0,61$. Selon Chan et al. (2012), ~30% de la photolyse de ClO^- ne produit pas de radicaux $\bullet\text{OH}$.

Tableau 5.2 : Φ_{ClO^-} de photolyse de ClO^- et de la formation de sous-produits à 253,7 nm, 313 nm et 365 nm [5].

Conditions	253.7 nm, pH 11, [ClO ⁻] = 1 mM	313 nm, pH 12, [ClO ⁻] = 1 mM	365 nm, pH 12.1, [ClO ⁻]=7-10 mM
Φ_{ClO^-} photolyse	0.85±0.02	0.39±0.01	0.60±0.05
Φ_{ClO_2} production	0	0	0.16±0.005
$\Phi_{\text{ClO}_3^-}$ production	0.15±0.02	0.008±0.02	0.008±0.02
Φ_{Cl^-} production	0.70±0.03	0.27±0.02	0.36±0.03
Φ_{O_2} production	0.20±0.005	0.069±0.005	0.04±0.02

Une fois créés, les produits photo lytiques primaires de ClO^- commencent le processus de décomposition en espèces transitoires instables (ClO^\bullet , Cl_2O , Cl_2O_2), en oxydants secondaires (O_3 , H_2O_2 , ClO_2), et en sous-produits stables (O_2 , Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-). Les conditions empiriques, y compris le pH, la longueur d'onde d'irradiation et la concentration en oxygène dissous ont un impact significatif sur les rendements des sous-produits. Les rendements quantiques, rapportés dans le Tableau 5.2, de la production de sous-produits dans les solutions désoxygénées de ClO^- sont mesurés par Buxton et Subhani [5]. Le chlorure (0,82 mol/mol de ClO^-) et le chlorate (0,18 mol/mol de ClO^-) sont les principaux sous-produits de la photo-dégradation de ClO^- à 253,7 nm. À 365 nm, les rendements molaires de chlorure, de chlorite et de chlorate sont respectivement de 0,60, 0,13 et 0,27 mol/mol de ClO^- .

Pour expliquer la génération de Cl^- , O_2 , ClO_2^- , ClO_3^- et O_3 par la photolyse de ClO^- , Buxton et Subhani [5] ont proposé la série de réactions indiquées dans le Tableau 5.3. Les produits photo-réactifs primaires de ClO^- , c'est-à-dire les espèces réactives, sont ceux qui déclenchent ces réactions (Réactions 5.1-5.3 du Tableau 5.1). $\cdot\text{OH}/\text{O}^\bullet$ et Cl^\bullet produisent ClO^\bullet en oxydant l'ion hypochlorite (Réactions 5.6-5.8). Cl_2O_2 , créé par la dimérisation extrêmement rapide de ClO^\bullet (Réaction 5.9), se décompose le long de voies parallèles pour créer des chlorites, chlorates et de l'oxygène comme produits stables (Réactions 5.10-5.13). Seules les solutions d'hypochlorite exposées à un rayonnement de 365 nm ont montré une production de chlorite (Tableau 5.2). Rao et al. [12] ont confirmé que le chlorite était exclusivement formé à 350 nm dans une solution aqueuse d'hypochlorite total de 16-18 mM (pH > 10,6). Le chlorite peut également être oxydé par $\cdot\text{OH}/\text{O}^\bullet$ pour produire du dioxyde de chlore (Réactions 5.14 et 5.16). D'autres recherches ont montré que le chlorate peut être produit lorsque le dioxyde de chlore est oxydé par $\cdot\text{OH}/\text{O}^\bullet$ [13]. Les Réactions 5.1 et 5.3 dans le Tableau 5.1 génèrent les atomes d'oxygène $\text{O}(^1\text{D})$ et $\text{O}(^3\text{P})$, qui aident à la décomposition de l'hypochlorite. Dans la réaction 9.18, la majorité de $\text{O}(^1\text{D})$ se combine avec des molécules d'eau pour produire H_2O_2 , qui réagit ensuite avec ClO^- pour produire $^1\text{O}_2$ et du chlorure (Réaction 5.19). L'hypochlorite et le chlorite peuvent tous deux être réduits par $\text{O}(^3\text{P})$ en chlorure (Réactions 5.19 et 5.21) et oxydés par $\text{O}(^3\text{P})$ en chlorite et chlorate (Réactions 5.20 et 5.22), respectivement. Dans des tests de photolyse éclair à l'aide de solutions saturées en O_2 de ClO^- , Buxton et Subhani [5] ont remarqué la génération d'ozone (O_3) et de radicaux anions ozonide ($\text{O}_3^{\bullet-}$), qui ont été attribués aux réactions 5.24 et 5.25. O_3 peut être impliqué dans des réactions impliquant des radicaux libres contenant du chlore, tels que Cl^\bullet et ClO^\bullet , ainsi qu'avec ClO^- et ClO_2^- [5]. De plus, les principaux sous-

produits de la photo décomposition pour le chlorite et le dioxyde de chlore sont le chlorure et le chlorate [5,14,15].

Tableau 5.3 : Voies de photolyse de l'ion hypochlorite en solution aqueuse [5,28].

N°	Reaction
5.6	$\text{OCl}^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{OH}^-$
5.7	$\text{OCl}^- + \text{O}\bullet^- \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{O}^{2-}$
5.8	$\text{Cl}\bullet + \text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}\bullet$
5.9	$2 \text{ClO}\bullet \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_2$
5.10	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{ClO}^- + 2\text{H}^+$
5.11	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{ClO}^- + 2\text{H}^+$
5.12	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2\text{O}$
5.13	$\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HOCl}$
5.14	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{HO}^-$
5.15	$\text{O}\bullet^- + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}_2^-$
5.16	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Products}$
5.17	$\text{O}\bullet^- + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Products}$
5.18	$\text{O}(1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
5.19	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
5.20	$\text{O}(3\text{P}) + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$
5.21	$\text{O}(3\text{P}) + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$
5.22	$\text{O}(3\text{P}) + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$
5.23	$\text{O}(3\text{P}) + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{O}(3\text{P})$
5.24	$\text{O}(3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
5.25	$\text{O}\bullet^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3\bullet^-$
5.26	$\text{ClO}\bullet + \text{O}_3\bullet^- \rightarrow \text{O}_3 + \text{ClO}^-$

5.2. Expériences et modèle cinétique

Le colorant azoïque *C.I reactive green 12 (RG12)* a été maintenu comme polluant modèle en raison de sa résistance bien établie au traitement chimique et biologique [16,17]. Le réacteur photochimique ainsi que les procédures expérimentales ont été décrits dans le deuxième chapitre. Toutes les manipulations ont été conduites à pH 13. À ce pH, ni la chloration ni la photolyse ne peuvent contribuer à la dégradation du polluant. Par conséquent, le mécanisme de dégradation est entièrement radicalaire. C'est pourquoi cette section de modélisation a été menée à un pH fortement basique (pH 13).

Un mécanisme réactionnel composé de 66 réactions chimiques (Tableau 5.4), comprenant, en plus des constituants initiaux (c'est-à-dire ClO^- , RG12, H_2O , O_2 , H^+ et OH^-), un certain nombre de radicaux réactifs ($\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}_2\bullet^-$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{O}_2\bullet^-$, $\text{O}_3\bullet^-$) et des produits/intermédiaires non-radicaux (O_3 , HOCl , ClO_2^- , ClO_3^- , H_2O_2 , HO_2^- , et Cl_2O_2) a été

utilisé pour simuler la génération de radicaux et la dégradation de RG12 dans l'eau par le processus UV/chlore à pH 13.

Le schéma réactionnel du Tableau 5.4 commence par la photolyse directe des ions hypochlorite (ClO^-) (Réactions (5.28)). Plusieurs autres espèces radicalaires et non-radicalaires sont formées à partir des réactions de propagation, puis le mécanisme est terminé par la recombinaison des radicaux et les réactions avec le polluant cible (RG12). Le système de réaction comprend également une possible régénération du chlore (Réactions 5.31, 5.39, 5.71, 5.72, 5.75, 5.80, 5.81 et 5.86). De plus, les réactions de RG12 avec $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$ et $\text{ClO}\bullet$ sont considérées. Les réactions du polluant (RG12) avec les radicaux $\text{O}_2\bullet^-$ et $\text{HO}_2\bullet$ ont été négligées. Ces derniers radicaux sont considérés comme non réactifs envers la plupart des composés organiques [61-63]. De plus, la réaction des intermédiaires de dégradation de RG12 avec des radicaux n'a pas été prise en compte. En effet, les concentrations de ces intermédiaires pourraient être très faibles jusqu'à $t_{1/2}$ (temps de demi-réaction). Par conséquent, le RG12 se trouve en excès (par rapport aux intermédiaires de dégradation de RG12) jusqu'à $t_{1/2}$ et, par conséquent, l'ignorance des réactions des intermédiaires de RG12 avec des radicaux ne pourrait pas influencer considérablement la sensibilité du modèle et l'estimation des paramètres jusqu'à $t_{1/2}$ de la réaction.

Tableau 5.4 : Équations du modèle pour la dégradation de RG12 dans le système UV/chlore [4].

N°	Réaction	Constant de vitesse, k	Réf.
5.28	$\text{OCl}^- + h\nu \rightarrow \text{O}\bullet + \text{Cl}\bullet$	$(0.87-8.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Cette étude
5.29	$\text{O}\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$	$\text{pK}_a = 11.5,$ $k_3 = 1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-3} = 1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[22]
5.30	$\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	1600 s^{-1}	[29]
5.31	$\bullet\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[30]
5.32	$\text{OCl}^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{OH}^-$	$8.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[30]
5.33	$\bullet\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HOCl}\bullet^-$	$4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[31]
5.34	$\text{HOCl}\bullet^- \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{Cl}^-$	$6.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	[31]
5.35	$\text{Cl}\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\bullet^-$	$8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[32]
5.36	$\text{Cl}\bullet + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{ClO}\bullet$	$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[33]
5.37	$\text{Cl}\bullet + \text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}\bullet$	$8.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[33]
5.38	$\text{OCl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HOCl}$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[22]
5.39	$2 \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[22]
5.40	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$1.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	[22]
5.41	$\text{H}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[22]
5.42	$\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[22]
5.43	$\text{HO}_2^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{OH}^-$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[22]
5.44	$\text{HO}_2^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\bullet^-$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[34]
5.45	$\text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\bullet^-$	$7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	[22]

5.46	$H^+ + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$5 \times 10^{10} M^{-1}.s^{-1}$	[22]
5.47	$\bullet OH + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$	$7.1 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[22]
5.48	$\bullet OH + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2$	$1 \times 10^{10} M^{-1}.s^{-1}$	[22]
5.49	$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2 + \bullet OH$	$1.3 \times 10^{-1} M^{-1}.s^{-1}$	[22]
5.50	$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 + \bullet OH$	$3 M^{-1}.s^{-1}$	[22]
5.51	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	$2.3 \times 10^{-2} M^{-1}.s^{-1}$	[34]
5.52	$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8.3 \times 10^5 M^{-1}.s^{-1}$	[35]
5.53	$HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9.7.10^7 M^{-1}.s^{-1}$	[35]
5.54	$Cl^{\bullet} + H_2O \rightarrow HOCl^{\bullet-} + H^+$	$2.5 \times 10^5 s^{-1}$	[31]
5.55	$HOCl^{\bullet-} + H^+ \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O$	$2.1 \times 10^{10} M^{-1}.s^{-1}$	[31]
5.56	$HOCl^{\bullet-} + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\bullet-} + OH^-$	$1 \times 10^4 M^{-1}.s^{-1}$	[36]
5.57	$Cl_2^{\bullet-} \rightarrow Cl^{\bullet} + Cl^-$	$6 \times 10^4 M^{-1}.s^{-1}$	[32]
5.58	$2 Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2$	$8.8 \times 10^7 M^{-1}.s^{-1}$	[37]
5.59	$2 Cl_2^{\bullet-} \rightarrow Cl_2 + 2 Cl^-$	$9 \times 10^8 M^{-1}.s^{-1}$	[32]
5.60	$Cl^{\bullet} + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow Cl_2 + Cl^-$	$2.1 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[32]
5.61	$Cl_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + 2 Cl^- + HO_2^{\bullet}$	$1.4 \times 10^5 M^{-1}.s^{-1}$	[38]
5.62	$Cl_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + 2 Cl^- + O_2$	$3 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[39]
5.63	$Cl_2^{\bullet-} + O_2^{\bullet-} \rightarrow 2 Cl^- + O_2$	$2 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[40]
5.64	$Cl_2^{\bullet-} + OH^- \rightarrow Cl^- + HOCl^{\bullet-}$	$4.5 \times 10^7 M^{-1}.s^{-1}$	[36]
5.65	$Cl_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HClOH^{\bullet} + Cl^-$	$1.3 \times 10^3 s^{-1}$	[41]
5.66	$HClOH^{\bullet} \rightarrow HOCl^{\bullet-} + H^+$	$1 \times 10^8 s^{-1}$	[41]
5.67	$HClOH^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O$	$1 \times 10^2 s^{-1}$	[37]
5.68	$HClOH^{\bullet} + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\bullet-} + H_2O$	$5 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[41]
5.69	$Cl^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + Cl^- + HO_2^{\bullet}$	$2 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[32]
5.70	$Cl_2^{\bullet-} + \bullet OH \rightarrow HOCl + Cl^-$	$1 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[30]
5.71	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+$	$22 s^{-1}$	[42]
5.72	$Cl_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2 + Cl_2^{\bullet-}$	$1 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[30]
5.73	$Cl_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + O_2 + Cl_2^{\bullet-}$	$1 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[43]
5.74	$Cl_2 + OH^- \rightarrow HOCl + Cl^-$	$1 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[44]
5.75	$HOCl + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2 + Cl^{\bullet}$	$7.5 \times 10^6 M^{-1}.s^{-1}$	[30]
5.76	$HOCl + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 + Cl^{\bullet}$	$7.5 \times 10^6 M^{-1}.s^{-1}$	[30]
5.77	$Cl^{\bullet} + OH^- \rightarrow HOCl^{\bullet-}$	$1.8 \times 10^{10} M^{-1}.s^{-1}$	[33]
5.78	$2 ClO^{\bullet} \rightarrow Cl_2O_2$	$2.5 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[22]
5.79	$Cl_2O_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + ClO_2^-$	$1 \times 10^4 s^{-1}$	[45]
5.80	$Cl_2O_2 + OH^- \rightarrow OCl^- + H^+ + ClO_2^-$	$2.5 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[22]
5.81	$ClO^{\bullet} + \bullet OH \rightarrow ClO_2^- + H^+$	$1 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[37]
5.82	$ClO_2^- + \bullet OH \rightarrow ClO_2^{\bullet} + OH^-$	$6.3 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[46]
5.83	$ClO_2^{\bullet} + \bullet OH \rightarrow ClO_3^- + H^+$	$4 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[46]
5.84	$ClO_2^- + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow ClO_2^{\bullet} + 2 Cl^-$	$1.3 \times 10^8 M^{-1}.s^{-1}$	[46]
5.85	$ClO_2^- + ClO^{\bullet} \rightarrow ClO_2^{\bullet} + OCl^-$	$9.4 \times 10^8 M^{-1}.s^{-1}$	[47]
5.86	$ClO_2^- + Cl^{\bullet} \rightarrow ClO_2^{\bullet} + Cl^-$	$7 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	[45]
5.87	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$1 \times 10^{-3} s^{-1}$	[22]
5.88	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$1 \times 10^{11} M^{-1}.s^{-1}$	[22]
5.89	$\bullet OH + RG12 \rightarrow \bullet OH\text{-Prod.}$	$1.2 \times 10^{10} M^{-1}.s^{-1}$	[4]

5.90	$O^{\bullet-} + RG12 \rightarrow O^{\bullet-}\text{-Prod.}$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Cette étude
5.91	$Cl^{\bullet} + RG12 \rightarrow Cl^{\bullet}\text{-Prod.}$	$2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[4]
5.92	$Cl_2^{\bullet-} + RG12 \rightarrow Cl_2^{\bullet-}\text{-Prod.}$	$1.26 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[4]
5.93	$ClO^{\bullet} + RG12 \rightarrow ClO^{\bullet}\text{-Prod.}$	$6.12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[4]

Dans cette étude, le mécanisme du Tableau 5.4a été modélisé à l'aide du logiciel de simulation COPASI®. Ce logiciel est capable d'optimiser plusieurs constantes de vitesse inconnues à l'aide de différentes méthodes d'optimisation telles que les méthodes stochastiques (algorithme génétique, recuit simulé, ...) ou les méthodes déterministes (simplex de Nelder-Mead, Levenberg, ...). La méthode déterministe du Simplex de Nelder-Mead a été choisie pour l'optimisation de la constante de la réaction (5.28). Il est important de signaler que les constantes de réaction de RG12 avec $\bullet OH$, Cl^{\bullet} , ClO^{\bullet} et $Cl_2^{\bullet-}$ ont été optimisées de la même manière dans un travail antérieur visant la modélisation de la dégradation de RG12 à des pH allant de 3 à 10,5. Dans cette gamme de pH, la photolyse et la chloration directe de RG12 peuvent avoir lieu dans la dégradation globale du polluant (phénomène absent à pH 13).

Les paramètres d'entrée pour le logiciel sont les réactions du Tableau 5.4 avec leurs constantes de vitesse et les concentrations des espèces initiales, c'est-à-dire ClO^- , RG12, O_2 , H^+ et OH^- . Les profils de concentration de toutes les espèces seront ensuite générés tout au long de la période d'oxydation. Il est à noter que les deux espèces majeures du chlore absorbent similairement à 254 nm (Figure 5.1(a), mais comme le chlore à pH 13 existe uniquement sous forme d'hypochlorite (ClO^-), Figure 5.1(b), seule la photolyse de ClO^- est maintenue dans le mécanisme réactionnel.

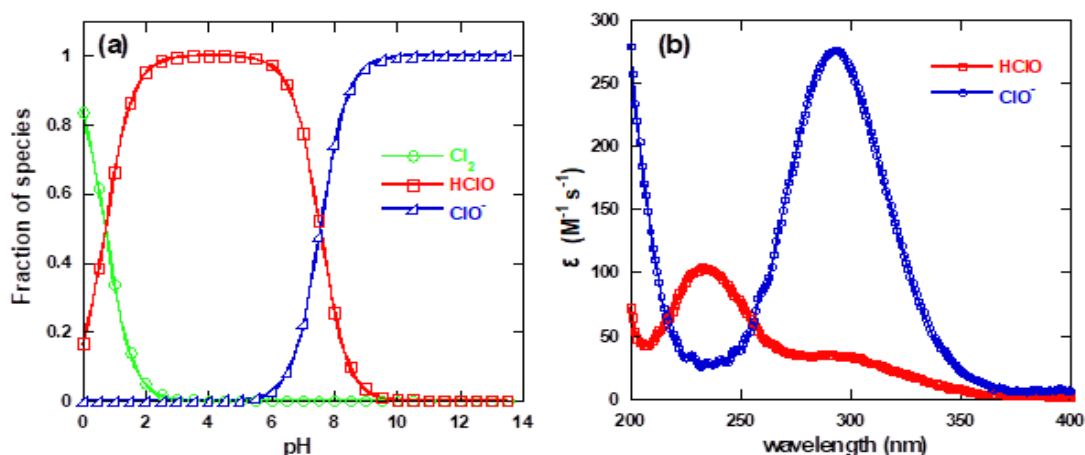


Figure 5.1 : (a) Spéciation du chlore dans une solution de chlore total de 0,5 mM, et (b) absorbance de HOCl (pH 5) et ClO^- (pH 9) en fonction de la longueur d'onde [4].

Les constantes de vitesse de nombreuses réactions chimiques du Tableau 5.4 ne sont pas disponibles dans la littérature. Ces réactions comprennent les constantes de vitesse propres à la photolyse du chlore (Réactions 5.28 et 5.29) et les réactions de RG12 avec $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$ et $\text{Cl}_2\bullet^-$ (Réactions 5.90 à 5.93). Afin d'obtenir ces constantes de vitesse inconnues, le profil expérimental de la dégradation de RG12 dans le temps a été introduit dans le logiciel de simulation. Ce profil a été ajusté en considérant les constantes de vitesse inconnues comme des paramètres à optimiser. A noter que les constantes des de réactions de RG12 avec $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$ et $\text{Cl}_2\bullet^-$ ont été optimisées dans un travail antérieur[4](voir chapitre 3). Par conséquent, seules les constants de la réaction (5.28) (photolyse de l'hypochlorite) et de RG12 avec $\text{O}\bullet^-$ (Réaction 5.90) vont être optimisées dans la présente étude.

La contribution de chaque espèce réactive (ER) dans la dégradation de RG12 a été calculée par la sélectivité, comme suit :

$$S_{ER/RG12} = \frac{(r_{ER-prod})}{(-r_{RG12})} \quad (5.27)$$

où $(-r_{RG12})$ est le vitesse initiale de dégradation de RG12 et $(r_{ER-prod})$ est la vitesse de formation du produit organique provenant de la réaction directe de chaque espèce réactive spécifique (ER) avec le RG12 (tous deux ont été évalués au stade initial de la réaction).

5.3. Résultats et discussion

5.3.1. Efficacité du procédé UV/chlore à pH 13

L'avantage du procédé UV/chlore pour le traitement de RG12 dans un milieu fortement basique (pH 13) a été démontré en appliquant, séparément, la lumière UV (254 nm) et l'hypochlorite (0,8 mM), ainsi qu'en les combinant (Figure 5.2(a)). L'oxydation simple par l'UV ou l'hypochlorite n'a pas entraîné de dégradation. Cependant, le procédé UV/chlore a complètement éliminé le colorant en 20 minutes, avec une décroissance exponentielle de la concentration du polluant. Le traitement UV/chlore se produit avec une vitesse initiale de dégradation de $r_0 = 3,7 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, avec une constante de vitesse de pseudo-premier ordre de $k = 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (calculée en utilisant la loi $-dC/dt = kC$). Ces données ont montré qu'un effet de synergie totale a été obtenu en combinant l'UV et le chlore à pH 13 pour la dégradation de ce colorant persistant. Ce résultat est plus important

que ceux enregistrés à pH 3-10 [4](voir chapitre 3), où les l'UV et la chloration ont tous deux contribué à l'oxydation globale du colorant dans le procédé combiné [4]. La synergie obtenue à pH 13 est le plus important ici, pH 13. Cette synergie a été attribuée à l'attaque des molécules de colorant par des radicaux libres formés à partir de la photolyse de l'hypochlorite. Il convient de noter que la voie de dégradation par l'ozone a été exclue car la dégradation de RG12 par UV/chlore avec une saturation en N₂ (pour éliminer l'O₂ responsable de la création d'O₃) n'a pas montré d'impact significatif (Figure 5.2(a)).

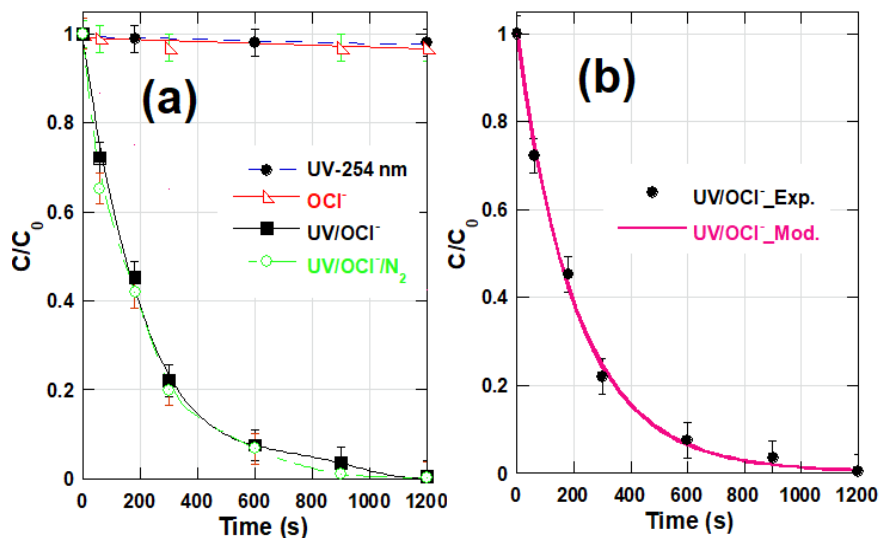


Figure 5.2 : (a) Profils expérimentaux de dégradation de RG12 sous l'effet de la lumière UV (254 nm), d'hypochlorite (ClO^-), des systèmes UV/ ClO^- et UV/ ClO^-/N_2 à pH 13, et (b) confrontation entre les profils expérimentaux et prédictifs de dégradation de RG12 pendant le traitement par UV/ ClO^- . Conditions : $C_0 = 10,1 \mu M$, $[chlore]_0 = 0,8 \text{ mM}$ et Température= 25 °C.

La Figure 5.2(b) montre la confrontation entre les profils de photo-dégradation expérimentaux et simulés (à l'aide du modèle du Tableau 5.4) de RG12 ($C_0 = 10,1 \mu M$) en présence de chlore (0,8 mM) à pH 13. Il est clairement observé que le modèle cinétique adopté s'ajuste parfaitement aux profils de dégradation expérimentaux. La méthode Nelder-Mead déterministe (offerte par le logiciel) a été utilisée pour optimiser les constantes de vitesse inconnues à partir du meilleur ajustement des données expérimentales. Les constantes de la photolyse de l'hypochlorite (k_{28}) et de la réaction de RG12 avec l'anion radical $O^{\bullet-}$ (k_{89}) en font partie. Leurs valeurs prévues sont $k_{28} = 7,43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $k_{89} = 1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les valeurs prédites de k_{28} sont en ligne avec celles fournies par Qin et al. [18], $9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à pH 9 et à 254 nm d'irradiation lumineuse. La différence enregistrée est attribuée à la différence dans les conditions opérationnelles utilisées dans les deux études

(concentration de polluant, intensité d'irradiation, volume irradié, etc.). Yuan et al. [19,20] ont déterminé les constantes de vitesse de la photolyse directe de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à 254 nm d'irradiation lumineuse. Les valeurs obtenues étaient de $1,16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectivement. Par conséquent, nos valeurs obtenues pour la photolyse du chlore (pour HOCl[4] et OCl^- -cette étude) sont plus élevées que celles déterminées pour la photolyse de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ce qui est logique car le coefficient d'absorption molaire de HOCl/ OCl^- à 254 nm est plus élevé que ceux de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\epsilon_{\text{HOCl/OCl}^-} = 59/66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [21] comparé à $19 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour H_2O_2 et $47,5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [19]). D'autre part, les colorants azoïques réagissent avec $\text{O}^{\bullet-}$ avec des constantes de vitesse élevées (entre 10^9 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [22]; ainsi, la valeur prédite pour RG12 est très acceptable.

5.3.2. Profils des radicaux et contribution

Les profils de concentration simulés des différents réactifs et produits dans le système UV/chlore sont présentés dans la Figure 5.3 (pour $C_0 = 10,1 \text{ } \mu\text{M}$, $[\text{chlore}]_0 = 0,8 \text{ mM}$ et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de Température).

La diminution de ClO^- et RG12 entraîne la création de quantités significatives de Cl^- et peu de ClO_2^- (Figure 5.3(a)), une formation d'espèces réactives transitoires (Figure 5.3(b)) et un niveau élevé de produits de dégradation de RG12 (Figure 5.3(c)). Après 300 s, les ions Cl^- atteignent une concentration de $2,53 \times 10^{-4} \text{ M}$ contre une concentration de $3,17 \times 10^{-8} \text{ M}$ pour ClO_2^- (Figure 5.3(a)). En revanche, d'autres espèces telles que H_2O_2 , Cl_2 et Cl_2O_2 sont produites de manière insignifiante (trace). La Figure 5.3(b) montre que ClO^\bullet , $\text{O}^{\bullet-}$ and $^{\bullet}\text{OH}$ sont les principaux radicaux créés lors de la photolyse du chlore. En revanche, à pH 3-10, les principales espèces étaient ClO^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $^{\bullet}\text{OH}$, and Cl^\bullet [4]. Plusieurs autres espèces réactives ($\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , HOCl^\bullet) ont été créées, mais en quantités négligeables. Nous pouvons remarquer à partir de la Figure 5.3(b) qu'à l'état quasi-stationnaire, les $^{\bullet}\text{ClO}^\bullet$, $\text{O}^{\bullet-}$ et $^{\bullet}\text{OH}$ atteignent des concentrations de $1,21 \times 10^{-8}$, $2,11 \times 10^{-12}$ et $1,62 \times 10^{-13} \text{ M}$ ($[^{\bullet}\text{OH}]_{\text{ss}}/[\text{O}^{\bullet-}]_{\text{ss}} = 6,67 \times 10^{-2}$ et $[\text{ClO}^\bullet]_{\text{ss}}/[\text{O}^{\bullet-}]_{\text{ss}} = 5,72 \times 10^3$).

À partir de la Figure 5.3(c), il est noté que les profils de concentration des produits $\text{O}^{\bullet-}$ -prod, $^{\bullet}\text{OH}$ -prod et ClO^\bullet -prod augmentent avec le temps, en tant que principaux sous-produits. ClO^\bullet -prod est bien inférieur à celui d' $\text{O}^{\bullet-}$ -prod et $^{\bullet}\text{OH}$ -prod, principalement en raison de la constante de vitesse plus faible de RG12 avec ClO^\bullet ($6,12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), par rapport à $^{\bullet}\text{OH}$ ($1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et $\text{O}^{\bullet-}$ ($1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Notez que la vitesse de formation de chaque sous-produit de dégradation dépend de la constante de vitesse et de la

concentration de l'espèce. C'est également la raison pour laquelle la contribution de $\bullet\text{OH}$ est aussi élevée que celle d' $\text{O}^{\bullet-}$ même si la concentration d' $\text{O}^{\bullet-}$ ($2,11 \times 10^{-12}$ M) est la plus élevée ($1,62 \times 10^{-13}$ M pour $\bullet\text{OH}$). Les profils de concentration pour tous les autres sous-produits de dégradation sont nuls (Figure 5.3(c)). Ce qui nous intéresse dans ces profils, c'est la phase initiale, car après une longue période d'irradiation, les sous-produits deviennent des concurrents pour la consommation de radicaux. Au stade initial de la réaction (jusqu'à $t_{1/2}$ [23]), les réactions du colorant (RG12) avec les radicaux dominant (les niveaux de sous-produits sont trop faibles), permettant ainsi une évaluation efficace de la contribution des radicaux à la dégradation de RG12 en utilisant l'Equation (5.28). Cette équation a fourni des pourcentages de 44, 41 et 15% pour les contributions d' $\text{O}^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$ et ClO^{\bullet} dans la vitesse de dégradation globale de RG12. Cl^{\bullet} et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ n'ont marqué aucune contribution. La contribution majeure d' $\text{O}^{\bullet-}$ par rapport à $\bullet\text{OH}$ a été attribuée à la déplacement de l'équilibre $\bullet\text{OH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pK}_a = 11,5$) vers la formation d' $\text{O}^{\bullet-}$ à un pH fortement basique ($\text{pH } 13 > \text{pK}_a$). Il convient de noter que plusieurs études [24–26] ont rapporté que les radicaux hydroxyles sont les oxydants dominants impliqués dans la dégradation des polluants par le processus UV/chlore pour un $\text{pH} < 10$. Récemment, Yang et al. [27] ont rapporté que $\bullet\text{OH}$ dominait la dégradation des benzothiazoles dans des conditions neutres et alcalines, tandis que les ECR jouait un rôle significatif dans la dégradation des benzotriazoles. Bien que toutes les études expérimentales antérieures s'accordent sur le fait que le mécanisme de dégradation des polluants organiques se produit par voie radicalaire, il n'y a pas d'unanimité sur l'espèce principale conduisant la dégradation.

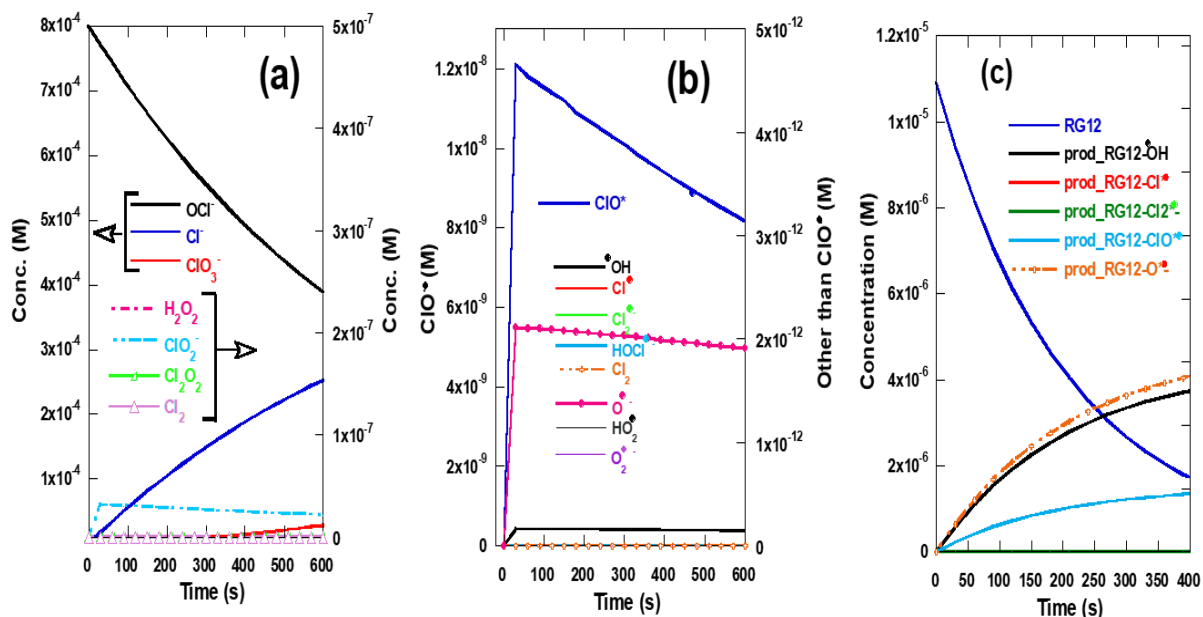


Figure 5.3 : Profils de concentration des différentes espèces pendant l'oxydation aqueuse de RG12 par le système UV/ClO⁻ à pH 13, Conditions : C₀ = 10,1 μM, [chlore]₀ = 0,8 mM et Température. = 25 °C.

5.3.3. Impact de la concentration de chlore

Sur la Figure 5.4(a), les profils de concentration simulés de RG12 sont comparés aux profils expérimentaux à différentes concentrations initiales de chlore (de 0,5 à 2 mM). On peut constater que les résultats expérimentaux et de simulation concordent sur le fait que le taux de dégradation de RG12 augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de chlore de 0,5 à 0,8 mM, avec une forte concordance entre les profils expérimentaux et de modélisation. L'augmentation de la dose de chlore à 1,2 mM n'a eu aucun effet par rapport à 0,8 mM ; cependant, une forte baisse de la dégradation de RG12 a été enregistrée pour une dose de chlore de 2 mM (trop élevée). La même tendance a été rapportée par plusieurs études expérimentales sur différents contaminants [71-73], avec un optimum signalé pour de nombreux cas [19, 69]. La baisse du taux de dégradation à une dose élevée de chlore est due à l'extinction (piégeage) des radicaux par le chlore (réactions du Tableau 5.4). La constante de dégradation de RG12 (pseudo-première ordre) variait comme $k = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 3.7×10^{-3} et $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour 0.5, 0.6, 0.8, 1.2 et 2 mM de chlore, respectivement (Figure. 5.4(b)). L'abattement global de chlore, Figure. 5.4(b)), suivait $k_{\text{overall}} = 6 \times 10^{-4}$, 8×10^{-4} , 10×10^{-4} , 10×10^{-4} et $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour 0.5, 0.6, 0.8, 1.2 et 2 mM de chlore (Figure. 5.4(b)). La réaction 5.28 du Tableau 5.4 diminue la concentration du chlore

avec des valeurs de k_{27} de $3,64 \times 10^{-4}$, 5×10^{-4} , $7,42 \times 10^{-4}$, $7,55 \times 10^{-4}$ et $2,53 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour 0,5, 0,6, 0,8, 1,2 et 2 mM de chlore (Figure. 5.4(b)). Le rapport $k_{28}/k_{\text{overall}}$ variait entre 0,6 et 0,75 (60 à 75%), donc la dissociation photo lytique directe du chlore (via la réaction 5.28 du Tableau 5.4) n'est pas la seule voie de la décroissance du chlore même si elle contribue majoritairement (plus de 50%). Les réactions radicalaires, comme les équations (5.32) et (5.37), participe également à la dégradation du chlore à pH 13. La même tendance a été signalée auparavant pour un pH de 5 [4] (voir le chapitre 3).

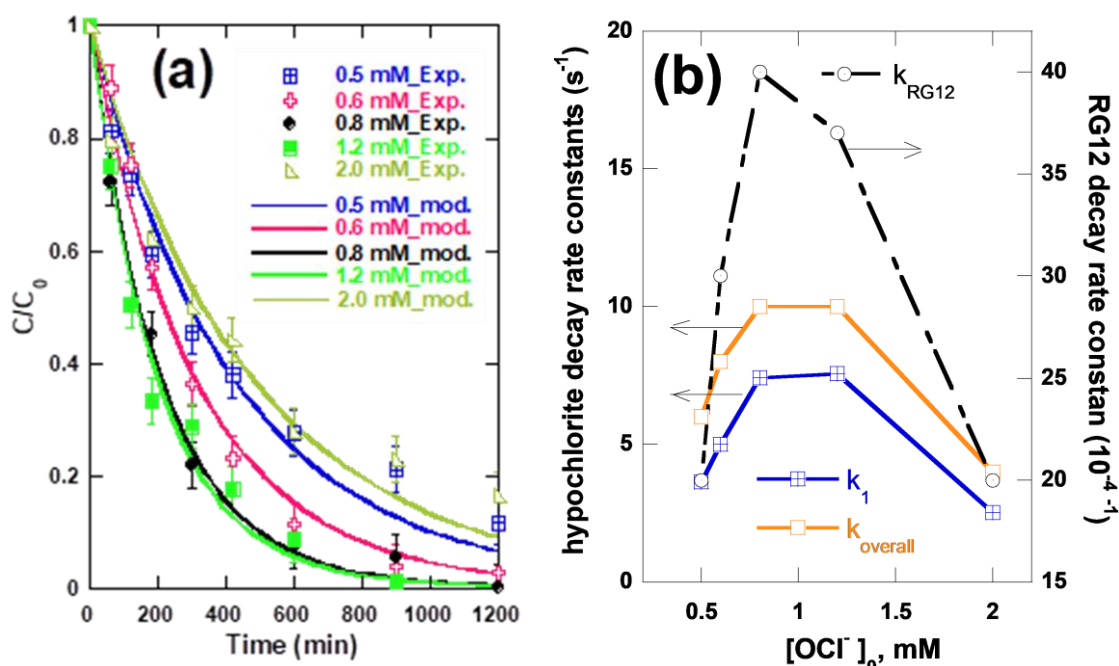


Figure 5.4 : (a) Profils expérimentaux et prédits de la dégradation de RG12 lors d'un traitement UV/ ClO^- pour différentes concentrations d'hypochlorite, et (b) les constantes de vitesse du premier ordre pour la dégradation du chlore et de RG12 en fonction de $[OCI]_0$. Conditions : $C_0 = 10,1 \mu\text{M}$, $[Chlore]_0 = 0,5-2 \text{ mM}$ et Température. = $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans les Figures 5.5(a)-5.5(c), l'évolution temporelle simulée des concentrations des principaux radicaux $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ et ClO^{\bullet} est montrée pour $C_0 = 10,1 \mu\text{M}$, $[Chlore]_0 = 0,5-2 \text{ mM}$ et Température. = $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les concentrations des trois radicaux augmentent avec l'augmentation de la concentration de chlore jusqu'à 1,2 mM, puis diminuent rapidement. L'ordre de concentration des radicaux est $ClO^{\bullet} > O^{\bullet-} > \bullet OH$. Pour des concentrations respectives de chlore de 0,5, 0,6, 0,8, 1,2 et 2 mM, les radicaux $\bullet OH$ atteignent des concentrations maximales de $7,8 \times 10^{-14}$, $1,08 \times 10^{-13}$, $1,62 \times 10^{-13}$, $1,66 \times 10^{-13}$ et $5,61 \times 10^{-14} \text{ M}$ (Figure 5.5(a)).

Pour $O^{\bullet-}$, les concentrations maximales sont de $1,02 \times 10^{-12}$, $1,41 \times 10^{-12}$, $2,11 \times 10^{-12}$, $2,17 \times 10^{-12}$ et $7,35 \times 10^{-13}$ M (Figure 5.5(b)). Pour ClO^{\bullet} , les concentrations maximales sont de $6,66 \times 10^{-9}$, $8,58 \times 10^{-9}$, $1,21 \times 10^{-8}$, $1,5 \times 10^{-8}$ et $1,14 \times 10^{-8}$ M (Figure 5.5(c)). Globalement, les profils de concentration de radicaux (Figure 5.5) expliquent clairement les tendances de dégradation du colorant (Figure 5.4). Les concentrations des radicaux augmentent avec la charge initiale du chlore jusqu'à 1,2 mM, puis diminuent (à 2 mM), indiquant que l'excès de chlore agit effectivement comme un piègeur de radicaux, ralentissant ainsi le processus de dégradation du colorant.

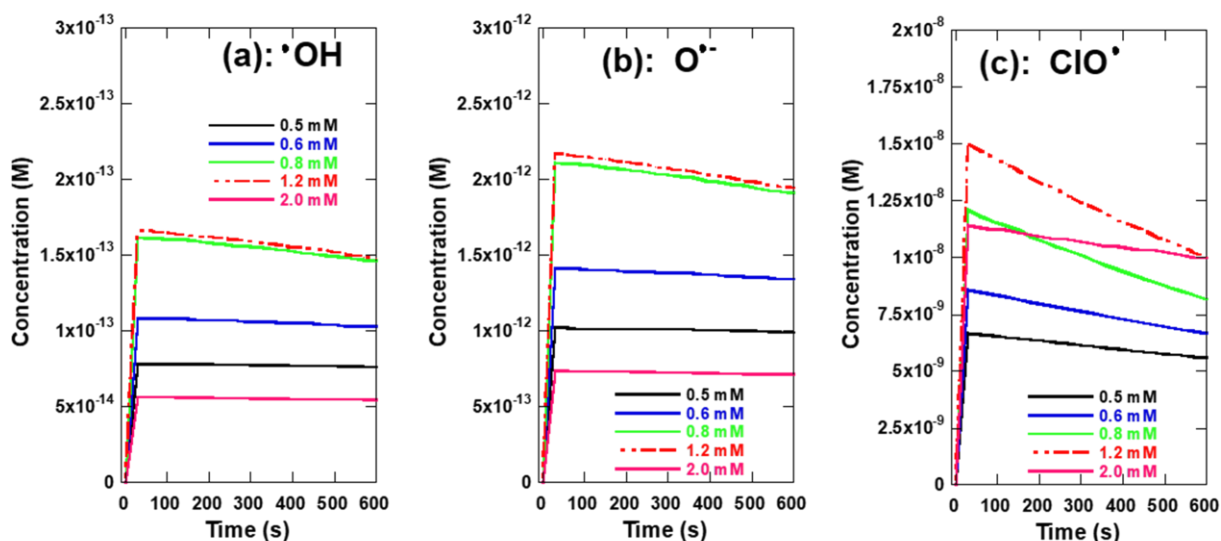


Figure 5.5 : Profils de concentration des principaux radicaux responsables de la dégradation de RG12 ($^{\bullet}OH$, $O^{\bullet-}$, ClO^{\bullet}) pour différentes concentrations initiales d'hypochlorite, Conditions : $C_0 = 10,1 \mu M$, $[Chlore]_0 = 0,5-2 \text{ mM}$ et Température. = $25 \text{ }^{\circ}C$.

D'autre part, les profils de concentrations des produits $Prod-^{\bullet}OH$, $Prod-O^{\bullet-}$ et $Prod-ClO^{\bullet}$ augmentent proportionnellement avec la concentration du chlore jusqu'à 1,2 mM, et puis diminuent pour 2 mM de chlore (Figures 5.5(a)-5.5(c)). Les vitesses de formation de $Prod-^{\bullet}OH$ et $Prod-O^{\bullet-}$ est presque comparable, mais ils sont supérieurs à celui de $Prod-ClO^{\bullet}$. Cela est dû au fait que les constantes de vitesse de la réaction de RG12 avec $^{\bullet}OH$ ($k_{89} = 1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et $O^{\bullet-}$ ($k_{90} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) sont plus grandes que celle de la réaction de RG12 avec ClO^{\bullet} ($k_{93} = 6,12 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), même si la concentration de ClO^{\bullet} est la plus grande (de plusieurs ordres de grandeur). Sur la base de ces derniers résultats, la contribution de chacun des radicaux dans la dégradation globale du colorant peut être calculée en utilisant l'Equation (5.28). Comme le montre le Tableau 5.5, la contribution

d' $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ et ClO^{\bullet} pour une concentration de chlore $< 1,2$ mM est en moyenne d'environ 44, 40 et 16%, respectivement. À 2 mM de chlore, ClO^{\bullet} a contribué de 33% face 35% pour $O^{\bullet-}$ et 32% pour $\bullet OH$. Par conséquent, l'excès de chlore pourrait modifier la contribution spécifique des radicaux dans la dégradation globale du colorant.

Tableau 5.5 : Contribution des principaux radicaux dans la dégradation de RG12 (conditions : $C_0 = 10.1 \mu M$, $[chlore]_0 = 0.5-2$ mM, $pH_i 13$, Temp. = 25 °C).

Concentration de Hypochlorite.	$\bullet OH$	$O^{\bullet-}$	ClO^{\bullet}
0.5 mM	40%	43%	17%
0.6 mM	40%	44%	16%
0.8 mM	41%	44%	15%
1.2 mM	39%	43%	18%
2.0 mM	32%	35%	33%

Conclusion

La dégradation de RG12 par UV/chlore à pH 13 a été évaluée expérimentalement et théoriquement (modélisation) pour une gamme de dosages de chlore de 0,5 à 2 mm. Il a été constaté que $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ et ClO^{\bullet} sont les principaux radicaux responsables de la dégradation du colorant, avec des contributions d'environ 44%, 40% et 16% dans les conditions optimales (dosages de chlore $< 1,2$ mM). Ces contributions diffèrent considérablement de celles obtenues à des pH acides et neutres, où $\bullet OH$ jouait un rôle significatif (avec une contribution de plus de 80%). En outre, le modèle cinétique adopté a constamment montré de bonnes tendances de profil de dégradation de RG12 dans une gamme de conditions expérimentales et a été capable d'expliquer l'influence des concentrations de chlore en fonction de leur effet sur les concentrations de radicaux. Enfin, les résultats de cette étude ouvrent une voie intéressante pour l'oxydation de polluants organiques persistants dans un milieu fortement basique en appliquant le processus UV/chlore.

Références

- [1] Kishimoto N., State of the art of UV/chlorine advanced oxidation processes: Their mechanism, byproducts formation, process variation, and applications, *J. Water Environ. Technol.* 17 (2019) 302–335. <https://doi.org/10.2965/jwet.19-021>.
- [2] Yeom Y., Han J., Zhang X., Shang C., Zhang T., Li X., Duan X., Dionysiou D., A review on the degradation efficiency, DBP formation, and toxicity variation in the UV/chlorine treatment of micropollutants, *Chem. Eng. J.* 424 (2021) 130053. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130053>.
- [3] Khajouei G., Finklea H O., Lin L., *Journal of Environmental Chemical Engineering* UV / chlorine advanced oxidation processes for degradation of contaminants in water and wastewater : A comprehensive review, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107508. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107508>.
- [4] Djaballah M L., Belghit A., Dehane A., Merouani S., Hamdaoui O., Ashokkumar M., Radicals ($\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$ and $\text{Cl}_2\bullet-$) concentration profiles in the intensified degradation of reactive green 12 by UV/chlorine process: Chemical kinetic analysis using a validated model, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (2023) 114557. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114557>.
- [5] Buxton G V., Subhani M S., Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 2.—Photodecomposition of aqueous solutions of hypochlorite ions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 68 (1972) 958–969.
- [6] Thomsen C L., Madsen D., Poulsen J A., Thøgersen J., Jensen S J K., Keiding S R., Femtosecond photolysis of aqueous HOCl, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9361–9369. <https://doi.org/10.1063/1.1413964>.
- [7] Herrmann H., On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O^-/OH , SO_x^- and Cl in aqueous solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3935–3964. <https://doi.org/10.1039/B618565G>.
- [8] Nowell L H., J. Hoigné., Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—II. Hydroxyl radical production, *Water Res.* 26 (1992) 599–605. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90233-T](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90233-T).
- [9] Watts M J., Linden K G., Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water, *Water Res.* 41 (2007) 2871–2878. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.032>.
- [10] Wang D., Bolton J R., Hofmann R., Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water, *Water Res.*

- 46 (2012) 4677–4686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.007>.
- [11] Chan P Y., Gamal El-Din M., Bolton J R., A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 46 (2012) 5672–5682.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.047>.
- [12] Rao B., Estrada N., McGee S., Mangold J., Gu B., Jackson W A., Perchlorate Production by Photodecomposition of Aqueous Chlorine Solutions, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 11635–11643. <https://doi.org/10.1021/es3015277>.
- [13] Klänning U K., Wolff T., Laser Flash Photolysis of HClO, ClO⁻, HBrO, and BrO⁻ in Aqueous Solution. Reactions of Cl⁻ and Br-Atoms, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 89 (1985) 243–245.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890309>.
- [14] Karpel Vel Leitner N., De Laat J., Dore M., Photodecomposition du bioxyde de chlore et des ions chlorite par irradiation U.V. en milieu aqueux—partie I. Sous-produits de reaction, *Water Res.* 26 (1992) 1655–1664.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90165-Z](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90165-Z).
- [15] Karpel Vel Leitner N., De Laat J., Dore M., Photodecomposition du bioxyde de chlore et des ions chlorite par irradiation u.v. en milieu aqueux-partie II. Etude cinetique, *Water Res.* 26 (1992) 1665–1672.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90166-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90166-2).
- [16] Meghlaoui F Z., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl₂●⁻)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 115685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [17] Meghlaoui F Z., 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 Cl₂●⁻ radical in the degradation process and impacts of mineral and organic competitors, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1002/apj.2553>.
- [18] Qin L., Lin Y L., Xu B., Hu C Y., Tian F X., Zhang T Y., Zhu W Q., Huang H., Gao N Y., Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes, *Water Res.* 65 (2014) 271–281.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.041>.
- [19] Yuan R., Ramjaun S N., Wang Z., Liu J., Concentration profiles of chlorine radicals

- and their significances in •OH-induced dye degradation: Kinetic modeling and reaction pathways, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 38–45.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.127>.
- [20] Yuan R., Wang Z., Hu Y., Wang B., Gao S., Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification, *Chemosphere*. 109 (2014) 106–112.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.007>.
- [21] Chia L H., Tang X., Weavers L K., Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6875–6880. <https://doi.org/10.1021/es049155n>.
- [22] 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 (•OH/O⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17 (1988) 515–886.
[https://doi.org/0047-2689/88/020513-374\\$20.00](https://doi.org/0047-2689/88/020513-374$20.00).
- [23] Djaballah M L., Merouani S., Bendjama H., Hamdaoui O., Development of a free radical-based kinetics model for the oxidative degradation of chlorazol black in aqueous solution using periodate photoactivated process, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 408 (2020) 113102.
- [24] Sun J., Kong D., Aghdam E., Fang J., Wu Q., Liu J., Du Y., Yang X., Shang C., The influence of the UV/chlorine advanced oxidation of natural organic matter for micropollutant degradation on the formation of DBPs and toxicity during post-chlorination, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 870–879.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.096>.
- [25] Fang J., Liu J., Shang C., Fan C., Degradation investigation of selected taste and odor compounds by a UV/chlorine advanced oxidation process, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 15 (2018) 284. <https://doi.org/10.3390/ijerph15020284>.
- [26] Xiang Y., Fang J., Shang C., Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 90 (2016) 301–308.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.069>.
- [27] Yang T., Mai J., Wu S., Liu C., Tang L., Mo Z., Zhang M., Guo L., Liu M., Ma J., UV/chlorine process for degradation of benzothiazole and benzotriazole in water: Efficiency, mechanism and toxicity evaluation, *Sci. Total Environ.* 760 (2021) 144304. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144304>.
- [28] Buxton G V., Subhani M S., Radiation chemistry and photochemistry of

- oxychlorine ions Part 1 .-Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions, (1971).
- [29] Zhou S., Zhang W., Sun J., Zhu S., Li K., Meng X., Luo J., Shi Z., Zhou D., Crittenden., Oxidation mechanisms of the UV/Free chlorine process: Kinetic modeling and quantitative structure activity relationships, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 4335–4345. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06896>.
- [30] Matthew B M., Anastasio C., A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Part 2 - Chloride solutions and mixed bromide/chloride solutions, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 2439–2451. <https://doi.org/10.5194/acp-6-2439-2006>.
- [31] Jayson G G., Parsons B J., Swallow A J., 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, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 69 (1973) 1597–1607. <https://doi.org/10.1039/F19736901597>.
- [32] Yu X-Y., Barker J R., Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism, *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 1313–1324. <https://doi.org/10.1021/jp0266648>.
- [33] Klaning U K., Wolff T., Laser flash photolysis of HClO, ClO, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl⁻ and Br⁻ atoms, *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* 89 (1985) 243–245. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890309>.
- [34] Bulman D M., Mezyk S P., Remucal., The Impact of pH and Irradiation Wavelength on the Production of Reactive Oxidants during Chlorine Photolysis, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 4450–4459. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07225>.
- [35] Bielski B H J., Cabelli D E., Arudi R L., Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 14 (1985) 1041–1100.
- [36] Grigor'ev A E., Makarov I E., Pikaev A K., Formation of Cl₂⁻ in the bulk of solution during radiolysis of concentrated aqueous solutions of chlorides, *Khimiya Vysok. Ehnergij.* 21 (1987) 123–126. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:18088764.
- [37] Guo K., Wu Z., Shang C., Yao B., Hou S., Yang X., Song W., Fang J., Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine

- Treatment in Simulated Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 10431–10439. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>.
- [38] Hasegawa K., Neta P., Rate constants and mechanisms of reaction of chloride (Cl_2^-) radicals, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 854–857. <https://doi.org/10.1021/j100497a003>.
- [39] Gogolev A V., Makarov I E., Pikaev A K., Pulse radiolysis of strong hydrochloric acid, *Khimiya Vysok. Ehnergij.* 18 (1984) 496–501.
http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:16070480.
- [40] Zhestkova T P., Pikaev A K., Destruction rate of Cl_2^- -anion-radicals during pulse radiolysis of concentrated aqueous lithium chloride solutions, *Russ. Chem. Bull.* 23 (1974) 877–878.
- [41] McElroy W J., A laser photolysis study of the reaction of sulfate(1-) with chloride and the subsequent decay of chlorine(1-) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2435–2441. <https://doi.org/10.1021/j100369a044>.
- [42] Wang T X., Margerum D W., Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: Temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1050–1055. <https://doi.org/10.1021/ic00084a014>.
- [43] Bjergbakke E., Navaratnam S., Parsons B J., Swallow A J., Reaction between hydroperoxo radicals and chlorine in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5926–5928. <https://doi.org/10.1021/ja00409a059>.
- [44] Sun P, Lee W-N., Zhang ., Huang C H., Degradation of DEET and caffeine under UV/Chlorine and simulated sunlight/Chlorine conditions, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 13265–13273. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02287>.
- [45] Chuang Y-H., Chen S., Chinn C J., Mitch W A., Comparing the UV/monochloramine and UV/Free Chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/Hydrogen Peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 13859–13868.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03570>.
- [46] Zuo Z, Katsumura Y., Ueda K., Ishigure K., Reactions between some inorganic radicals and oxychlorides studied by pulse radiolysis and laser photolysis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1885–1891.
<https://doi.org/10.1039/A700256D>.
- [47] Alfassi Z B., Huie R., Mosseri S., Neta P., Kinetics of one-electron oxidation by the ClO radical, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem.* 32 (1988) 85–88. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1359-0197\(88\)90018-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1359-0197(88)90018-5).

CHAPITRES VI

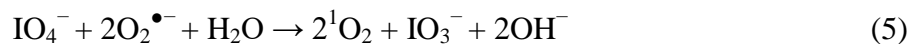
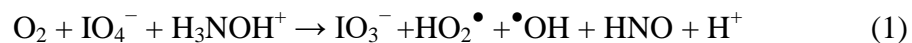
APPLICATION DU PROCEDE PERIODATE/HYDROXYLAMINE POUR LA DEGRADATION DES COLORANTS SYNTHETIQUES EN SOLUTION AQUEUSES AVEC CONSIDERATION DES MATRICES NATURELLES

CHAPITRE VI

APPLICATION DU PROCEDE PERIODATE/HYDROXYLAMINE
POUR LA DEGRADATION DES COLORANTS SYNTHETIQUES EN
SOLUTION AQUEUSES AVEC CONSIDERATION DES MATRICES
NATURELLES**Introduction**

Les POAs à base de periodate (PI : IO_4^-) ont récemment attiré l'attention car ils peuvent générer plusieurs espèces réactives, notamment le radical iodate (IO_3^\bullet) et les espèces réactives d'oxygène (ERO : $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$) [1]. Les techniques d'activation de PI sont un domaine de recherche et d'innovation en cours. Le PI peut être activé par différentes méthodes, les plus connues étant la radiation UV [2–6], les ultrasons [7,8] et les métaux de transition [4,9]. Dans ces recherches, le radical iodyle (IO_3^\bullet) était l'agent oxydant le plus suspecté impliqué dans la dégradation des polluants. Le graphène dopé Co/N et le carbone dopé Fe font partie des autres techniques catalytiques développées pour une activation efficace de PI; cependant, l'élimination des micropolluants par ces processus était dominée par le transfert d'électrons plutôt que par les radicaux libres [10]. L'activation de PI par H_2O_2 a également été rapportée par Chadi et al. [11,12] comme un POA ultra-rapide où les ERO ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$) ont joué un rôle majeur dans la minéralisation de la toluidine bleu. En 2022, Sun et al. [13] ont proposé une nouvelle technique d'activation de PI qui utilise l'hydroxylamine (HA: $\text{H}_3\text{NOH}^+/\text{H}_2\text{NOH}$, $\text{pK}_a=5.96$). En servant comme réducteur, HA peut donner jusqu'à six électrons qui peuvent être captés par PI (oxydant) pour produire des radicaux libres, tout comme ce qui se produit avec H_2O_2 [14] et le peroxymonosulfate [15]. Le mécanisme réducteur de HA a déjà été appliqué dans les POAs de type Fenton et Fenton-like pour accélérer le cycle redox Fe(II)/Fe(III) [16–22]. Bien que HA soit toxique, il est couramment utilisé dans les POAs en raison de sa consommation rapide pendant le processus de réduction et de ses produits de dégradation non toxiques (par exemple, N_2O , N_2 , NO_3^- et NO_2^-) [16–22]. Dans le travail de Sun et al. [13], l'efficacité du système PI/HA pour l'inactivation de bactéries et l'oxydation de polluants organiques dans l'eau a été étudiée. L'étude a montré que diverses espèces réactives d'oxygène (ERO), y compris $\bullet\text{OH}$, HO_2^\bullet et $^1\text{O}_2$, sont les oxydants primaires dans le système PI/HA. Cette découverte a été soutenue par plusieurs tests impliquant des

techniques d'EPR de piégeage de spinet des sondes chimiques [13]. Bien que IO_3^\bullet ait été identifié comme l'espèce réactive primaire dans plusieurs POAs à base de PI [2–6], aucune preuve de production de IO_3^\bullet n'a été observée dans le système PI/HA [13]. Le tert-butyle alcool (TBA) a été utilisé comme piègeur pour tester la production d' IO_3^\bullet car il est non réactif avec ce dernier radical. La dégradation de 4-CP a été considérablement réduite après l'ajout de TBA, ce qui confirme le rôle insignifiant de IO_3^\bullet dans le système PI/HA, mais indique également le rôle central de $\bullet\text{OH}$ dans le système PI/HA car le TBA réagit rapidement avec $\bullet\text{OH}$ ($k=6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Dans l'ensemble, le mécanisme global de formation des ERO dans le système PI/HA est :



Bien que Sun et al [13]. Aient fourni des informations précieuses sur les espèces radicalaires réactives générées par le système PI/HA, leur étude n'a pas examiné de manière exhaustive plusieurs facteurs importants pouvant influencer l'efficacité et l'applicabilité du processus. Tout d'abord, ils n'ont surveillé que la disparition des polluants sans évaluer la minéralisation des contaminants. L'analyse de la COT est un facteur crucial pour évaluer la faisabilité pratique du processus, car la minéralisation est nécessaire pour garantir que les produits de dégradation ne causent pas de pollution secondaire ou ne présentent pas de risque pour la santé humaine. Deuxièmement, ils ont testé la performance du processus à une seule concentration de polluants et une seule dose de periodate (1 mM), sans tenir compte de l'impact des conditions variables. Enfin, leur étude n'a pas exploré l'efficacité du processus dans des matrices environnementales complexes, ce qui est crucial pour prédire le comportement des espèces réactives avec les composants de la matrice d'eau. Il est donc nécessaire d'étudier la performance de ce processus novateur dans une large gamme de conditions de traitement et environnementales, y compris dans des matrices environnementales réelles.

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'efficacité du procédé PI/HA pour le traitement des colorants textiles synthétiques. Pour ce faire, plusieurs colorants organiques ont été soumis à des tests de dégradation, avec des analyses ultérieures de minéralisation

effectuées pour évaluer l'efficacité du processus. Pour mieux comprendre l'impact de différents minéraux (sels) et composés organiques (acide humique et tensioactifs) sur le procédé, leurs effets ont été étudiés. Enfin, l'efficacité du processus PI/HA pour le traitement des colorants textiles dans des matrices environnementales réelles (y compris l'eau de rivière, l'eau de mer, l'eau minérale naturelle et les effluents d'eaux usées traitées) a été testée.

6.1. Résultats et discussion

6.1.1. Efficacité du processus PI/HA

Pour évaluer l'efficacité de l'utilisation conjointe de PI et de HA dans l'élimination de divers colorants textiles, y compris la Toluidine bleu (TB), la Rhodamine B (RhB), le Red congo (CR), le Réactive green 19 (RG19), la Safranine O (SO), l'Eriochrome black T (EBT) et le Basic fuchsin (BF), des expériences de dégradation ont été menées en utilisant PI et HA seuls, ainsi qu'un système couplé PI/HA avec deux ordres d'injection différents : PI puis HA (noté PI/HA#1) et HA puis PI (noté PI/HA#2). La comparaison a été réalisée à température ambiante (~20°C) et à pH naturel (~5), avec une concentration initiale de 13 µM pour chaque colorant et de 1,5 mM pour [PI]₀ et [HA]₀. Les cinétiques de dégradation de TB pour les différents scénarios de traitement sont présentées sur la Figure 6.1(a), tandis que les résultats de dégradation des autres colorants par le système PI/HA sont présentés sur la Figure 6.1(b).

Les résultats montrent que ni PI ni HA seuls n'avaient d'effet significatif sur l'élimination de TB (Figure 6.1(a)), mais que le système PI/HA a dégradé 80% de TB en environ 10 minutes. La même ampleur de dégradation a été observée pour les autres colorants (Figure 6.1(b)), mais avec de légères différences dans leurs taux de dégradation initiaux. Il est à noter que PI et HA séparément n'ont pas affecté la dégradation de tous les colorants. De plus, l'ordre d'injection de PI et HA n'a pas affecté les résultats (Figure 6.1(a)). Une élimination rapide a été observée à l'étape initiale pour tous les colorants, avec 50% de la plupart des colorants éliminés en 10 secondes ou moins. Les vitesses de dégradation initiales (calculés après 10 secondes) étaient de 0,6 à 0,72 µM/s pour SO, RhB et TB, d'environ 0,4 µM/s pour RG19, CR et BF, et de 0,14 µM/s pour BT (Figure 6.1(c)). Les différences dans les taux initiaux ont été attribuées à la variation de la réactivité de ces colorants avec les espèces réactives générées à partir de la réaction de HA avec PI, en particulier les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Il est également possible que l'impureté du réactif de colorant puisse causer des différences de dégradation à l'étape initiale, car tous les colorants (poudre) n'ont pas la même pureté. Cependant, d'autres facteurs tels que la

structure chimique du colorant et la présence d'autres éléments (par exemple, des métaux) dans la poudre de colorant peuvent également influencer l'efficacité de dégradation. Par conséquent, il est important de contrôler et de surveiller attentivement tous les facteurs pertinents lors de l'évaluation de l'efficacité d'un processus de dégradation pour les effluents de colorant textile. Néanmoins, tous les colorants ont atteint un niveau élevé d'élimination (~80%) après seulement 10 minutes de traitement (Figure 6.1(b)). L'effet bénéfique de PI/HA pour la dégradation des différents colorants était certainement attribué à la génération d'espèces hautement réactives, en particulier les radicaux, comme discuté dans l'introduction.

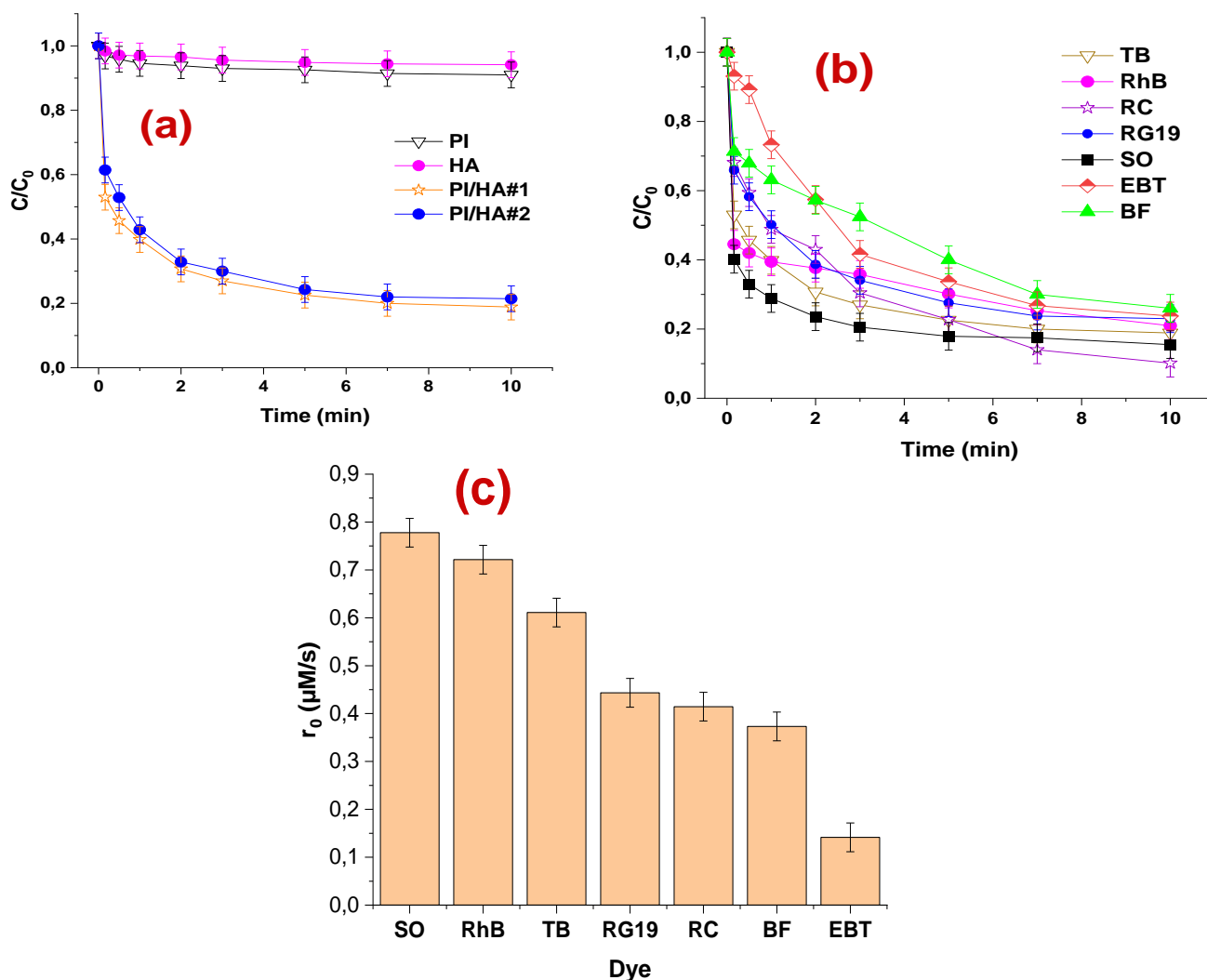


Figure 6.1 : Dégradation de TB (TB) par PI, HA et PI/HA (a), et des autres colorants par PI/HA (b) (Conditions : $C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Colorants: TB: Toluidine blue, RhB: Rhodamine B, RC: Red congo, RG19: Reactive green 19, SO: Safranine O, BF: Basic Fuchsin

6.1.2. Réduction du COT

La dégradation effective des colorants a été vérifiée en examinant la réduction du carbone organique total (COT) pendant leur traitement. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 6.2 pour 120 minutes (2 heures). Les résultats de la Figure 6.2 ont été obtenus sur les mêmes conditions expérimentales que ceux de la Figure 6.1. Il apparaît que les sept colorants ont montré une diminution progressive du COT au fil du temps pendant la période de traitement de 120 minutes. Au début du traitement ($t = 5$ min), le pourcentage de réduction de COT variait, TB, RG12 et BF ayant les plus fortes réductions (allant de 25% à 39,1%), tandis que EBT avait la plus faible réduction (29%). À $t = 30$ min, le pourcentage de réduction de COT a augmenté pour tous les colorants, TB ayant la plus forte réduction (80%) et RC ayant la plus faible (50,7%). À $t = 60$ min, le pourcentage de réduction de COT a continué d'augmenter pour la plupart des colorants, TB ayant la plus forte réduction (87,1%) et SO ayant la plus faible (77%). À $t = 120$ min, le pourcentage de réduction de COT a atteint des niveaux pas très éloignés de celui de 60 min, ce qui indique que le taux de dégradation de la matière organique a peut-être ralenti après 60 min. Il convient également de noter que certains colorants, tels que RG12 et RhB, ont montré une augmentation significative de la réduction de COT de $t = 30$ min à $t = 60$ min, tandis que d'autres, tels que SO et EBT, ont connu une augmentation moins prononcée de la réduction de COT au cours de la même période. De plus, certains colorants, tels que RC et BF, ont eu des pourcentages de réduction de COT relativement constants tout au long de la période de traitement.

6.1.3. Influence des paramètres opérationnels

Pour optimiser l'efficacité du système PI/HA et éviter des quantités excessives de réactifs dans l'effluent résiduel, il est important d'évaluer l'impact des conditions de fonctionnement d'un point de vue pratique. Dans cette section, l'efficacité du système PI/HA a été évaluée à l'aide de la Toluidine Bleu (TB), comme polluant modèle. En faisant varier les Paramètres individuels tout en maintenant les autres constants, l'impact des doses initiales de HA et de PI, du pH et de la température de la solution, ainsi que de la concentration initiale de TB sur l'efficacité du processus a été évalué.

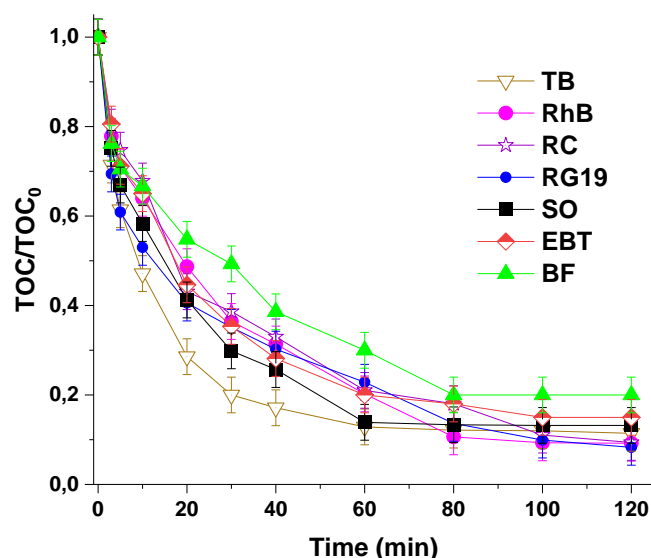
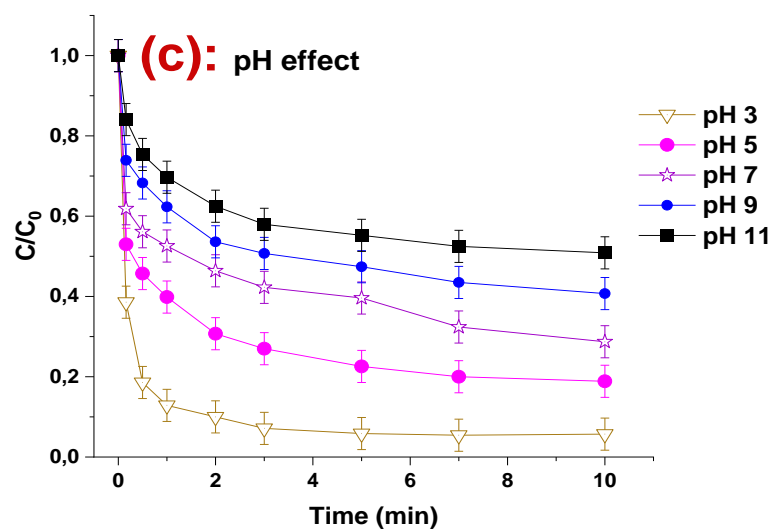
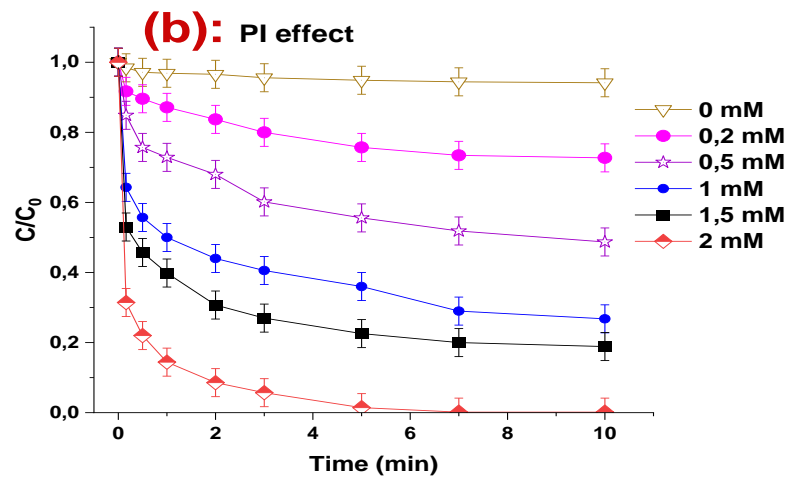
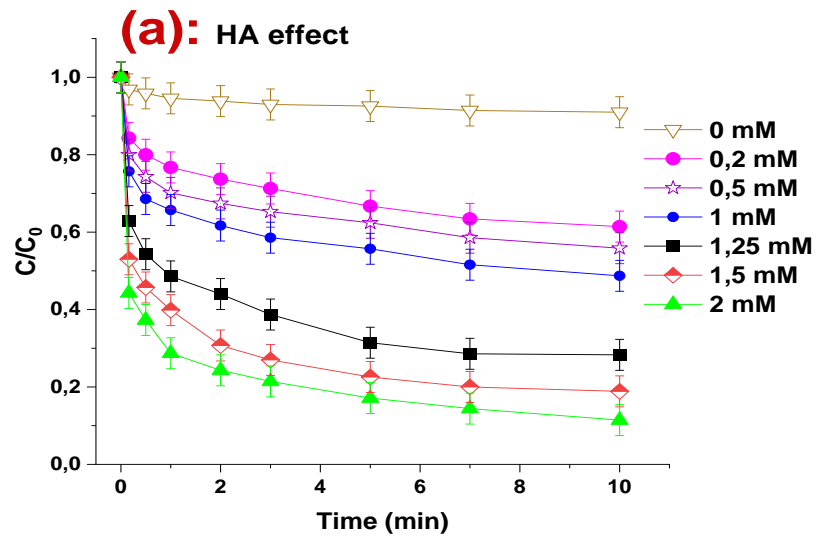


Figure 6.2 : Minéralisation des colorants ($C_0 = 13 \mu\text{M}$) lors du traitement par PI/HA PI (1.5 mM pour chacun) at pH 5 (initial) et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans la Figure 6.3(a), l'effet de la concentration initiale de HA (0-2 mM) sur les cinétiques de dégradation de TB ($C_0 = 13 \mu\text{M}$) à pH 5 et $20 \text{ }^\circ\text{C}$ est montré pour $[\text{PI}]_0 = 1,5 \text{ mM}$. Les résultats ont montré que des taux de dégradation élevés ont été atteints avec une dose initiale plus élevée de HA. Par exemple, après seulement 1 minute, l'élimination de TB est passée de 23,2% à 0,2 mM de HA à 34,2% à 1 mM, 51,4% à 1,25 mM, 60,1% à 1,5 mM, et 71,3% à 2 mM. De même, une augmentation de la dose de PI de 0,2 à 2 mM a entraîné une augmentation continue de l'élimination de TB, atteignant 85,5% pour 2 mM de $[\text{PI}]_0$ après 1 minute et une élimination complète après seulement 7 minutes, comme le montre la Figure 6.3(b). Par conséquent, la performance du système PI/HA est plus élevée avec des doses de réactif plus élevées. Sun et al. [13] ont rapporté une dose optimale de $[\text{HA}]_0$ de 0,8 mM pour atteindre l'élimination maximale ($\sim 70\%$) de 4-CP, en utilisant 1 mM de periodate et $77,8 \mu\text{M}$ de 4-CP. De même, dans le système PI/ H_2O_2 qui génère des ERO ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ et $^1\text{O}_2$), des doses optimales pour $[\text{PI}]_0$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ont été rapportées pour la dégradation de TB [11]. Les auteurs des articles ont expliqué que la condition optimale était due à l'extinction des ERO par l'excès de réactifs. Cependant, dans notre étude sur PI/HA, aucune dose optimale n'a été observée pour PI et HA. Cela pourrait être dû au fait que la dose optimale d'un réactif spécifique peut dépendre des conditions du système, telles que la concentration initiale du polluant et le pH.



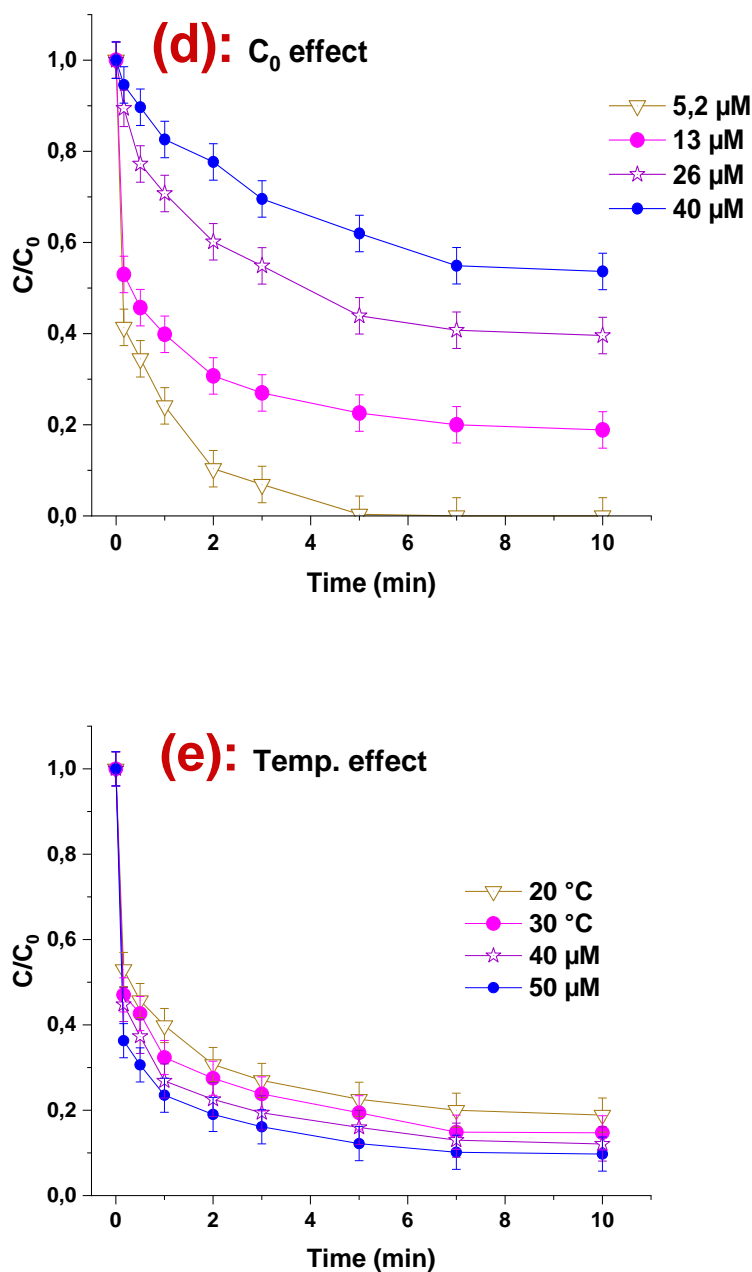


Figure 6.3 : Effet des paramètres opératoires sur la dégradation de TB par le système PI/HA. Conditions—(a): $C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{PI}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, (c): $C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, (d): $[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, (e): $C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 5$.

La Figure 6.3(c) montre l'effet du pH de la solution sur la dégradation de TB à température ambiante ($[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1,5 \text{ mM}$). La vitesse de la dégradation diminue significativement avec l'augmentation du pH dans la plage de 3 à 11. L'élimination de TB à 1 minute est de 87,1% à un pH de 3, tandis qu'à un pH de 5, 7, 9 et 11, elle est passée à 60,1%,

47,4%, 37,6% et 30,2%, respectivement. La vitesse initiale de dégradation a montré une diminution linéaire avec l'augmentation du pH : $r_0 = 1-0,07273\text{pH}$. Cette tendance est cohérente avec les résultats de Sun et al. [13] pour la dégradation de 4-CP. L'effet néfaste de l'augmentation du pH sur la dégradation de TB est dû à plusieurs facteurs liés à PI et HA. Tout d'abord, la TB a deux valeurs de pK_a , 2,4 et 11,6 [23], ce qui signifie qu'il conserve la même forme moléculaire dans la plage de pH étudiée de 3,0 à 11,0. Cependant, IO_4^- est l'espèce dominante de périodate à $\text{pH} < 8$, tandis que l'espèce dimérisée ($\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$) est prédominante à un pH plus élevé [24,25]. L'espèce IO_4^- génère mieux $^1\text{O}_2$ que l'espèce $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$, donc la quantité générée de $^1\text{O}_2$ dans le système PI/HA pourrait être plus faible à un pH plus élevé. Deuxièmement, HA a deux valeurs de pK_a de 5,96 et 13,74 [26]. À un $\text{pH} < 5$, la forme protonée de l'hydroxylamine (H_3NOH^+) domine, tandis que la forme non protonée (H_2NOH) est plus prévalente entre un pH de 7 et 12. H_3NOH^+ et H_2NOH réagissent avec $\bullet\text{OH}$ à des constantes de vitesse de $\leq 5,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $9,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivement [27]. Ainsi, l'élimination (la désactivation) de $\bullet\text{OH}$ par l'hydroxylamine augmente avec une augmentation du pH, ce qui provoque une diminution de la vitesse de dégradation avec l'augmentation du pH.

La Figure 6.3(d) montre l'effet de la concentration initiale de TB (C_0 : 5,2-40 μM) sur la performance du système PI/HA à pH 5 ($[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1,5 \text{ mM}$). Les résultats indiquent que l'efficacité de l'élimination du colorant diminue à mesure que la concentration initiale augmente. A 1 minute, l'efficacité d'élimination diminue de 75,8% pour 5,2 μM à 60,1%, 29,2% et 17,4% pour 13, 26 et 40 μM , respectivement. Pendant ce temps, la vitesse initiale de dégradation augmente de 0,30 $\mu\text{M/s}$ pour 5 μM de TB à 6,11 $\mu\text{M/s}$ pour 13 μM (une augmentation de deux fois). Cependant, la vitesse diminue à 0,48 et 0,217 $\mu\text{M/s}$ pour 26 et 40 μM de TB, respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les études précédentes sur d'autres POAs tels que PI/ H_2O_2 , Fe(II)/ H_2O_2 /HA et Fe(II)/HOCl [11,27,28]. Lorsque les charges de PI et de HA sont fixes, un flux constant d'espèces réactives (ERO) est produit. Par conséquent, une concentration initiale plus élevée du colorant conduit à une augmentation du nombre de radicaux qui sont éliminés par les molécules de colorant, ce qui entraîne une augmentation du taux de dégradation. Cependant, cette tendance n'est observée que jusqu'à une certaine concentration optimale de colorant. Au-delà de ce point, une augmentation de la concentration initiale du colorant peut entraîner une diminution de la vitesse de dégradation, car tous les radicaux disponibles sont éliminés et ne sont plus disponibles pour la réaction. Quoi qu'il en soit, les meilleures performances de dégradation sont obtenues à une concentration de polluant plus faible.

La Figure 6.3(e) présente l'effet de la température du liquide (20-50 °C) sur la cinétique d'élimination de TB ($C_0 = 13 \mu\text{M}$) à pH 5, en utilisant des dosages initiaux de 1,5 mM pour l'HA et le PI. Les résultats montrent qu'une augmentation de la température améliore légèrement le rendement d'élimination de 60,1% à 76,5% après 1 minute de réaction, ce qui correspond à une amélioration de 16%. Cette observation est cohérente avec le fait que l'HA et le PI sont thermiquement stables [11,27]. L'amélioration de l'efficacité d'élimination à des températures plus élevées pourrait être attribuée à l'augmentation de l'agitation moléculaire résultant de la diminution de la viscosité du liquide, ce qui augmente la probabilité de réaction des radicaux avec les molécules de TB.

6.1.4. Effet des ions minéraux

La présence d'anions minéraux dans l'eau peut avoir un impact significatif sur l'efficacité des AOP. Pour explorer ce phénomène avec le processus PI/HA, nous avons étudié l'effet de plusieurs anions minéraux courants (Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- et HCO_3^-) sur la dégradation de TB dans des conditions naturelles (25 °C et pH~5, sauf pour HCO_3^- où le pH initial a été fixé à 8,4 pour obtenir la quantité maximale de HCO_3^- dans la solution [12,29]) de 0,1 à 10 mM pour chaque anion. Les résultats présentés sur la Figure 6.4 montrent une diminution progressive de l'élimination du TB avec l'augmentation des concentrations d'anions minéraux. Les ions chlorure ont eu le moins d'effet inhibiteur, avec une diminution de l'élimination de TB d'environ 15% à 10 mM de chlorure (Figure 6.4(a)). Les ions sulfate ont eu un impact plus significatif, avec une élimination de TB diminuant à 32,85% et 29% pour 1 et 10 mM de SO_4^{2-} , respectivement (Figure 6.4(b)). Les ions bromure ont montré l'inhibition la plus importante, avec une élimination tombant à 40% et 25% pour 1 et 10 mM de Br^- , respectivement (Fig. 6.4(c)). Fait intéressant, à une concentration de 0,1 mM, les ions bicarbonate ont amélioré l'élimination de TB d'environ 11%, mais cet effet a disparu à 1 mM. À 10 mM de HCO_3^- , l'anion provoque une forte diminution de l'élimination de TB, d'environ 40% (Fig. 6.4(d)). Au stade initial de la réaction, il semble y avoir une certaine disparité dans l'ordre de trempe des anions inhibiteurs (Figure 6.4(d)). À une concentration de 0,1 mM, les ions bromure sont les anions inhibiteurs les plus efficaces, tandis qu'à des concentrations de 1 et 10 mM, le sulfate est l'anion le plus inhibiteur.

Les ions chlorure, bicarbonate, bromure et sulfate peuvent réagir avec les radicaux libres générés dans le système PI/HA (en particulier $\bullet\text{OH}$) et produire des radicaux secondaires moins réactifs, tels que $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$, $\text{CO}_3\bullet^-$, $\text{Br}\bullet$ et $\text{Br}_2\bullet^-$ (Tableau 6.1), qui ralentissent la dégradation de TB. L'effet inhibiteur des ions sulfate peut être dû à sa réaction avec $\text{O}_2\bullet^-$ ou

$^1\text{O}_2$ car les ions sulfate n'affectent généralement pas les POAs basés sur le $\bullet\text{OH}$ [29–32]. Cependant, les bicarbonates méritent l'attention car il a été démontré qu'il accélère le taux de plusieurs POAs[29,30,33,34]. Un niveau élevé de HCO_3^- a été trouvé pour avoir un effet néfaste sur la dégradation de TB, probablement en raison du potentiel oxydatif plus faible du radical carbonate par rapport au radical hydroxyle (1,78 V contre 2,8 V) [29]. Cependant, à faible niveau de HCO_3^- , la substitution de certains radicaux hydroxyle par des radicaux carbonate pourrait potentiellement améliorer l'abattement de TB car le radical carbonate a une durée de vie beaucoup plus longue (disponibilité élevée) pour réagir avec les molécules de TB que le radical $\bullet\text{OH}$. En effet, la vitesse d'auto-recombinaison de $\bullet\text{OH}$ ($\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $k = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) est environ 275 fois plus élevée que celui de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ($\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{CO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_4^{2-}$, $k = 1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [29,30]. Par conséquent, la présence de faibles concentrations d'ions carbonates pourrait être bénéfique pour accélérer l'efficacité du processus PI/HA.

Tableau 6.1 : Réaction entre les ions Cl^- , Br^- et HCO_3^- et les radicaux libres [12] générés dans le système PI/HA.

N°	Réaction	Constante de vitesse
Cl^- reaction		
7	$\text{Cl}^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClOH}^{\bullet-}$	$k_{15} = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
8	$\text{ClOH}^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^{\bullet} + \text{OH}^-$	$k_{16} = 2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
9	$\text{Cl}^{\bullet} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$k_{17} = (5.6-12) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-17} = (6-11) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
10	$\text{Cl}^- + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^{\bullet} + \text{O}_2^-$	
11	$\text{Cl}^- + \text{IO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^{\bullet} + \text{IO}_3^-$	
HCO_3^- reactions		
12	$\text{HCO}_3^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{20} = 8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
13	$\text{HCO}_3^- + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HO}_2^-$	$k_{21} = (1-2) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
14	$\text{HCO}_3^- + \text{IO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{IO}_3^- + \text{H}^+$	
Br^- reactions		
15	$\text{Br}^- + \bullet\text{OH} \rightleftharpoons \text{BrOH}^{\bullet-}$	$k_{23} = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
16	$\text{BrOH}^{\bullet-} \rightarrow \text{Br}^{\bullet} + \text{OH}^-$	$k_{24} = 3.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
17	$\text{BrOH}^{\bullet-} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}^{\bullet} + \text{OH}^-$	$k_{25} = 4.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
18	$\text{Br}^{\bullet} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^{\bullet-}$	$k_{26} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-26} = 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

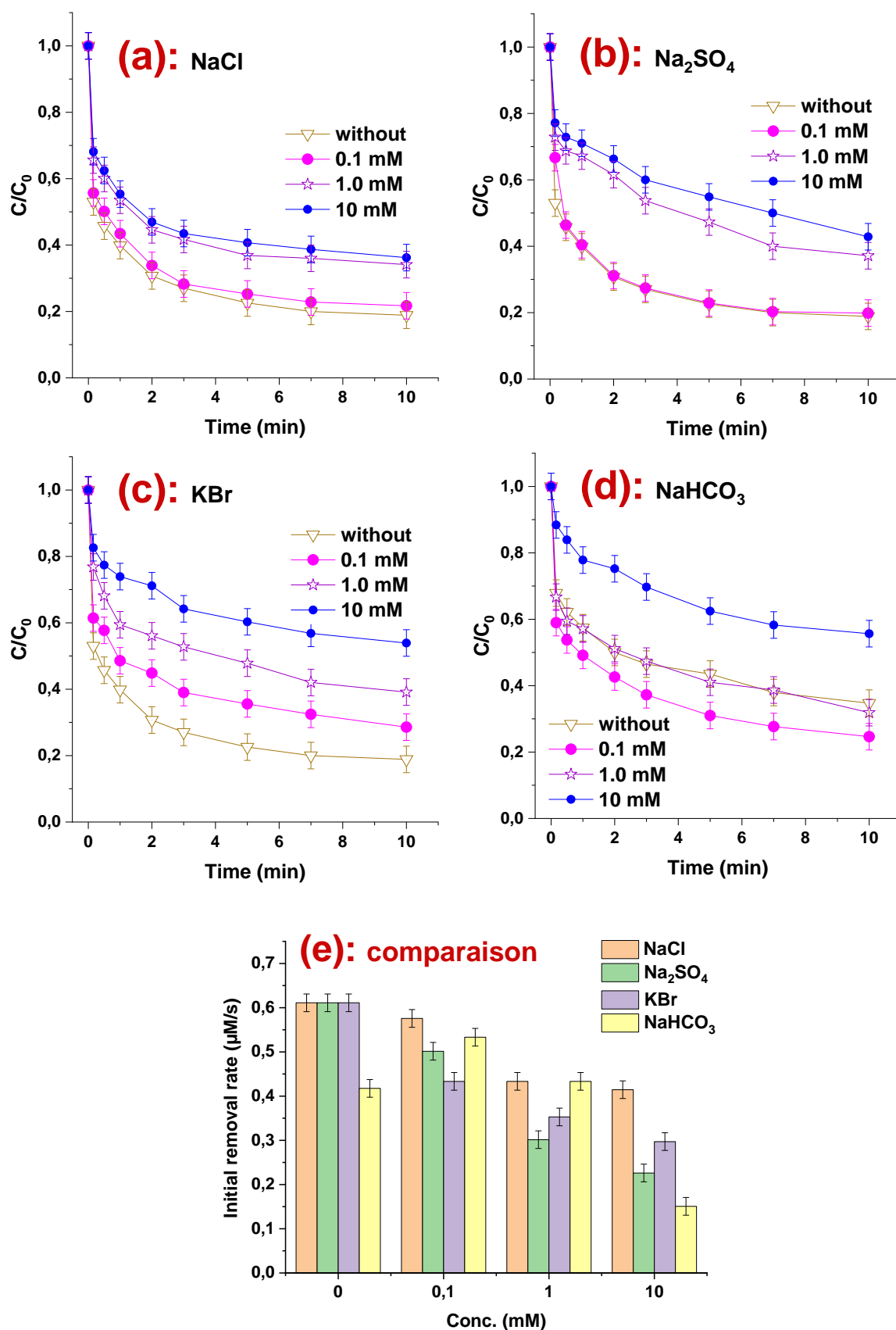


Figure 6.4 : Effet des sels minéraux sur la dégradation de TB par le système PI/HA ($C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 5$ [for (d) $\text{pH} = 8.40$], $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

6.1.5. Effet des compétiteurs organiques

Afin d'explorer plus l'efficacité du processus PI/HA pour la dégradation de TB dans les eaux usées, il est important d'étudier l'impact potentiel des compétiteurs organiques tels que les acides humiques et les tensioactifs. Ces composés organiques sont souvent présents dans les eaux usées et peuvent avoir un impact significatif sur la dégradation des polluants. Par conséquent, comprendre l'effet des acides humiques et des tensioactifs sur l'efficacité du processus PI/HA est crucial pour son application pratique dans le traitement des eaux usées. Les effets de cinq différents tensioactifs, y compris l' SDS, l' Adogen-464, le Tween 20 et 80, et le Triton-X100, sur la dégradation de TB (13 μM) par PI/HA (1,5 mM chacun) ont été étudiés à un pH de 5, avec des concentrations de tensioactifs allant de 1 à 100 μM (Figure 6.5). L'effet inhibiteur des tensioactifs a été observé mais était moins sévère par rapport à celui des anions minéraux (section précédente). À 1 μM , les tensioactifs avaient un effet négligeable sur la dégradation du colorant, mais l'effet était plus apparent à 10 et 100 μM . L'efficacité maximale de la dégradation de TB a diminué de 12 à 13% avec les Tween 20 et 80, de 20% pour le Triton-X100, de 16,7% pour l' Adogen-464 et de 18,1% pour l' SDS, à une concentration de tensioactif de 100 μM . Cette tendance était cohérente avec le processus PI/H₂O₂, où les mêmes espèces réactives sont suspectés[12]. La Figure 6.5(f) montre que le type de tensioactif n'a pas affecté la réaction des espèces réactives avec la TB à l'étape initiale, mais une inhibition a été observée à un stade avancé de la réaction, peut-être en raison de la sélectivité des espèces réactives envers les produits de dégradation des tensioactifs.

En revanche, lorsqu'elles sont présentes à des concentrations typiques dans les eaux usées (5, 10 et 15 mg/L), les acides humiques ont un effet inhibiteur plus important sur la dégradation de TB, comme le montre la Figure 6.6. À pH 5, l'élimination initiale de TB (à 1 minute) est passée de 60,1% à 42,7% et 31,5% en présence de 10 et 15 mg/L d'acides humiques, respectivement, entraînant une réduction de plus de 50% à la concentration la plus élevée d'acides humiques. Ces résultats concordent avec l'effet des acides humiques sur le traitement de divers contaminants par différents AOP {Formatting Citation}. Ils sont attribués à la désactivation des espèces réactives par les acides humiques, ainsi qu'à la possible consommation de PI ou de HA par les acides humiques. En effet, les acides humiques (des centaines à des milliers de g/mol) sont principalement constitués de composés aromatiques avec des cycles benzéniques sous différentes formes [39], qui sont réactifs envers les espèces réactives, en particulier le radical $\bullet\text{OH}$ qui réagit avec les acides humiques avec une constante de vitesse de second ordre de $2,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [27].

6.1.6. Effet des matrices naturelles

Une évaluation supplémentaire de l'applicabilité et de l'efficacité du processus PI/HA pour la dégradation de TB a été réalisée en étudiant ses performances dans diverses matrices d'eau réelles, y compris de l'eau minérale naturelle, de l'eau de rivière et de l'effluent d'eau usée traitée. L'étude a été menée pour différents pH et leurs résultats sont représentés sur la Figure 6.7. Le taux de dégradation de TB était le plus élevé dans l'eau déionisée, suivi de l'eau minérale naturelle, de l'eau de mer, de l'eau de rivière et enfin de l'effluent d'eau usée traité. L'inhibition causée par l'eau minérale naturelle et l'eau de mer était relativement faible, respectivement de 19,5% et 30,6%, alors que celle causée par l'eau de rivière et l'effluent d'eau usée traité était beaucoup plus élevée, de 57,2% et 60%, respectivement.

Ces tendances observées dans le taux de dégradation de TB peuvent être expliquées par la présence de divers anions minéraux et de concurrents organiques dans les différentes matrices d'eau. L'eau déionisée, qui ne contient pas de telles substances, a présenté le taux de dégradation le plus élevé. L'eau minérale naturelle, qui contient une faible charge de sels et aucune matière organique, a présenté un taux de dégradation relativement élevé. L'eau de mer, en revanche, contient une forte charge de chlore et de bromure, qui peuvent réagir avec les espèces réactives et inhiber sa dégradation. L'eau de rivière, qui contient de la matière organique telle que des acides humiques et éventuellement des tensioactifs, peut également rivaliser avec TB pour les espèces réactives et inhiber sa dégradation, ce qui entraîne un taux d'inhibition plus élevé par rapport à l'eau minérale naturelle et l'eau de mer. Enfin, l'effluent d'eau usée traité, qui contient à la fois des sels et de la matière organique, a présenté le taux de dégradation de TB le plus bas en raison de l'effet inhibiteur combiné des anions minéraux et des concurrents organiques. Il convient de noter que l'effluent d'eau usée traité et l'eau de rivière peuvent contenir des microparticules solides en suspension, connues sous le nom de microcolloids, qui pourraient réduire encore davantage les performances du processus PI/HA. Ces microcolloids n'ont pas été complètement éliminés même après trois filtrations successives de ces eaux avant les expériences. Les microcolloids peuvent adsorber les réactifs responsables de la génération des espèces réactives dans le processus PI/HA, réduisant ainsi l'efficacité du processus.

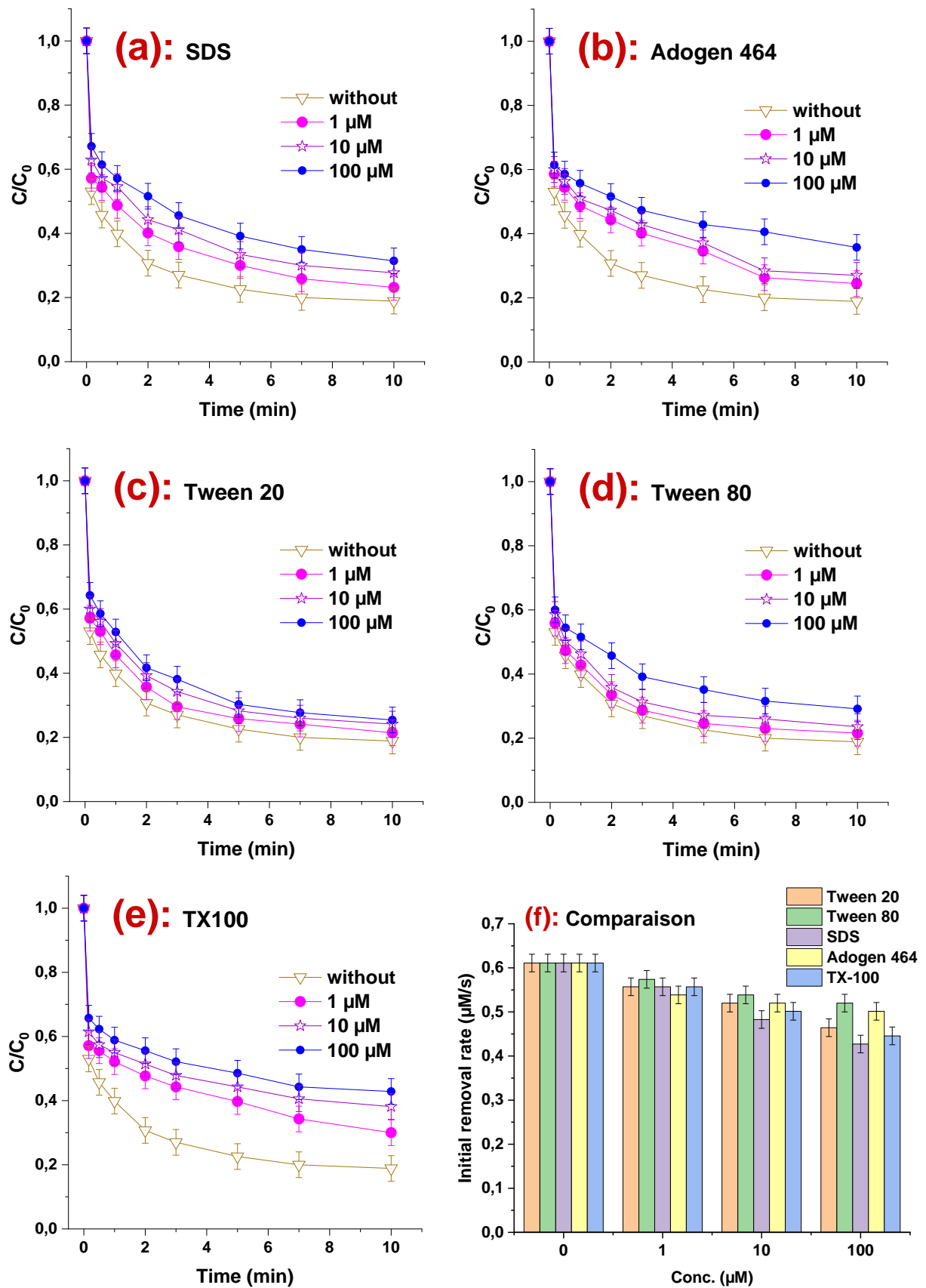


Figure 6.5 : Effet des tensioactifs sur la dégradation de TB par le système PI/HA ($C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

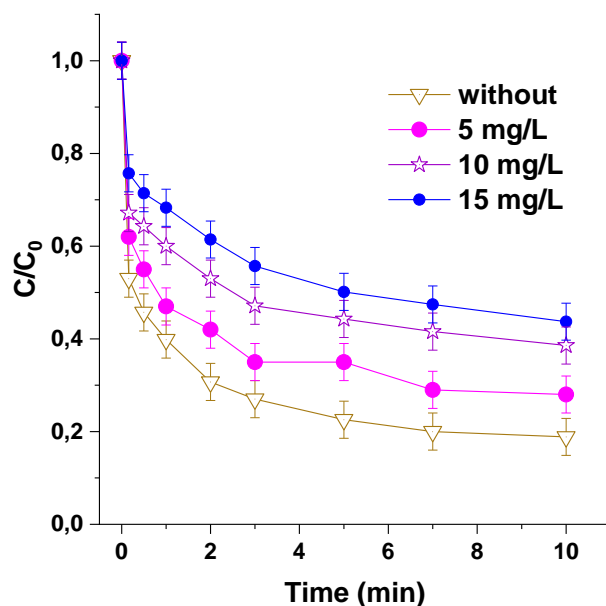


Figure 6.6 : Effet des acides humiques sur la dégradation de TB par le système PI/HA ($C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

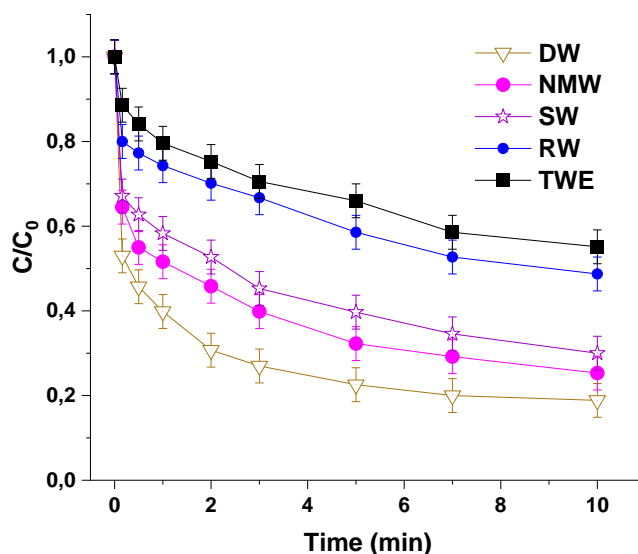


Figure 6.7 : Dégradation de TB dans différentes matrices naturelles ($C_0 = 13 \mu\text{M}$, $[\text{PI}]_0 = [\text{HA}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $\text{pH} \sim 5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). ED: Eau distillée, MN: Eau minérale naturelle; EM: Eau de mer, ER: Eau de rivière, et EUT: Eau usée traitée.

Conclusion

Les résultats de cette étude démontrent que le processus PI/HA a le potentiel d'être une méthode efficace et prometteuse pour dégrader et minéraliser les effluents de colorants synthétiques de textiles. Le procédé est capable d'éliminer plus de 80% du carbone organique total des solutions en deux heures et peut atteindre une élimination complète des colorants en quelques minutes. Les espèces réactives générées par le processus PI/HA, en particulier le

•OH (contributeur majeur), sont hautement efficaces pour décomposer les polluants organiques. L'efficacité du processus n'a pas été significativement impactée par de faibles concentrations d'anions minéraux et de tensioactifs, mais a été inhibée par les acides humiques. L'efficacité du processus PI/HA a été encore améliorée en ajustant des paramètres tels que le pH et le rapport molaire PI/HA.

Dans les études futures, il serait utile d'analyser les produits de dégradation du procédé PI/HA et d'évaluer la toxicité de l'effluent traité afin d'évaluer l'impact environnemental potentiel du processus. Le coût du processus et sa scalabilité pour les applications industrielles devraient également être pris en compte. Néanmoins, le procédé PI/HA montre des promesses en tant que méthode efficace de traitement des effluents de colorants synthétiques pour textiles, avec le potentiel de réduire l'impact environnemental de colorants textile et d'améliorer la durabilité de l'industrie textile.

Références

- [1] Niu L., Zhang K., Jiang L., Zhang M., Feng M., Emerging periodate-based oxidation technologies for water decontamination: A state-of-the-art mechanistic review and future perspectives, *J. Environ. Manage.* 323 (2022) 116241.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116241>.
- [2] 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.* 126 (2018) 557–564.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.059>.
- [3] Chia L.H., Tang X., Weavers L.K., Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6875–6880. <https://doi.org/10.1021/es049155n>.
- [4] Lee H., Yoo H.Y., Choi J., Nam I.H., Lee S., Kim J.H., Lee C., Lee J., Oxidizing capacity of periodate activated with iron-based bimetallic nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 8086–8093. <https://doi.org/10.1021/es5002902>.
- [5] Tang X., Weavers L.K., Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 194 (2008) 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.08.014>.
- [6] Ghodbane H., Hamdaoui O., Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 4100–4109.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988657>.
- [7] Lee Y.C., Chen M.J., Huang C.P., Kuo J., Lo S.L., Efficient sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid using periodate, *Ultrason. Sonochem.* 31 (2016) 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.030>.
- [8] Hamdaoui O., Merouani S., Improvement of sonochemical degradation of brilliant blue R in water using periodate ions: Implication of iodine radicals in the oxidation process, *Ultrason. Sonochem.* 37 (2017) 344–350.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.025>.
- [9] Du J., Tang S., Faheem., Ling H., Zheng H., Xiao G., Luo L., Bao J., Insights into periodate oxidation of bisphenol A mediated by manganese, *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 1034–1039. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.158>.
- [10] Long Y., Dai J., Zhao S., Su Y., Wang Z., Zhang Z., Atomically Dispersed Cobalt Sites on Graphene as Efficient Periodate Activators for Selective Organic Pollutant

- Degradation, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 5357–5370.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07794>.
- [11] Chadi N.E., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., H₂O₂/Periodate (IO₄⁻): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5 (2019) 1113–1123. <https://doi.org/10.1039/c9ew00147f>.
- [12] Chadi N.E., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Influence of mineral water constituents, organic matter and water matrices on the performance of the H₂O₂/IO₄⁻-advanced oxidation process, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5 (2019) 1985–1992. <https://doi.org/10.1039/c9ew00329k>.
- [13] Sun H., He F., Choi W., Production of reactive oxygen species by the reaction of periodate and hydroxylamine for rapid removal of organic pollutants and waterborne bacteria, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 6427–6437.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00817>.
- [14] Chen L., Li X., Zhang J., Fang J., Huang Y., Wang P., Ma J., Production of Hydroxyl Radical via the Activation of Hydrogen Peroxide by Hydroxylamine, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10373–10379.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00483>.
- [15] Feng Y., Wu D., Zhou Y., Shih K., A metal-free method of generating sulfate radicals through direct interaction of hydroxylamine and peroxymonosulfate: Mechanisms, kinetics, and implications, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 906–913.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.034>.
- [16] Li Z.Y., Wang L., Liu Y.L., Zhao Q., Ma J., Unraveling the interaction of hydroxylamine and Fe(III) in Fe(II)/Persulfate system: A kinetic and simulating study, *Water Res.* 168 (2020) 115093. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115093>.
- [17] Zou J., Ma J., Chen L., Li X., Guan Y., Xie P., Pan C., Rapid acceleration of ferrous Iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 11685–11691.
<https://doi.org/10.1021/es4019145>.
- [18] Bengtsson G., Fronæus S., Bengtsson-Kloo L., The kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by iron(III), *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* N° 12 (2002) 2548–2552. <https://doi.org/10.1039/b201602h>.
- [19] Duan J., Pang S., Wang Z., Zhou Y., Gao Y., Li J., Hydroxylamine driven advanced oxidation processes for water treatment : A review, *Chemosphere.* 262 (2021)

128390. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128390>.
- [20] Wang C, Yu G, Chen H, Wang J, Degradation of norfloxacin by hydroxylamine enhanced fenton system: Kinetics, mechanism and degradation pathway, *Chemosphere*. 270 (2021) 129408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129408>.
- [21] Liu G., Li X., Han B., Chen L., Zhu L., Campos L.C., Efficient degradation of sulfamethoxazole by the Fe(II)/HSO₅⁻ process enhanced by hydroxylamine: Efficiency and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 322 (2017) 461–468. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.062>.
- [22] Chen L., Ma J., Li X., Zhang J., Fang J., Guan Y., Xie P., Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the Ferric and Ferrous iron cycles, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 3925–3930. <https://doi.org/10.1021/es2002748>.
- [23] Sabnis R.W., *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2010. <https://doi.org/10.1126/science.118.3071.3>.
- [24] Weavers L.K., Hua I., Hoffmann M.R., Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate, *Water Environ. Res.* 69 (1997) 1112–1119. <https://doi.org/10.2175/106143097X125849>.
- [25] Lee C., Yoon J., Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: Reaction parameters and mechanism, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 165 (2004) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.018>.
- [26] Chen L., Li X., Zhang J., Fang J., Huang Y., Wang P., Ma J., Production of hydroxyl radical via the activation of hydrogen peroxide by hHydroxylamine, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10373–10379. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00483>.
- [27] Merouani S., Dehane A., Belghit A., Hamdaoui O., Boussalem N E., Daif H., Removal of persistent textile dyes from wastewater by Fe(ii)/H₂O₂/H₃NOH+ integrated system: process performance and limitations, *Environ. Sci. Adv.* 1 (2022) 192–207. <https://doi.org/10.1039/D2VA00011C>.
- [28] Meghlaoui F.Z., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl₂^{•-})-

- mediated transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 115685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [29] Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., Pétrier C., Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.046>.
- [30] Pétrier C., Torres-Palma R., Combet E., Sarantakos G., Baup S., Pulgarin C., Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions., *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.05.010>.
- [31] Bekkouche S., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/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>.
- [32] Ghodbane H., Hamdaoui O., Merouani S., Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/K₂S₂O₈ process: Effect of salts and environmental matrix, *Desalin. Water Treat.* 74 (2017) 395–401. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20612>.
- [33] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.07.019>.
- [34] Villegas-Guzman P., Silva-Agredo J., Giraldo-Aguirre A.L., Florez-Acosta O., Petrier C., Torres-Palma R.A., Florez-Acosta O., Petrier C., Torres-Palma R.A., Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2015) 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.006>.
- [35] Bekkouche R.A., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/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>.
- [36] Meghlaoui F.Z., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Ashokkumar M., Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl₂^{•-})-

- mediated transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 115685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [37] Belghit A., Merouani S., Hamdaoui O., Bouhelassa M., Alhyamah A., Bouhelassa M., 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, *Sci. Total Environ.* 736 (2020) 139623_1-139623_10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139623>.
- [38] 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. <https://doi.org/10.2175/106143016X14798353399539>.
- [39] Hendricks D., *Fundamentals of water treatment unit processes: Physical, chemical, and biological*, IWA Publishing, London, UK, 2011. <https://doi.org/10.1142/p063>.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La présente thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre de l'application de nouveaux procédés d'oxydation avancés (POA), tels que l'UV/chlore et le periodate/hydroxylamine (PI/HA), pour la destruction et la minéralisation de colorants organiques textiles récalcitrants aux traitements physicochimiques et biologiques. La synergie résultante du couplage UV/chlore a été évaluée pour différentes conditions opératoires. L'impact des compétiteurs minéraux et organiques, ainsi que des matrices environnementales naturelles, sur la destruction du RG12 (Réactive Green 12) a été expérimenté. De plus, l'applicabilité du système en milieu fortement basique a été examinée expérimentalement et par modélisation avancée, où des profils de radicaux sont établis au cours de la dégradation. Une étude complète a également été menée pour mieux maîtriser le procédé PI/HA dans différents scénarios de traitement.

La performance du traitement combiné par UV et chlore pour la dégradation du RG12 était beaucoup plus synergétique pour des concentrations moyennes de chlore et de RG12, une température plus basse et dans la plage de pH de 5 à 10. Cependant, les conditions acides et les températures plus élevées affectent négativement l'effet synergique. De plus, une dose plus élevée de chlore réduit l'efficacité du procédé UV/chlore en consommant les radicaux générés lors de la photo-dissociation du chlore.

Les ions minéraux à faible concentration (1mM) ont amélioré le taux de dégradation du colorant par UV/chlore, mais leurs effets positifs ont diminué, voir ont été annulés à des concentrations élevées. Le sulfate n'a pas affecté le taux de dégradation. En revanche, l'acide humique (HA), en tant que matière organique naturelle (NOM), a inhibé le taux de dégradation. En outre, le tensioactif SDS à seulement 1 μ M a accéléré l'efficacité de dégradation d'environ 12%. Cependant, Tween le 80 n'a montré qu'un effet insignifiant tandis que des réductions de 10% et 30% ont été enregistrées par Triton X100 et Tween 20, respectivement. Le taux de dégradation de RG12 n'a pas été affecté dans l'eau minérale, mais il a été considérablement amélioré dans l'eau de mer. En revanche, une énorme baisse de l'efficacité de dégradation de RG12 a été obtenue dans les effluents d'eaux usées. Le procédé UV/chlore est très efficace pour dégrader les polluants dans les matrices exemptes de matières organiques. Cependant, le procédé perd son potentiel d'application dans les matrices riches en matières organiques.

Un modèle cinétique a été appliqué pour modéliser la dégradation de RG12 a un pH fortement basique (pH 13) avec des doses de chlore variant de 0,5 à 2 mM. Les principaux radicaux responsables de la dégradation ont été identifiés comme étant $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ et ClO^{\bullet} avec des contributions de 44%, 40% et 16%, respectivement. Les résultats ont montré que le modèle cinétique utilisé a pu expliquer l'influence des concentrations de chlore sur la performance du procédé. Les résultats suggèrent également que l'oxydation de polluants organiques persistants dans un milieu fortement basique peut être efficacement réalisée par le procédé UV/chlore.

Les résultats démontrent que le procédé PI/HA a le potentiel d'être une méthode efficace et prometteuse pour la dégradation et la minéralisation des effluents de colorants textiles synthétiques. Le procédé est capable d'éliminer plus de 80% du carbone organique total dans les solutions en moins de deux heures et peut atteindre une élimination complète du colorant en quelques minutes. L'efficacité du processus n'a pas été significativement affectée par de faibles concentrations d'anions minéraux communs et de tensioactifs, mais a été inhibée par l'acide humique. L'efficacité du procédé PI/HA a été améliorée en ajustant des paramètres tels que le pH et le rapport molaire PI/HA. Le procédé est sensible aux compétiteurs minéraux et organiques, ainsi qu'à la qualité de l'eau de la matrice étudiée.

Finalement, cette étude a permis d'obtenir des données précieuses sur l'efficacité de deux procédés novateurs d'oxydation, à savoir l'UV/chlore et le periodate/hydroxylamine, pour dégrader des colorants synthétiques persistants. Elle a également mis en évidence le potentiel de la modélisation avancée des POAs pour la détermination des profils de concentrations des radicaux et leurs contributions dans les processus de dégradation globale. Cependant, cette recherche souligne également la complexité du sujet, ce qui laisse la place à des travaux futurs pour :

- Identifier les intermédiaires et produits finaux de dégradation,
- Chercher des mécanismes réactionnels de dégradation,
- Examiner la toxicité et la biodégradabilité des effluents finaux,
- Evaluer l'aspect économique des procédés examinés.

Annexe A



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

Aouatf Belghit^a, Slimane Merouani^{a,*}, Oualid Hamdaoui^b, Abdulaziz Alghyamah^b, Mohammed Bouhelassa^a

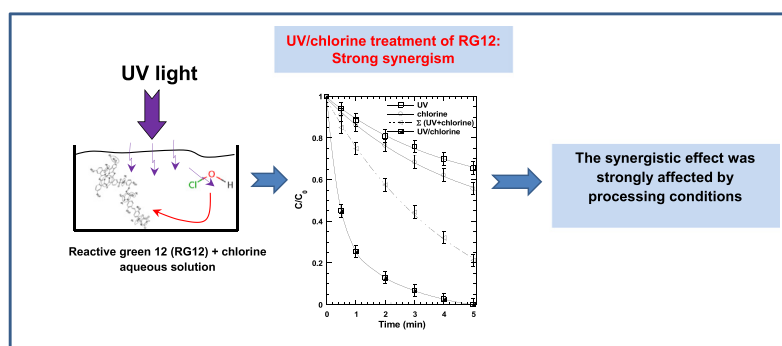
^a Laboratory of Environmental Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider Constantine 3, P.O. Box 72, 25000 Constantine, Algeria

^b Chemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, P.O. Box 800, 11421 Riyadh, Saudi Arabia

HIGHLIGHTS

- A Strong synergism of applying UV and chlorine on Reactive Green 12 removal was found.
- $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ were found to play the important role in the synergistic effect.
- The synergy index increased with rising chlorine dose up to 500 μM and decreased afterward.
- The synergy index augmented with augmenting $[\text{RG12}]_0$ up to 20 mg L^{-1} and decreased then.
- The best synergy index was obtained at pH 5, followed by pH 7 and then pH 9–10.5.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2020

Received in revised form 14 May 2020

Accepted 20 May 2020

Available online 23 May 2020

Editor: Paola Verlicchi

Keywords:

UV/chlorine process

Degradation

Synergism

C.I. reactive green 12 (RG12)

$\bullet\text{OH}$ radical

Chlorinated reactive species (CRS)

ABSTRACT

The synergy of applying UV/chlorine advanced oxidation process (AOP) for the degradation of organic pollutants was usually reported. However, very limited information is available on the influence of processing conditions on the resulted synergism. In this work, C.I. reactive green 12 (RG12), a refractory textile dye, has been selected as a pollutant model to examine the synergism dependence of operational conditions in UV/chlorine AOP. Initial tests conducted with 500 μM of chlorine and 20 mg L^{-1} of RG12 have resulted in a high synergy index (SI) of 3. Operating conditions sensitively affect the value of SI. This latter increased with increasing initial chlorine and RG12 concentrations up to certain optimums at 500 μM of chlorine and 20 mg L^{-1} of RG12 and decreased afterward. The best SI value, i.e. 3, was obtained at pH 5, followed by pH 7 (SI = 2.2) and then pH 9–10.5 (SI ~ 2). On the other hand, the synergistic index decreased importantly from 3 at 25 °C to only 1.2 at 55 °C. Finally, by using different radical scavengers, it was found that among various suspected oxidants, only $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ play a key role in the synergistic effect between UV and chlorine toward RG12 degradation.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The removal of contaminants of emerging concern from wastewater is really important to minimize the risk for human health and environment. Over the past decades, advanced risk oxidation processes (AOPs)

* Corresponding author.

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

for wastewater treatment drawn a great deal of attention. AOPs are one of the promising technologies to destroy the persistent organic load and toxic pollutants present in wastewater (Gagol et al., 2018; Kanakaraju et al., 2018). They are based on the in-situ production and use of highly reactive species, such as $\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Petri et al., 2011; Wang and Xu, 2012), which can degrade most organics with high second-order rate constants in the order of 10^8 – $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Buxton et al., 1988; Neta et al., 1988). AOPs vary from UV associated with oxidants (usually, H_2O_2 , O_3 , periodate and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) to Peroxone ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), Fenton reagents ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$), photocatalysis, sonolysis, electrochemical oxidation, and so far (Parsons, 2004; Sillanpaa et al., 2018; Stefan, 2017).

Continuous efforts have been made to develop AOPs for the abatement of micropollutants from water. As a green disinfection technology in water treatment, ultraviolet (UV) is usually combined with chlorine to achieve multiple-barrier disinfection and maintain residual protection. With chlorine addition before or during UV disinfection, the combined use of UV and chlorine has become an emerging AOP (i.e. UV/chlorine), not only for inactivation of water-borne pathogens, but also for the degradation of micropollutants (Dong et al., 2017; Laat and Stefan, 2017). Previous studies have reported the enhanced degradation of organic pollutants by the UV/chlorine process (Kong et al., 2016, 2018; Miklos et al., 2018; Wang et al., 2017a; Xiang et al., 2016), which involves a series of chain reactions initiated by the photodecomposition of chlorine (Table 1). According to the mechanism of Table 1, several radical species, i.e. $\bullet\text{OH}$ and reactive chlorine species (RCS: Cl^\bullet , ClO^\bullet and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$), and non-radical species (Cl_2 , H_2O_2 and O_3) can be formed. However, the radicals species are the most expected oxidants as they have higher redox potentials (2.43 V for Cl^\bullet , 2.13 V for $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ and 1.5–1.8 V for ClO^\bullet) and are mostly implicated in the destruction of several water contaminants by UV/chlorine process (Deng et al., 2019; Fang et al., 2014; Guo et al., 2016, 2017, 2020; Kong et al., 2018; Wang et al., 2017a, 2017b, 2017c; Wang et al., 2016; Wu et al., 2017; Xiang et al., 2016). These radicals react with organic matters practically with the same mechanisms (H-atom abstraction, electron transfer or addition to unsaturated bands) (Laat and Stefan, 2017). The second-order rate constants for reactions involving these radicals varies in the order $\sim 10^8$ – $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet , $\sim 10^7$ – $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for ClO^\bullet and 10^2 – $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Laat and Stefan, 2017; Remucal and Manley, 2016). $\bullet\text{OH}$ is a nonselective, while RCS are selective oxidants that preferably react with electron-rich moieties (Dong et al., 2017). It was reported that $\bullet\text{OH}$ was the predominant radical in the degradation of ronidazole (Qin et al., 2014) and ibuprofen (Xiang et al., 2016) in UV/chlorine system, while RCS were the key oxidants in the removal of benzoic acid (Fang et al., 2014) and trimethoprim (Wu et al., 2016). Wang et al. (2016) found that both $\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet contribute significantly in the degradation of carbamazepine by UV/chlorine system. However, recent studies suggest that ClO^\bullet also showed outstanding performance in the oxidation of nalidixic acid and caffeine (Wu et al., 2017), and many other compounds (Guo et al., 2017). Compared with UV/ H_2O_2 , the degradation of various pharmaceuticals and personal care products was more efficient and less affected by water matrices in UV/chlorine system (Guo et al., 2020).

Despite the wealth of works on UV/chlorine process, the application of this process for textile effluent is very limited. This is may be due to rapid discoloration action of chlorine alone toward dyes, which can hide its improvement effect when it is combined with UV. This obstacle can be avoided by using low chlorine dosages with pH adjustment to neutral or basic conditions. On the other hand, although the synergetic effect of applying UV light and chlorine was usually reported to be significant, very limited information is available on the influence of processing conditions on the resulted synergism. In this work, C.I. reactive green 12 (RG12), a refractory textile azo dye (Meghlaoui et al., 2019), has been selected as a pollutant model to examine entirely the synergism dependence of processing conditions, i.e. pH, temperature, $[\text{chlorine}]_0$ and $[\text{RG12}]_0$, in UV/chlorine AOP. Azo dyes, which include $-\text{N}=\text{N}-$ bonds in their chemical structure, are among the most notorious and widespread

environmental pollutants associated with cosmetic, textile, leather and food industries (Pereira and Alves, 2012). Due to their physicochemical properties, their persistence, their facile transportability and their high water solubility (Bendjama et al., 2018), these chemicals have potential adverse effects on aquatic ecosystems and human health. Color interferes with penetration of sunlight into water, retards photosynthesis, inhibits the growth of aquatic biota and interferes with gas solubility in water bodies (Merouani et al., 2010). Moreover, these contaminants are known or suspected as mutagenic and carcinogenic (Bendjama et al., 2019; Brown and De Vito, 1993). Various chemical (coagulation-flocculation, precipitation), physical (adsorption, microfiltration) and biological (activated sludge, sequential bed reactors, anaerobic/ anoxic)-based processes are widely used for textile wastewater treatment, however, with a rather limited success due to the fact that textile dyes are intentionally designed to resist biological, photolytic and chemical degradation (Konstantinou and Albanis, 2004).

2. Materials and methods

All solutions were prepared with reagent-grade chemicals and deionized water. The C.I. reactive green 12 (abbreviation: RG12; CAS number: 12225–80–8; molecular weight: 1837.7 g/mol; chemical formula: $\text{C}_{60}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_{16}\text{NiO}_{21}\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) was obtained from local textile factory located in Constantine city, Algeria. Sodium hypochlorite (NaOCl) solution (available chlorine ~16%) was supplied by Sigma-Aldrich. All other reagents (nitrobenzene, formic acid, NaCl , NaOH and H_2SO_4) were commercial products of the purest grade available (Sigma-Aldrich).

The photochemical reactor consists of a cylindrical glass water-jacketed cell of 500 mL (Fig. 1). A low-pressure mercury lamp (Oriel 6035, 15 mW cm^{-2} , maximum emission at 253.7 nm) fixed in quartz type ($\phi = 1 \text{ cm}$) was placed vertically in the center of the reactor. The irradiated solution (250 mL) was magnetically stirred and its temperature, i.e. displayed by a thermocouple, was controlled through circulating water, i.e. provided from a RC6 Lauda thermo-cryostat, in the cell-jacket at controlled flux. 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 the dye at its maximum absorption wavelength ($\lambda_{\text{max}} = 614 \text{ nm}$). A calibration curve, established based on lambert-beer law, was used for determining the concentration of RG12 during the photolytic runs. The pH of the solution was adjusted using H_2SO_4 or NaOH . Note that λ_{max} of the RG12 was not affected by pH variation between 3 and 10.

The reactor was opened to air except when the effect of dissolved gases was studied. For that cases, a medium porosity glass-frit submerged in the solution was used for bubbling O_2 , N_2 or CO_2 at least 10 min prior to start and until the end of the experiment (gas flowrate: 100 mL/min). All experiments were repeated three times and averages were reported (error bars in graphs represent 95% confidence intervals).

The synergistic index (SI) between UV irradiation and chlorine was calculated as

$$SI = \frac{r_{0,UV/chlorine}}{r_{0,UV}} + r_{0,chlorine}$$

where r_0 means the initial degradation rate calculated for each indicated system.

3. Results and discussion

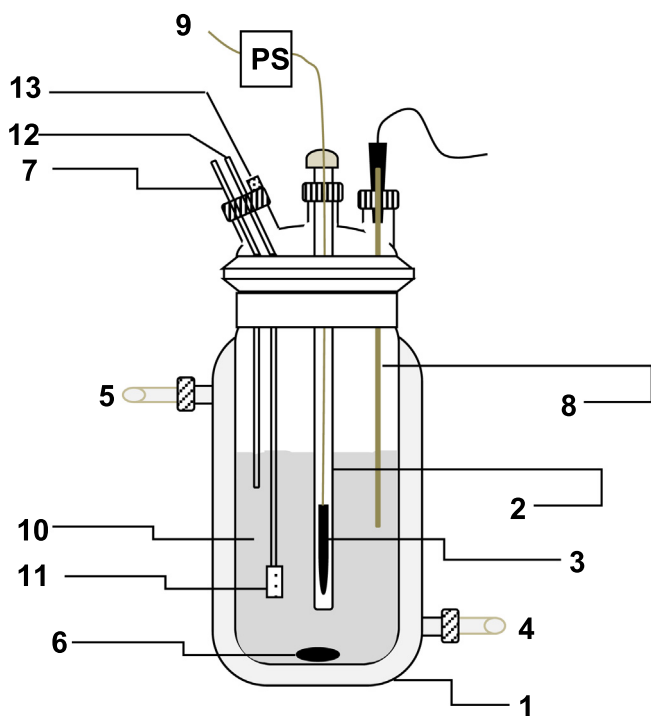
3.1. Synergism between UV and chlorine on RG12 degradation

Fig. 2 shows the degradation kinetics of RG12 at 25 °C by UV, chlorine and UV/chlorine processes for $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ (16.3 μM),

Table 1

Principal reactions in the UV/chlorine system under 254 nm irradiation wavelength (Buxton et al., 1988; Fang et al., 2014; Laa and Stefan, 2017; Remucal and Manley, 2016).

n°	Reaction	Rate constants	Ref.
1	$\text{HClO} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Cl}^\bullet$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $\Phi_{\text{HClO}} = 1-4.5^a$	(Qin et al., 2014) (Remucal and Manley, 2016)
2	$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}^\bullet$	$(9 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $\Phi_{\text{ClO}^-} = 0.86-1.2^a$	(Qin et al., 2014) (Laa and Stefan, 2017)
3	$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}(\cdot^3\text{P}) + \text{Cl}^-$	$\Phi_{\text{ClO}^-} = 0.074$	
4	$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}(\cdot^1\text{D}) + \text{Cl}^-$	$\Phi_{\text{ClO}^-} = 0.13$	
5	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$\text{p}K_a = -7.5$	(Laa and Stefan, 2017)
6	$\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}^{\cdot-} + \text{H}^+$	$\text{p}K_a = -11.9$	(Buxton et al., 1988)
7	$\text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Fang et al., 2014)
8	$\cdot\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Fang et al., 2014)
9	$\cdot\text{OH} + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Fang et al., 2014; Laa and Stefan, 2017)
10	$\cdot\text{OH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{OH}^-$	$9.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley, 2016)
11	$\text{Cl}^\bullet + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Fang et al., 2014)
12	$\text{Cl}^\bullet + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{Cl}^-$	$8.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Fang et al., 2014)
13	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}^\bullet + \text{H}^+$	$2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	(Laa and Stefan, 2017)
14	$\text{Cl}^\bullet + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HClO}^\bullet$	$1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Fang et al., 2014)
15	$\text{HClO}^\bullet \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + \text{Cl}^\bullet$	$k_8 = 6.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-8} = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley, 2016)
16	$\text{HClO}^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley, 2016)
12	$\text{HClO}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley, 2016)
17	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^\bullet$	$k_7 = 8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-7} = 6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Buxton et al., 1998)
18	$\text{Cl}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{HClO}^\bullet + \text{H}^+$	$1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley, 2016)
19	$\text{Cl}_2^\bullet + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{HClO}^\bullet$	$1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Fang et al., 2014)
20	$\text{O}(\cdot^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\cdot\text{OH}$	$1.2 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley, 2016)
21	$\text{O}(\cdot^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley, 2016)
22	$\text{Cl}_2^\bullet + \text{Cl}_2^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^\bullet$	$6.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Laa and Stefan, 2017)
23	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Buxton et al., 1988)
24	$\text{Cl}_2^\bullet + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^\bullet$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Laa and Stefan, 2017)
25	$\text{Cl}_2^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Laa and Stefan, 2017)
26	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$	$8.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Laa and Stefan, 2017)
27	$\text{ClO}^\bullet + \text{ClO}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Laa and Stefan, 2017)
28	$\text{ClO}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}_3$	-	

^a Depending on pH and chlorine concentration.**Fig. 1.** The photochemical reactor applied for UV/chlorine trials: (1) Glass water-jacketed reactor, (2) quartz jacket, (3) UV lamp, (4)–(5) cooling water inlet and outlet, (6) magnetic stirrer bar, (7) sampling port, (8) thermocouple, (9) power supply (PS), (10) solution volume, (11) glass-frit, (12) gas inlet and (13) gas outlet.

[chlorine]₀ = 500 μM and pH 5. As clearly seen, moderate dye removals of 35% and 45% was obtained after 5 min with UV and chlorine separately whereas UV/chlorine combination ensure complete removal at this time. The initial degradation rate obtained with the sum of the two separated process was 5.01 mg L⁻¹ min⁻¹, while the UV/chlorine process yields 15 mg L⁻¹ min⁻¹, indicating that a strong synergy index of 3.0 was obtained when combining UV and chlorine for the degradation of this persistent dye. Similar results were obtained by Huang et al. (2017) for the destruction of benzalkonium chloride using UV/chlorine process. The degradation of chloramphenicol, carbamazepine and trimethoprim also showed a strong synergism when chlorination is coupled with ultraviolet irradiation at 254 nm (Dong et al., 2017; Wang et al., 2016; Wu et al., 2016). The source of all these synergies was certainly the implication of strong oxidizing species, i.e. generated from the photolysis of chlorine, in the degradation process. As illustrated in the introduction both $\cdot\text{OH}$, RCS (Cl^\bullet , Cl_2^\bullet and ClO^\bullet) can be generated when chlorine photolysis was conducted at 254 nm (Table 1). The involvement of these species in the destruction of various organic contaminants has been well confirmed (Guo et al., 2020).

3.2. Synergistic-effect dependence of chlorine dosage

The effect of both chlorination and UV/chlorine treatments on the degradation of RG12 ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) at pH 5 have been studied for various initial chlorine dosages (80–600 μM). The obtained effects on the RG12 degradation kinetics and the initial removal rate were depicted in Fig. 3. As seen, the degradation rate upon UV/chlorine increased rapidly with increasing chlorine dosage from 80 to 500 μM and decreased afterward. The RG12 removal after only 2 min augmented from 38% at 80 μM of chlorine to 52%, 81% and 87% at 200, 400 and 500 μM, respectively. However, there is no further enhancement with continuous elevation of [chlorine]₀ from 500 to 600 μM. As

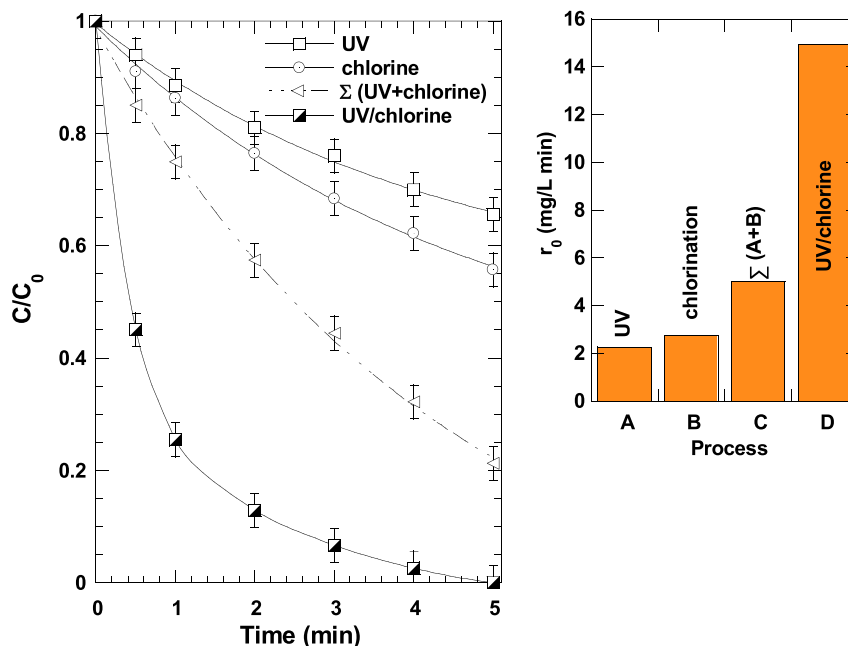


Fig. 2. Degradation test of RG12 by UV, chlorine and UV/chlorine combination (conditions: $V = 250$ mL, UV intensity: 15 mW/cm^2 , $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ($16.32 \mu\text{M}$), $[\text{chlorine}]_0 = 500 \mu\text{M}$, temperature: 25 ± 1 °C, pH ~ 5).

compared to the sole chlorination, the degradation rate increased by factors of 3.93, 4.22, 5.43 and 3.5 when the UV irradiation was assisted by 80, 200, 400, 500 and 600 μM of chlorine, respectively (Fig. 3, the insert). Correspondingly, as compared to the sum of chlorination and UV radiation processes separately, reported in the insert of Fig. 3 as $\Sigma(\text{UV} + \text{chlorine})$, the synergy index increased from 1.37 at 80 μM to 1.7 at 200 μM , 2.27 at 400 μM , 3 at 500 μM and then decreased to 2.27 at 600 μM (Table 2). Therefore, the best performance of UV/chlorine process is as the chlorine concentration is 500 μM . Similarly, Kong

et al. (2016) and Huang et al. (2017) showed that an excess of chlorine yields detrimental effects on the degradation of benzalkonium chloride and atrazine by UV/chlorine process. However, the authors did not provide the effect of chlorine dosage on the synergistic effect.

The helpful effect of chlorine dosage in the interval 80–500 μM on the synergism between UV and chlorination treatments was mainly attributed to the increase of $\bullet\text{OH}$ and RCS concentration in the reacting medium. Kinetically, as the concentration of chlorine increased, the corresponding yield of reactive free radicals increased provoking an

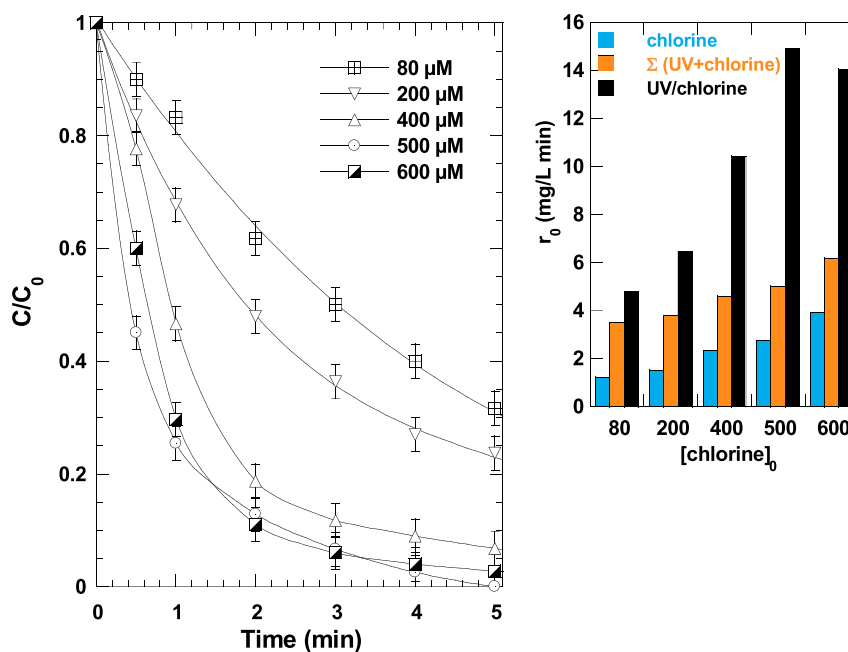


Fig. 3. Effect of initial chlorine concentration on the degradation kinetics of RG12 by UV/chlorine process (conditions: UV intensity: 15 mW/cm^2 , $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ($16.32 \mu\text{M}$), $[\text{chlorine}]_0 = 80\text{--}600 \mu\text{M}$, temperature: 25 ± 1 °C, pH ~ 5). The inserted Figure represents the variation of the RG12 initial removal rate (r_0) with respect to initial chlorine concentration for chlorination alone and UV/chlorine combination (the sum of the two processes separately, $\Sigma(\text{UV} + \text{chlorine})$, has been added for comparison with the combined process).

Table 2

The calculated synergistic index (SI), obtained by applying UV/chlorine process for RG12 removal, under different experimental conditions. The SI was calculated as $SI = \frac{r_{0,UV/chlorine}}{r_{0,UV}} + r_{0,chlorine}$, where r_0 is the initial degradation rate.

Set no.	Parameter	Synergy index (SI)
	[chlorine] ₀ experiments (Fig. 3)	
1	[chlorine] ₀ = 80 mM	1.37
2	[chlorine] ₀ = 200 mM	1.70
3	[chlorine] ₀ = 400 mM	2.27
4	[chlorine] ₀ = 500 mM	3.00
5	[chlorine] ₀ = 600 mM	2.27
	C ₀ experiments (Fig. 5)	
6	C ₀ = 10 mg L ⁻¹	2.13
7	C ₀ = 20 mg L ⁻¹	3.00
8	C ₀ = 30 mg L ⁻¹	1.92
9	C ₀ = 40 mg L ⁻¹	1.91
10	C ₀ = 50 mg L ⁻¹	1.88
	pH experiments (Fig. 4)	
11	pH 3	0.87
12	pH 4	0.95
13	pH 5	3.00
14	pH 7	2.20
15	pH 9	2.03
16	pH 10.5	2.07
	Temperature experiments (Fig. 6)	
17	T = 25 °C	3.00
18	T = 35 °C	2.09
19	T = 45 °C	1.35
20	T = 55 °C	1.20

increase in the degradation rate of the dye. However, $\bullet\text{OH}$ as well as RCS may significantly be quenched by HClO/ClO^- at high chlorine dosage (Eqs. 9–12, of Table 1), which then resulted in inhibiting the oxidation of the dye. Reactions of HClO with Cl^\bullet and $\bullet\text{OH}$ are of high rate constants (3×10^9 and $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively) and both reactions produce the less reactive ClO^\bullet radical (Eqs. 9 and 11). Additionally, the rate constant of the reaction between HClO and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ was not found but that of ClO^- with $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ is also too high ($5.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and the reaction likewise yields ClO^\bullet (Laat and Stefan, 2017). Thus, the HClO -induced radicals quench could be a strong competitive phenomenon for organics degradation at high chlorine levels. Furthermore, the radical-radical recombination reactions (Eqs. 22–28) could also limit the radicals availability in the solution (Chadi et al., 2019; Ferkous et al., 2017). At high chlorine dosage, 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 has been widely reported for many AOPs (Bekkouché et al., 2017; Ferkous et al., 2017).

3.3. Synergistic-effect dependence of initial solution pH

The effect of diverse initial pHs in the interval of pH 3–10.5 on the RG12 degradation by UV/chlorine and chlorine alone systems was assessed for an initial chlorine concentration of 500 μM and the obtained results were shown in Fig. 4. The dye removal upon UV/chlorine system followed the order of pH 3–5 > pH 7–9 > pH 10.5. Higher initial degradation rates of $\sim 15 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ were obtained at pH 3 and 5, followed by about $11 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for pH 7 and 9, and then $7.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for pH 10.5 (Fig. 4, the insert). Similarly, Wang et al. (2017b) reported that the degradation of iodoform in UV/chlorine system decreased with pH increase in the range 5–9. The degradation of three lipid regulators, i.e., gemfibrozil, bezafibrate and clofibrate acid, by a UV/chlorine was also decreased with pH elevation from 5 to 8.4 (Kong et al., 2018). Pan et al. (2018) reported that as pH rose from 6 to 9, the degradation rate of naproxen decreased by about twice.

On the other hand, the RG12 removal rate by chlorination alone was higher at pH 3 and 4 (15.18 and $13.3 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectively) but it stabilizes at low rates of ~ 2.7 – $3 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for pH 5–9 (Fig. 4, the insert). However, pH 10.5 engenders much low chlorination rate of $0.9 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The ratio of RG12 removal rate by UV/chlorine to that of chlorine varies as ~ 1 at pH 3, 1.11 at pH 4, 5.43 at pH 5, 4.15 at pH 9 and 8.0 at pH 10.5. On the other hand, as compared with the sum of chlorination and photolysis separately, i.e. $\sum(\text{UV} + \text{chlorine})$, the synergy index varied as 0.86 for pH 3, 0.95 for pH 4, 3 for pH 5, 2.2 for pH 7 and 2 for pH 9–10.5. Hence, there was no synergy between UV and chlorine when UV/chlorine process was applied in acidic conditions, i.e. pH 3 and 4. The best noticeable synergism was found at pH 5, although neutral and basic media also produced a synergy.

The solution pH affects both pollutant and chlorine speciations. The pK_a values of chlorine are ~ 1 and 7.5 (Laat and Stefan, 2017). Chlorine species are predominately distributed as: Cl_2 at $\text{pH} < 3$, hypochlorous acid (HClO) at $4 < \text{pH} < 6.5$ and hypochlorite (ClO^-) at $\text{pH} \geq 8$ (Laat and Stefan, 2017). The chemical activity of chlorine species follows the order $\text{Cl}_2 > \text{HClO} > \text{ClO}^-$ (Deborde and Gunten, 2008). Additionally, the reactivity of HClO with organics is much higher at slightly acidic condition, i.e. pH 4, than that at near neutral pHs (5–6) (Deborde and Gunten, 2008). On the other hand, RG12 is characterized by five pK_a 's of -2.5 , 10.5, 11, 11.25 and 11.5 (Hadji Salah, 2013). Thus, RG12 retains the same molecular form in the investigated pH range of 3 to 10.5. This statement has been confirmed by the photolytic results displayed in the insert of Fig. 4, i.e. practically similar UV-degradation rates were observed at different pHs. Therefore, the large variation in RG12 degradation rate under different systems with respect to pH could be attributed to the varying reactivity of acid-base species of chlorine only. At pH 3–5, the degradation efficiency of RG12 by the UV/chlorine process is the same because chlorine exists mainly as hypochlorous acid. Since the quantum yield Φ of chlorine decay at 254 nm is higher for HOCl ($\Phi = 1.64$) than ClO^- ($\Phi = 0.84 \text{ mol Es}^{-1}$) (Laat and Stefan, 2017), more reactive free radical were formed at lower pH. However, the higher chlorination rate at pH 3 against pH 5 (Fig. 4, the insert) was likely due to the much higher reactivity of HClO with organics in acidic conditions, as illustrated early. Moving pH to 7 implies that chlorine exists as a mixture of 20% HClO and 80% ClO^- . The quantum yield of chlorine photodecomposition at pH 7 was 1.51, so only 92% of that at pH 5 ($\Phi = 1.64$). Thus, the UV-decomposition of chlorine at pH 7 could produce lower production rate of free radicals in the RG12 solution than pH 5. Surprisingly, the ratio of initial degradation rates at pH 7 to pH 5, i.e. $14.91/11.97 = 0.8$, is very comparable to the ratio between quantum yields of chlorine photodecomposition at pH 7 to pH 5, i.e. $1.51/1.64 = 0.92$. Note that the reactivity of chlorine with RG12 remains practically constant in the pH range of 5–9 (Fig. 4, the insert). At basic conditions (pH 10.5), ClO^- is the sole chlorine species whose the photolytic quantum yield is very low ($\Phi = 0.84$ (Laat and Stefan, 2017)). Thus, the quantity of free radicals in a strong basic medium could be much lower than that at neutral pH. Herein, the ratio of initial degradation rates at pH 10.5 to pH 7, i.e. $7.2/11.97 = 0.6$, has nearly the same value of $\Phi_{\text{pH7}}/\Phi_{\text{pH10.5}}$, i.e. 0.56. Therefore, the trend of our pH-findings is consistent with the determined quantum yields of chlorine species photodecomposition. On the other hand, the scavenging effects of HO^\bullet and Cl^\bullet by OCl^- are higher than that by HOCl , and the scavenging reactions forms ClO^\bullet (Eqs. 9–12). This constitutes another factor that can decrease the removal rate of RG12 in the UV/chlorine system with the rise of the solution pH.

Finally, given that the UV irradiation produced practically a similar degradation rates for the various investigated pH (Fig. 4 the insert), the absence of a synergy between UV and chlorine toward the degradation of RG12 at pH 3 and 4 (Table 2) was mainly due to the high chlorination rate at acidic conditions. Additionally, at pH 3, a little fraction of chlorine ($\sim 3\%$) exists as Cl_2 , which is more reactive than HClO in acidic pH (i.e., second order rate constants of Cl_2 , HClO at acidic pH and HClO at pH 7 with different organic substrates are given by Deborde and Gunten

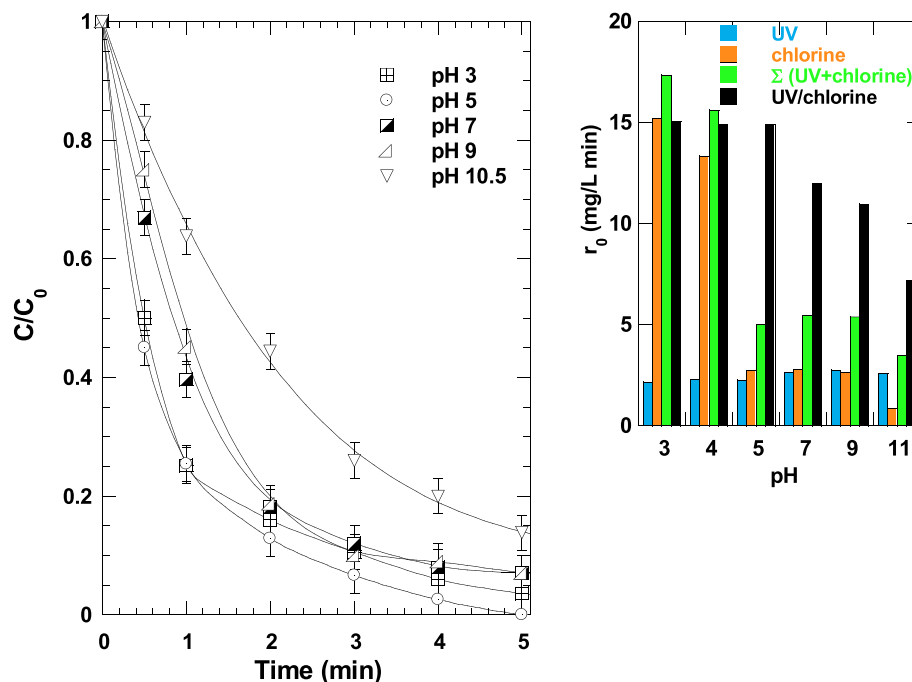


Fig. 4. Effect initial solution pH on the degradation kinetics of RG12 by UV/chlorine process (conditions: UV intensity: 15 mW/cm^2 , $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ($16.32 \mu\text{M}$), $[\text{chlorine}]_0 = 500 \mu\text{M}$, temperature: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, pH ~ 3–10.5). The inserted Figure represents the variation of RG12 initial removal rate (r_0) with respect to initial solution pH for chlorination alone, UV alone and UV/chlorine combination (the sum of the two processes separately, $\Sigma(\text{UV} + \text{chlorine})$, was added for comparison with the combined process).

(2008)). As seen from the insert of Fig. 4, chlorine removed RG12 at initial rates of 15.18 and $13.3 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for pH 3 and 4, respectively. The corresponding removal rates upon UV/chlorine process were 15.09 and $14.9 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for pH 3 and 4, respectively. Therefore, the UV light adversely affects the RG12 chlorination at acidic conditions. However, the high synergism observed at pH 5–10.5 (Table 2) was due to the very low chlorination rates as compared to the UV/chlorine process.

3.4. Synergistic-effect dependence of initial RG12 concentration

Fig. 5 shows the effect of initial dye dosage ($C_0 = 10\text{--}50 \text{ mg L}^{-1}$) on the efficiency of UV/chlorine process at pH 5 and $[\text{chlorine}]_0 = 500 \mu\text{M}$. The dye removal after 2 min of treatment decreased from 92% at 10 mg L^{-1} to 80% at 30 mg L^{-1} , 70% at 40 mg L^{-1} and 59% at 50 mg L^{-1} . Conversely, the initial degradation rate (r_0) rose importantly with increasing C_0 up reaching an optimum of $\sim 19.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ at $C_0 \geq 30 \text{ mg L}^{-1}$ (Fig. 5, the insert). This imply that (i) the RG12 degradation rate could not be fitted with a pseudo-first order kinetics law as there is no linear evolution of r_0 vs. C_0 and (ii) that the degradation process depends on concentrations of both RG12 and free radicals. Increasing C_0 at fixed photochemical (irradiation intensity) and operating conditions (temperature, pH and chlorine dosage), could increase the fraction of radicals scavenged by the organic molecules and limit the radical-radical recombination phenomena (quencher of radicals). The removal rate of the dye could subsequently be increased at higher C_0 . However, this trend was observed only for C_0 increase up to 30 mg L^{-1} . Above 30 mg L^{-1} , r_0 passes through a steady state, which can be explained by an inner filter effect (Ghodbane and Hamdaoui, 2016). An augmentation in C_0 conducts to a rise of the internal optical density and the solution becomes more impermeable to light irradiation. Hence, only a low portion of light could be absorbed by chlorine, which then lowers the degradation efficiency. This scenario was strongly supported by the photolytic experiments in which the RG12 degradation rate showed a net optimum at 30 mg L^{-1} (Fig. 5, the inset).

It is also seen from the insert of Fig. 5 that the RG12 chlorination rate increased gradually with C_0 increase, but with much lower rate than in UV/chlorine process. Compared to chlorination alone, the UV/chlorine treatment increases r_0 by factors of 3.7, 5.43, 3 and 2.22 for $C_0 = 10, 20, 30$ and 50 mg L^{-1} , respectively. However, compared to the sum of UV and chlorine treatments separately, UV/chlorine marked a synergy index of 2.12 at 10 mg L^{-1} , 3 at 20 mg L^{-1} and 1.9 at $30\text{--}50 \text{ mg L}^{-1}$ (Table 2). Consequently, it seems that there is a moderate concentration, i.e. below the steady state C_0 , for the best performance of the UV/chlorine process.

3.5. Synergistic-effect dependence of liquid temperature

Fig. 6 summarizes the effect of liquid temperature between 25 and $55 \text{ }^\circ\text{C}$ on the removal of RG12 by chlorine, UV and UV/chlorine systems at pH 5 and $[\text{chlorine}]_0 = 500 \mu\text{M}$. As observed, the temperature has almost a marginal impact on the dye removal by UV/chlorine process. However, both RG12 chlorination and photolysis rates increased gradually with the temperature rise up to $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 6, the insert). The slope of the rate acceleration upon chlorine alone was more pronounced than that of the photolytic treatment (i.e. chlorination induced about a twice increase in r_0 for each elevation of $10 \text{ }^\circ\text{C}$, whereas the UV treatment increases r_0 by only 1.54-fold as the temperature increased from 25 to $55 \text{ }^\circ\text{C}$). These findings provoke a reduction in the synergy index between UV light and chlorine from 3 at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, to 2 at $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 1.35 at $45 \text{ }^\circ\text{C}$ and 1.19 at $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Therefore, it is very suitable to operate UV/chlorine process at lower temperature to ensure higher synergistic effect with lower energy dispenses.

3.6. Roles of radicals

For identifying the role of radical species in the degradation of RG12 by UV/chlorine system, specific radical probe compounds were used. Firstly, the role of ozone was suppressed by continuous purging of solutions with different inert gases (Argon, N_2 or CO_2) to eliminate O_2 responsible of O_3 formation via reaction 21 of Table 1. Fig. 7(a) showed

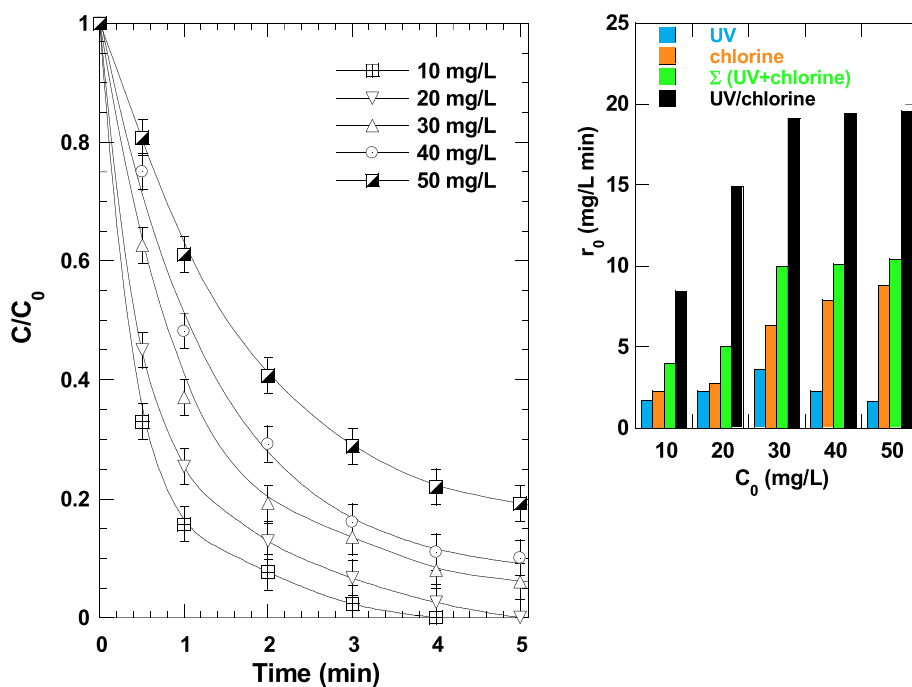


Fig. 5. Effect of initial dye concentration on degradation kinetics of RG12 by UV/chlorine process (conditions: UV intensity: 15 mW/cm^2 , $C_0 = 10\text{--}50 \text{ mg L}^{-1}$ (8.16–40.08 μM), $[\text{chlorine}]_0 = 500 \mu\text{M}$, temperature: $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 5$). The inserted Figure represents the variation of RG12 initial removal rate (r_0) with respect to initial dye concentration for chlorination alone, UV alone and UV/chlorine combination (the sum of the two processes separately, Σ (UV + chlorine), has been added for comparison with the combined process).

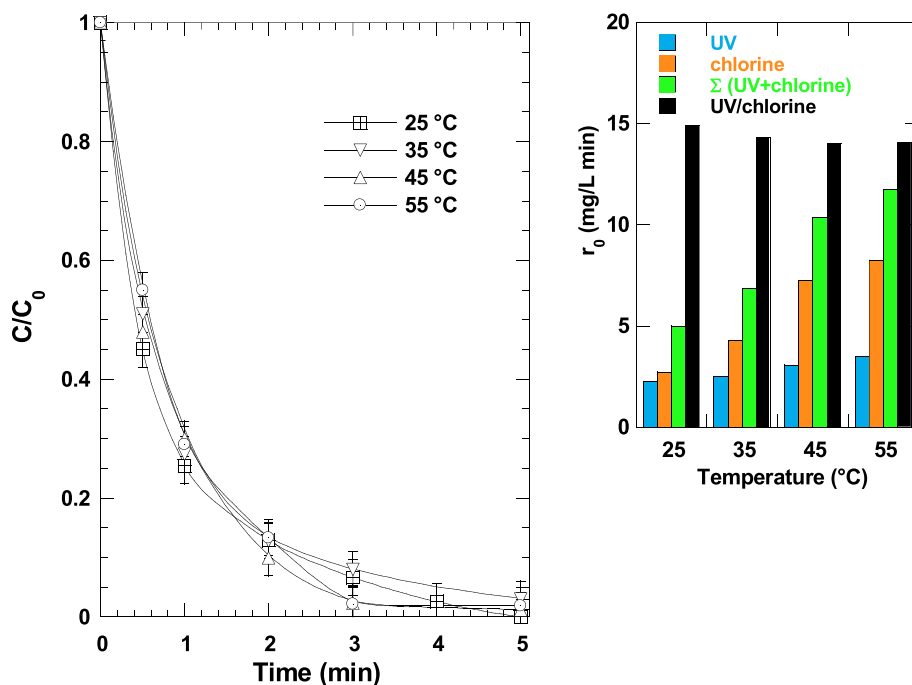


Fig. 6. Effect liquid temperature on the degradation kinetics of RG12 by UV/chlorine process (conditions: UV intensity: 15 mW/cm^2 , $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ (16.32 μM), $[\text{chlorine}]_0 = 500 \mu\text{M}$, temperature: $25\text{--}55 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 5$). The inserted Figure represents the variation of RG12 initial removal rate (r_0) with respect to liquid temperature for chlorination alone, UV alone and UV/chlorine combination (the sum of the two processes separately, Σ (UV + chlorine), has been added for comparison with the combined process).

that whatever the saturation gas, the same degradation yield as that of air was obtained, meaning that O_3 has no contribution in the degradation of RG12 by UV/chlorine process. On the other hand, the involvement of free radicals was confirmed by ascorbic acid (AA), which is a well-known reducing agent that scavenges practically all type of radicals (Chadi et al., 2019). The addition of AA at only 1 mM suppressed

at 96% the RG12 removal rate (Fig. 7(b)), confirming the central role of radical species in the RG12 degradation rate.

Besides, the specific contribution of hydroxyl radical was evaluated by adding nitrobenzene (NB). NB is highly reactive with $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{NB}, \text{OH}} = 3.9 \times 10^9$ (Remucal and Manley, 2016)), while its photolysis and reaction with RCS is negligible (Laat and Stefan, 2017; Meghlaoui

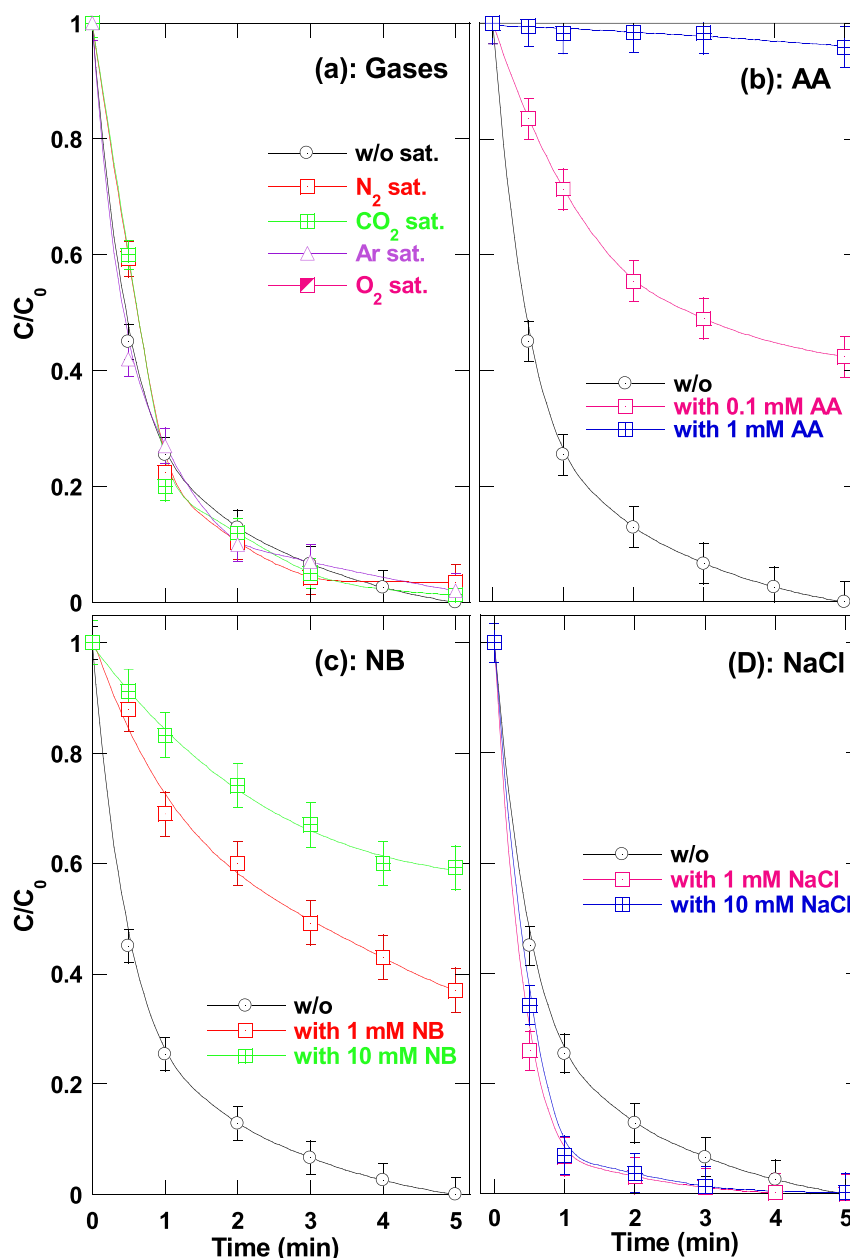


Fig. 7. Effect of saturation gases (a), ascorbic acid (b), nitrobenzene (c) and chloride (d) additions on the degradation kinetics of RG12 by UV/chlorine process (UV intensity: 15 mW/cm², C₀ = 20 mg L⁻¹ (16.32 μM), [chlorine]₀ = 500 μM, temperature: 25 °C, pH ~ 5).

et al., 2019; Remucal and Manley, 2016). With adding 1 mM of NB into the reacting medium, the dye removal after 5 min diminished from 100% without NB to 63% with 1 mM NB and 40% with 10 mM NB (Fig. 7(c)). Note that the two used NB dosages assure an NB excess of 61 and 612-fold than RG12. Therefore, $\bullet\text{OH}$ may contribute with a major part (up to ~60%) in the RG12 degradation by UV/chlorine system.

Lately, Meghlaoui et al. (Meghlaoui et al., 2019) have reported that $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ was the main species responsible for the degradation of RG12 by Fe(II)/chlorine system. Their results indicated that the addition of NaCl at 1 and 10 mM enhanced significantly the degradation rate, because chloride ions (Cl^-) may react with Cl^\bullet to produce additional $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ for RG12 degradation (Meghlaoui et al., 2019). Based on these findings, if $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ contributed in the degradation of RG12 by UV/chlorine system, we could be able to enhance the degradation rate of the dye by adding NaCl. Experiments were carried out with 1 and 10 mM of NaCl and

obtained results are given in Fig. 7(d). As seen, the presence of NaCl improved the degradation rate of the dye. The dye removal after only 1 min increased from 74% (without chloride) to 93% in the presence of chloride at 1 or 10 mM. The RG12 initial degradation rate augmented by about 20% in the presence of NaCl, meaning that $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ also contributed in the degradation process upon UV/chlorine system.

On the other hand, through analyzing the reaction scheme of Table 1, it can be observed that Cl^\bullet may conduct four reaction pathways: (i) fast reaction with Cl^- to produce $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Eq. 17), (ii) reaction with HClO to yield ClO^\bullet (Eq. 11), (iii) rapidly hydrolyzed to generate the $\text{HClO}^{\bullet-}$ radical anion (Eq. 13) or (iv) reacts with RG12 to induce degradation. However, the rate constant of pathway (i), i.e. $8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, is much higher than those of all other pathways [$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ of pathway (ii) and $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ of pathway (iii)], assuming that its rate constant with RG12 is of the order of $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Laat and Stefan, 2017). Therefore, Cl^\bullet could principally be consumed via pathway (i) and, hence, its

implication in the degradation process is insignificant. In fact, a lifetime of less than 5 μ s was estimated for Cl^\bullet , against fractions of milliseconds for $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Alegre et al., 2000). Accordingly, the contribution of ClO^\bullet can also be neglected, as it is originated from the reaction of Cl^\bullet with HClO (Eq. 11). Consequently, the present radical-scavengers studies revealed that RG12 degradation by UV/chlorine was mainly driven by $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, generated upon the photolytic reaction of chlorine and their associate reactions.

4. Conclusion

In this study, strong correlations between the synergy index (SI) and processing conditions in UV/chlorine AOP have been obtained. Knowing the optimum testing conditions is of great advantages because it allows to avoiding the use of excessive amounts of reactants (chlorine and acid and base used for pH adjustment) and energy loss by heating. The performance of the combined treatment on the degradation of RG12 was much synergetic at medium chlorine and RG 12 dosages, lower temperature and in the pH range of 5–10. However, acidic conditions and higher liquid temperatures affect detrimentally the synergistic effect. Moreover, higher chlorine dosage reduced the efficiency of the UV/chlorine process through consuming radical's generation upon the photodissociation of chlorine and their subsequent reactions in the aqueous medium. The synergism was mainly caused by the involvement of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, which play the dominant role in the degradation process. Finally, even though significant amount of information was given herein, further efforts should be conducted in the future to assess the synergy dependence of processing conditions on mineralization. Additionally, complete by-products analysis and toxicity evaluation may still be necessary.

Declaration of competing interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This study was supported by The Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (project No. A16N01UN250320180001) through The General Directorate of Scientific Research and Technological Development (GD-SRTD). 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.

References

Alegre, M.L., Geronees, M., Rosso, J.A., Bertolotti, S.G., Braun, A.M., Marritre, D.O., Gonzalez, M.C., 2000. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ radical anions in aqueous solutions. 1. Reaction with benzene. *J. Phys. Chem. A* 104, 3117–3125. <https://doi.org/10.1021/jp9929768>.

Bekkouche, S., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., 2017. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/ TiO_2 /persulfate treatment: implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 345, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.028>.

Bendjama, H., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., 2018. Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: case of chlorazol black. *Mar. Pollut. Bull.* 126, 557–564. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.059>.

Bendjama, H., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., 2019. UV-photolysis of Chlorazol Black in aqueous media: process intensification using acetone and evidence of methyl radical implication in the degradation process. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 368, 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.047>.

Brown, M.A., De Vito, S.C., 1993. Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23, 249–324. <https://doi.org/10.1080/10643389309388453>.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. 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* 17, 515–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.

Buxton, G.V., Bydder, M., Arthur Salmon, G., 1998. Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part 1 The equilibrium $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94, 653–657. <https://doi.org/10.1039/a707377a>.

Chadi, N.E., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., Ashokkumar, M., 2019. H2O2/Periodate (IO_4^-): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5, 1113–1123. <https://doi.org/10.1039/c9ew00147f>.

Deborde, M., Gunten, U. Von, 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Res.* 42, 13–51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>.

Deng, J., Wu, G., Yuan, S., Zhan, X., Wang, W., Hu, Z.H., 2019. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: influencing factors, mechanisms and degradation pathways. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 371, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.043>.

Dong, H., Qiang, Z., Hu, J., Qu, J., 2017. Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes. *Water Res.* 121, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.030>.

Fang, J., Fu, Y., Shang, C., 2014. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1859–1868. <https://doi.org/10.1021/es4036094>.

Ferkous, H., Merouani, S., Hamdaoui, O., Pétrier, C., 2017. Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: evidence of sulfate radical formation. *Ultrason. Sonochem.* 34, 580–587. <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2016.06.027>.

Gagol, M., Przyjazny, A., Boczkaj, G., 2018. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review. *Chem. Eng. J.* 338, 599–627. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>.

Ghodbane, H., Hamdaoui, O., 2016. Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate. *Desalin. Water Treat.* 57, 4100–4109. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988657>.

Guo, Z., Lin, Y., Xu, B., Huang, H., Zhang, T., Tian, F., Gao, N., 2016. Degradation of chlortoluron during UV irradiation and UV / chlorine processes and formation of disinfection by-products in sequential chlorination. *Chem. Eng. J.* 283, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.074>.

Guo, K., Wu, Z., Shang, C., Yao, B., Hou, S., Yang, X., Song, W., Fang, J., 2017. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10431–10439. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>.

Guo, K., Wu, Z., Fang, J., 2020. UV-based advanced oxidation process for the treatment of pharmaceuticals and personal care products. In: Hernández-Maldonado, Arturo J., Blaney, Lee (Eds.), *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater*. Elsevier Inc, pp. 367–408. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00010-9>.

Hadj Salah, N., 2013. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Université de Grenoble, France.

Huang, N., Wang, T., Wang, W., Wu, Q., Li, A., Hu, H., 2017. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation. *Water Res.* 114, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.015>.

Kanarakaju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J. Environ. Manag.* 219, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.

Kong, X., Jiang, J., Ma, J., Yang, Y., Liu, W., Liu, Y., 2016. Degradation of atrazine by UV/chlorine: efficiency, influencing factors, and products. *Water Res.* 90, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.068>.

Kong, X., Wu, Z., Ren, Z., Guo, K., Hou, S., Hua, Z., Li, X., Fang, J., 2018. Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO^\bullet)-mediated transformation pathways and toxicity changes. *Water Res.* 137, 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>.

Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B Environ.* 49, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.

Laat, J.D.E., Stefan, M., 2017. UV/chlorine process. In: Stefan, M.I. (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*. IWA Publishing, London, UK, pp. 383–428.

Meghlaoui, F.Z., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., Ashokkumar, U., 2019. 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.* 227, 115685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.

Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., 2010. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chem. Eng. J.* 158, 550–557. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.048>.

Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U., 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 1027–1284. <https://doi.org/10.1063/1.555808>.

Pan, M., Wu, Z., Tang, C., Guo, K., Cao, Y., Fang, J., 2018. Comparative study of naproxen degradation by the UV/chlorine and the UV/ H_2O_2 advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4, 1219–1230. <https://doi.org/10.1039/c8ew00105g>.

Parsons, S., 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London, UK.

Pereira, L., Alves, M., 2012. Dyes-environmental impact and remediation. In: A. Malik, E.G. (Ed.), *Environmental protection strategies for sustainable development*. Strategies for

- Sustainability. Springer, London, pp. 111–162. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_5.
- Petri, B.G., Watts, R.J., Tsitonaki, A., Crimi, M., R.T., T., Teel, A.L., 2011. Fundamentals of ISCO using persulfate. In: Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J. (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. Springer, New York, p. 150.
- Qin, L., Lin, Y.L., Xu, B., Hu, C.Y., Tian, F.X., Zhang, T.Y., Zhu, W.Q., Huang, H., Gao, N.Y., 2014. Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes. *Water Res.* 65, 271–281. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.041>.
- Remucal, C.K., Manley, D., 2016. Emerging investigators series: the efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2, 565–579. <https://doi.org/10.1039/c6ew00029k>.
- Sillanpaa, M., Ncibi, M.C., Matilainen, A., 2018. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *J. Environ. Manag.* 208, 56–76. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.
- Stefan, M.I., 2017. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*. IWA Publishing, London, UK.
- Wang, W.-L., Wu, Q.-Y., Li, Z.-M., Lu, Y., Du, Y., Wang, T., Huang, N., Hu, H.-Y., 2017a. Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: carbamazepine degradation and toxicity changes. *Chem. Eng. J.* 310, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.097>.
- Wang, J.L., Xu, L.J., 2012. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42, 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
- Wang, A.-Q., Lin, Y.-L., Xu, B., Hu, C.-Y., Xia, S.-J., Zhang, T.-Y., Chu, W.-H., 2017b. Kinetics and modeling of iodoform degradation during UV / chlorine advanced oxidation process. *Chem. Eng. J.* 323, 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.061>.
- Wang, W.-L., Wu, Q.-Y., Huang, N., Wang, T., Hu, H.-Y., 2016. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: influence factors and radical species. *Water Res.* 98, 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>.
- Wang, W., Zhang, X., Wu, Q., Du, Y., Hu, H., 2017c. Degradation of Natural Organic Matter by UV / Chlorine Oxidation : Molecular Decomposition , Formation of Oxidation Byproducts and Cytotoxicity. 124, pp. 251–258.. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.029>.
- Wu, Z., Fang, J., Xiang, Y., Shang, C., Li, X., Meng, F., Yang, X., 2016. Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: kinetics and transformation pathways. *Water Res.* 104, 272–282. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.011>.
- Wu, Z., Guo, K., Fang, J., Yang, X.X., Xiao, H., Hou, S., Kong, X., Shang, C., Yang, X.X., Meng, F., Chen, L., 2017. Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process. *Water Res.* 126, 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.028>.
- Xiang, Y., Fang, J., Shang, C., 2016. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Res.* 90, 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.069>.

Annexe B

The multiple role of inorganic and organic additives in the degradation of reactive green 12 by UV/chlorine advanced oxidation process

Awatef Belghit^a, Slimane Merouani^{ib a}, Oualid Hamdaoui^{ib b}, Mohammed Bouhelassa^a and Saeed Al-Zahrani^b

^aLaboratory of Environmental Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider Constantine 3, Constantine, Algeria; ^bChemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia

ABSTRACT

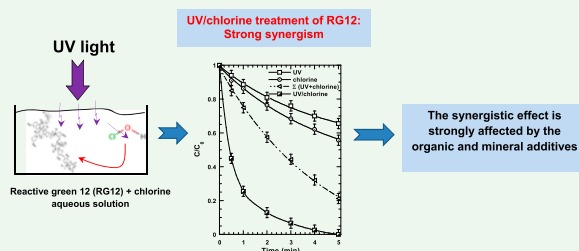
The impact of various mineral anions, diverse organic substrates and different environmental matrices on the removal of C.I. reactive green 12 (RG12) refractory textile dye by UV/chlorine emerging advanced oxidation process (AOP) was performed. The co-exposure of RG12 (20 mg L⁻¹) to UV and chlorine (0.5 mM) at pH 5 produced a strong synergism on the degradation rate. Radical probe technique showed that $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2\bullet^-$ were the main source of the synergistic effect. Bromide, bicarbonate and chloride at small dosage, i.e. 1 mM, enhanced the rate of RG12 degradation, but higher concentrations of these anions quenched the degradation process. Sulphate anions did not alter the degradation rate of the dye, but nitrite quenched it at ~ 90%. The inhibiting effect of nitrate appeared only at advanced reaction time (>1 min). On the other hand, natural organic matter (NOM) reduced effectively the degradation rate. Besides, SDS surfactant at only 1 μM accelerated the degradation efficiency by ~12%. However, Tween 80 has shown an insignificant effect whereas reductions of 10% and 30% were recorded by Triton X100 and Tween 20, respectively. The RG12-degradation rate was not affected in the mineral water, but it was drastically improved in seawater. Conversely, a huge drop in the RG12-degradation efficiency was obtained in the wastewater effluent. UV/chlorine process is highly viable for degrading pollutant in matrices free of NOM. However, the process loses its potential application in matrices riche of NOM.

ARTICLE HISTORY

Received 25 February 2020
Accepted 31 July 2020

KEYWORDS

UV/chlorine process; degradation; C.I. reactive green 12 (RG12); hydroxyl radicals; chlorinated reactive species; brominated reactive species



1. Introduction

The treatment of textile wastewater has been identified as one serious environmental problem due to their refractory dyes, auxiliaries, heavy metals, etc. [1]. Water pollution by synthetic dyes is currently of great concern due to the large worldwide production of dyestuffs. Several studies have reported that there are more than 100,000 commercially available dyes with an estimated annual production of over 7×10^5 tons of dye-stuff [2]. Industries such as textile, paper, cosmetic, light-harvesting arrays, leather, agricultural research, pharmaceutical and food produce large volumes of wastewater polluted with a high concentration of dyes

and other components [3]. Colouring matter is the major problem because it creates an aesthetic problem and its colour discourages the downstream use of wastewater. Aesthetic merit, gas solubility and water transparency are affected by the presence of dyes even in small amount or concentrations [4]. Colour can impede with sunlight penetration into waters, which inhibits photosynthesis and hinders the growth of aquatic biota [5]. Azo dyes are the most widely used dyes and represent over 70% of their total production [4]. They are complex aromatic compounds with large structural diversity that always provide a high degree of chemical, biological and photolytic stability and breakdown

CONTACT Slimane Merouani ✉ s.merouani@yahoo.fr, s.merouani03@gmail.com 📧 Laboratory of Environmental Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider Constantine 3, P.O. Box 72, 25000 Constantine, Algeria

© 2020 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

resistance with time, exposure to sunlight, microorganisms, water and soap; simply put, they resist degradation. Many of these compounds are carcinogens which make them a potential risk for human health [6]. Accordingly, industrial wastewaters containing azo dyes cannot be treated with conventional methods and, subsequently, an exigent challenge is devoted in developing more effective treatment techniques for the removal of these persistent chemicals.

Advanced oxidation processes (AOPs) have frequently recognized as promising techniques for the degradation of recalcitrant/persistent organic pollutants in aqueous solutions [7]. AOPs (e.g. photocatalysis, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/S₂O₈²⁻, H₂O₂ or S₂O₈²⁻ combined with Fe²⁺, sonolysis, etc.) produce highly reactive species, like hydroxyl and sulphate radicals (•OH, E₀ = 2.8 and 2.6 V, respectively) which can destroy and mineralize persistent organic pollutants [8–15]. The UV/chlorine system is an alternative to the UV/H₂O₂ for the degradation of different organic pollutants (e.g. metronidazole, chloramphenicol, naproxen, ibuprofen, carbamazepine, nalidixic acid, caffeine, diethyltoluamide, acrylamide, ...) [16–26]. The molar absorption coefficients of HClO, ClO⁻, H₂O₂ and persulfate at 254 nm are 59, 66, 19 and 47.5 M⁻¹ cm⁻¹, respectively [27]. The quantum yield of chlorine photolysis is ~ 1 mol Es⁻¹ at 254 nm whereas those of persulfate and

hydrogen peroxide are 0.7 and 0.5, respectively. The degradation of some organic pollutants such as ibuprofen [22], carbamazepine [16] and several lipid regulators [25] has been more effective under UV/chlorine than UV/H₂O₂. UV/chlorine can provide manifold disinfection barriers and residual protection in the water distribution system, without requirement to quench residual chlorine [27].

In the UV/chlorine process, primarily •OH and chlorine (Cl•) radicals and secondary ClO• and Cl₂•⁻ are formed in the system through UV photolysis of HClO/ClO⁻ and their subsequent chain-reaction, as shown in Equations (1)–(18) of Table 1. Table 1 also shows that the recombination of radicals (Equations (19)–(25)) is a parallel pathway for radical quench in the system. •OH radical and CRS (reactive chlorine species: Cl•, ClO• and Cl₂•⁻) may work together to degrade micropollutants. Compared to •OH, RCS preferentially react with contaminants containing electron-rich moieties [24,28]. •OH was the main radical implicated in the degradation of ibuprofen [22] and ronidazole [29] in UV/chlorine process, whereas RCS were predominately implicated in the destruction of benzoic acid [27] and trimethoprim [30]. Furthermore, the radical degradation-pathway depends on the reactivity of the contaminant with the specific radical species in the reaction system [25]. Lately, it was reported that ClO•, which has a redox potential of

Table 1. Principal reactions in the UV/chlorine system under 254 nm irradiation wavelength [27–30].

n°	Reaction	Rate constant/quantum yield	Ref.
1	$\text{HClO} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Cl}\cdot$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[31]
2	$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}\cdot$	$\Phi_{\text{HClO}} = 1-4.5^a$ $(9 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $\Phi_{\text{ClO}^-} = 0.86-1.2^a$	[28] [31] [29]
3	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$\text{p}K_a \approx 7.5$	[29]
4	$\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}^{\cdot-} + \text{H}^+$	$\text{p}K_a \approx 11.9$	[30]
5	$\text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
6	$\cdot\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
7	$\cdot\text{OH} + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27,29]
8	$\cdot\text{OH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{OH}^-$	$9.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[28]
9	$\text{Cl}\cdot + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
10	$\text{Cl}\cdot + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{Cl}^-$	$8.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
11	$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}\cdot + \text{H}^+$	$2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	[29]
12	$\text{Cl}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HClO}\cdot$	$1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[27]
13	$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HClO}\cdot$	$k_8 = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-8} = 6.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[28]
14	$\text{HClO}\cdot + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\cdot^- + \text{OH}^-$	1×10^5	[28]
15	$\text{HClO}\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	2.1×10^{10}	[28]
16	$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2\cdot^-$	$k_7 = 8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-7} = 6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[32]
17	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HClO}\cdot + \text{H}^+$	1×10^5	[28]
18	$\text{Cl}_2\cdot^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HClO}\cdot$	1×10^5	[27]
19	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{Cl}_2\cdot^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	6.3×10^8	[29]
20	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5.5×10^9	[30]
21	$\text{Cl}_2\cdot^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HClO}\cdot + \text{Cl}^-$	1×10^9	[29]
22	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	2.1×10^9	[29]
23	$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$	8.8×10^7	[29]
24	$\text{ClO}\cdot + \text{ClO}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	7.5×10^9	[29]
25	$\text{ClO}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}_2$	-	

^aDepending on pH and chlorine concentration.

1.5–1.8 V [i.e. inferior to those of Cl^\bullet ($E_0 = 2.43$ V) and Cl_2^\bullet ($E_0 = 2.13$ V)] [31,32], played an appreciable role in the degradation of some lipid regulators and trimethoprim [25,30].

Despite the important published works on UV/chlorine, the application of this emerging technique for the treatment of textile effluent is rather limited. Additionally, the aptitude of the UV/chlorine technique for the degradation of pollutants in real environmental waters was not well established. From a practical point of view, it is of great interest to check the process performance using environmental samples, as the different matrix constitutes can affect the radical chemistry, and therefore the efficiency of pollutants abatement. Literature information on this subject is very limited, probably due to the novelty of the process. In the current work, the synergistic aspect of the UV/chlorine process vis-à-vis the degradation of reactive green 12 (RG12), a textile azo dye, was initially demonstrated. Then, the influence of different mineral anions and organic additives on the degradation of the dye was assessed. Finally, degradation runs were conducted in several environmental matrices (natural mineral water, treated wastewater effluent and seawater) to check the ability of this oxidation process for treating real environmental waters.

2. Materials and methods

Sodium hypochlorite solution (available chlorine ~16%) and C.I. reactive green 12 (abbreviation: RG12; CAS number: 12225-80-8; chemical formula: $\text{C}_{60}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_{16}\text{NiO}_{21}\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$; molecular weight: 1837.7 g/mol) were supplied by Sigma-Aldrich. The other reagents (NaCl, NaHCO_3 , Na_2SO_4 , KBr, NaNO_2 , NaNO_3 , nitrobenzene, ascorbic acid, surfactants and humic acid) were commercially by Sigma-Aldrich and have the purest grade available.

Seawater of the Mediterranean Sea has been collected from the north-East of Algeria (Annaba) in the autumn of 2019; the period for which wastewater samples were also collected from a secondary treated effluent (before chlorination) of a municipal wastewater treatment plant (STEWTP) located in the Constantine region (Algeria). Both seawater and STEWTP samples were filtered through a 1 μm GA-100 glass fibre filter before use in experiments. The filtrates were then stored in a refrigerator in clean bottles. Table 2 provides the main characteristics of the mineral water, seawater and SEWWTP used in this study.

Experiments were conducted at 25°C in a 500 mL cylindrical glass water-jacketed cell, which was wrapped with aluminium foil. A UV lamp (low-pressure

Table 2. Main characteristics of the three tested matrices, mineral water, seawater and STEWTP.

	Mineral water	Seawater	SEWTP
pH	7.4	7.6	7.6
Ca^{2+}	59.0 mg L ⁻¹	0.4 g L ⁻¹	
Mg^{2+}	45.0 mg L ⁻¹	1.3 g L ⁻¹	
Na^+	15.0 mg L ⁻¹	11.0 g L ⁻¹	Salinity = 0.8 g/L
K^+	2.0 mg L ⁻¹	–	
Cl^-	22.0 mg L ⁻¹	20.0 g L ⁻¹	
SO_4^{2-}	40.0 mg L ⁻¹	3.0 g L ⁻¹	
HCO_3^-	378.2 mg L ⁻¹	–	
Br^-	0	65–80 mg/L	
TOC	0	~1.2–1.5	
COD	0	2.71–4.69 mg/L	
BOD_5	0	1.78–2.92 mg/L	13 mg/L

Notes: The STEWTP characteristics have been furnished with the effluent by the wastewater treatment plant. Abbreviation: COD: chemical oxygen demand, TOC: total organic carbon, BOD_5 : biochemical oxygen demand.

mercury, 15 mW cm⁻², max. emission at 253.7 nm) amounted in a quartz tube of 1 cm of diameter was placed vertically in the centre of the reactor. 250 mL of RG12 (20 mg/L) was initially prepared with deionized or real water, and the pH was adjusted to 5 by H_2SO_4 or NaOH (0.1 M). In parallel, a stock solution of chlorine (100 mM) was prepared at pH 5. An appropriate amount of chlorine was then added to achieve $[\text{chlorine}]_0 = 0.5$ mM after turning on the UV lamp. The mixture was vigorously stirred with a magnetic stirrer during the whole reaction process. The temperature of the reaction was maintained at the set point with water bath. Timing was started as soon as the UV light was turned on. The dye concentration was determined using a Jenway 6405 UV-vis spectrophotometer at $\lambda_{\text{max}} = 614$ nm. Each degradation experiment was performed in triplicate, and results were presented as the averages. Error bars represented the deviation of means.

Runs investigating the effect of different organic and mineral additives were all conducted at pH 5, except for the case of bicarbonate (HCO_3^-). In a non-buffered solution, the solution pH could be stabilized at around 8.4 when bicarbonate ions are added. If we adjust this value to 5, we will convert HCO_3^- into carbonic acid (CO_2), due to the carbonic acid equilibrium in water ($\text{pK}_a \text{CO}_2/\text{HCO}_3^- = 6.4$). Thus, the influence of HCO_3^- on the degradation of RG12 by UV/chlorine was conducted at pH 8.4 to achieve the effective concentration of HCO_3^- in solution. These runs were compared with that of without HCO_3^- at pH 8.4 (i.e. control run for the effect of HCO_3^-). However, for all other additives, all runs were conducted at an initial pH of 5, because this pH value could not affect the concentration of these additives in the solution (the control run, i.e. without additives, for all these cases, was made at pH 5).

255

210

260

215

265

220

270

225

275

230

280

235

285

240

290

245

295

250

300

3. Results and discussion

3.1. Synergism between UV and chlorine on RG12 degradation: the source

Figure 1 summarizes the effect of chlorine at 0.5 mM on the photodegradation of RG12 ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $16.8 \text{ }\mu\text{M}$) at pH 5 in the absence and presence of various radical scavengers (nitrobenzene: NB, ascorbic acid: AA and chloride ions: Cl^-). As shown in Figure 1(a), complete removal of the dye was attained after only 5 min by UV/chlorine technique, whereas moderate dye removals of 35% and 45% were obtained after 5 min by UV and chlorine separately (i.e. the arithmetic sum of the two processes resulted in 79% of elimination). The initial degradation rate obtained with the algebraic sum of the two separated processes was $5.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, while the UV/chlorine process yields $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, signifying that a strong synergy index of 3.0 was obtained when combining UV and chlorine for the degradation of this persistent dye (i.e. the initial degradation rate in UV/chlorine system increased by 300% as compared with the arithmetic sum of the two separated processes).

Besides, RG12 decays exponentially following a pseudo-first-order kinetics, which can be described as $-d[\text{RG12}]/dt = k[\text{RG12}]$. Therefore, RG12 concentration

profiles were all fitted with exponential law: $C/C_0 = e^{-kt}$, in which k represents the pseudo-first-order rate constant (in min^{-1}), t is the time (in min), C is the RG12 concentration (in mM) and C_0 is the initial RG12 concentration (in mM). The k value for RG12 degradation by the UV/chlorine is 0.981 min^{-1} , so 4.28-fold much higher than that obtained by the sum of UV alone (0.08 min^{-1}) and chlorine sole (0.131 min^{-1}).

The fast degradation of RG12 by the UV/chlorine process is due to the efficient generation of free radicals resulted from the high UV quantum yields of chlorine at 254 nm. This statement has been established by adding ascorbic acid (AA) in the reaction medium as common free radicals scavenger [33–35]. Figure 1 showed that the addition AA at 1 mM practically nullified the degradation process, confirming the radical pathway of RG12. Moreover, among the various radicals that can be formed when chlorine interacts with ultraviolet irradiation (Table 1), $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2\bullet^-$ were the major oxidants implicated in the RG 12 degradation, as confirmed by NB and Cl^- addition. NB react only with $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{NB},\bullet\text{OH}} = 3.9 \times 10^9$ [36]), but it strongly persist direct photolysis and RCS ($\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$ and $\text{ClO}\bullet$) attacks [31,32,36]. In the presence of 10 mM of NB, the removal of dye after 5 min decreased from 100% without NB to 40% (Figure 1(a)), recording about 77%

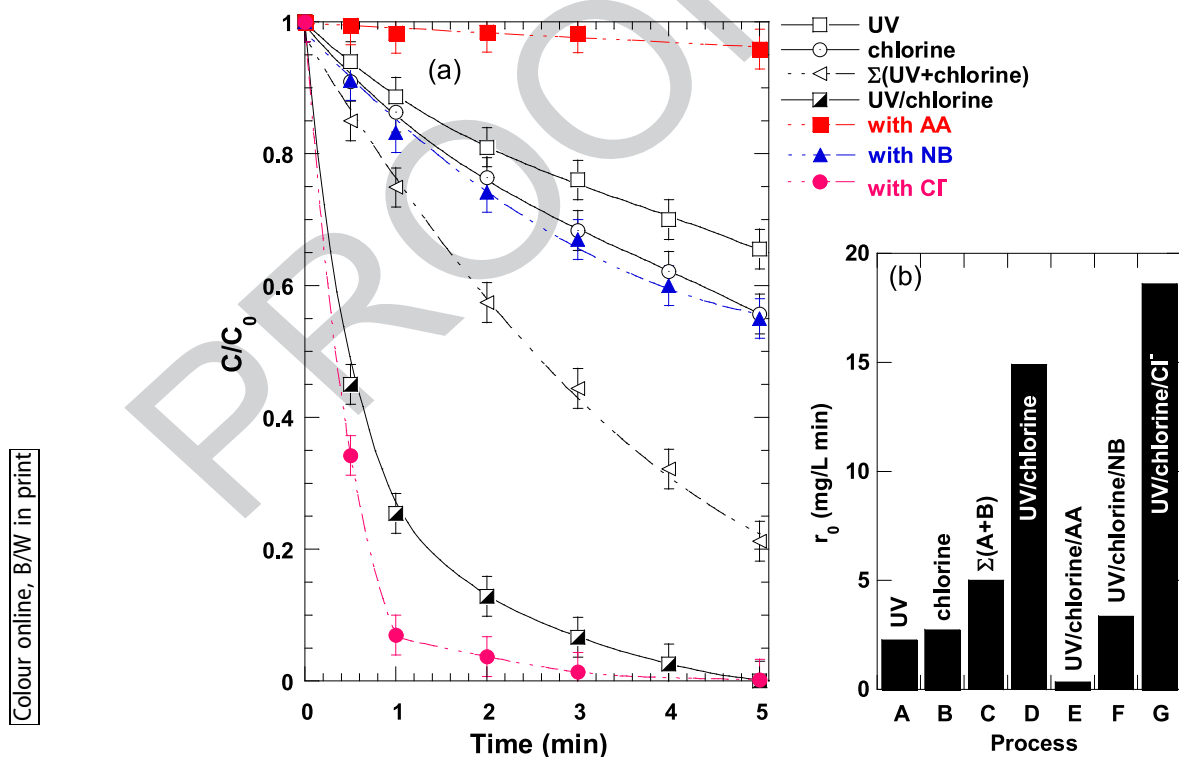


Figure 1. Degradation kinetics of RG12 (a) and corresponding initial degradation rates (b) by different oxidation systems, i.e. UV, chlorine, UV/chlorine, UV/chlorine/AA, UV/chlorine/NB and UV/chlorine/ Cl^- (conditions: UV intensity: 15 mW/cm^2 , $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ($16.32 \text{ }\mu\text{M}$), $[\text{chlorine}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{NB}]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{AA}]_0 = 1 \text{ mM}$, $25 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 5). AA: ascorbic acid, NB: nitrobenzene and Cl^- : chloride ions

355

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

360

365

370

375

380

385

390

395

400

Colour online, B/W in print

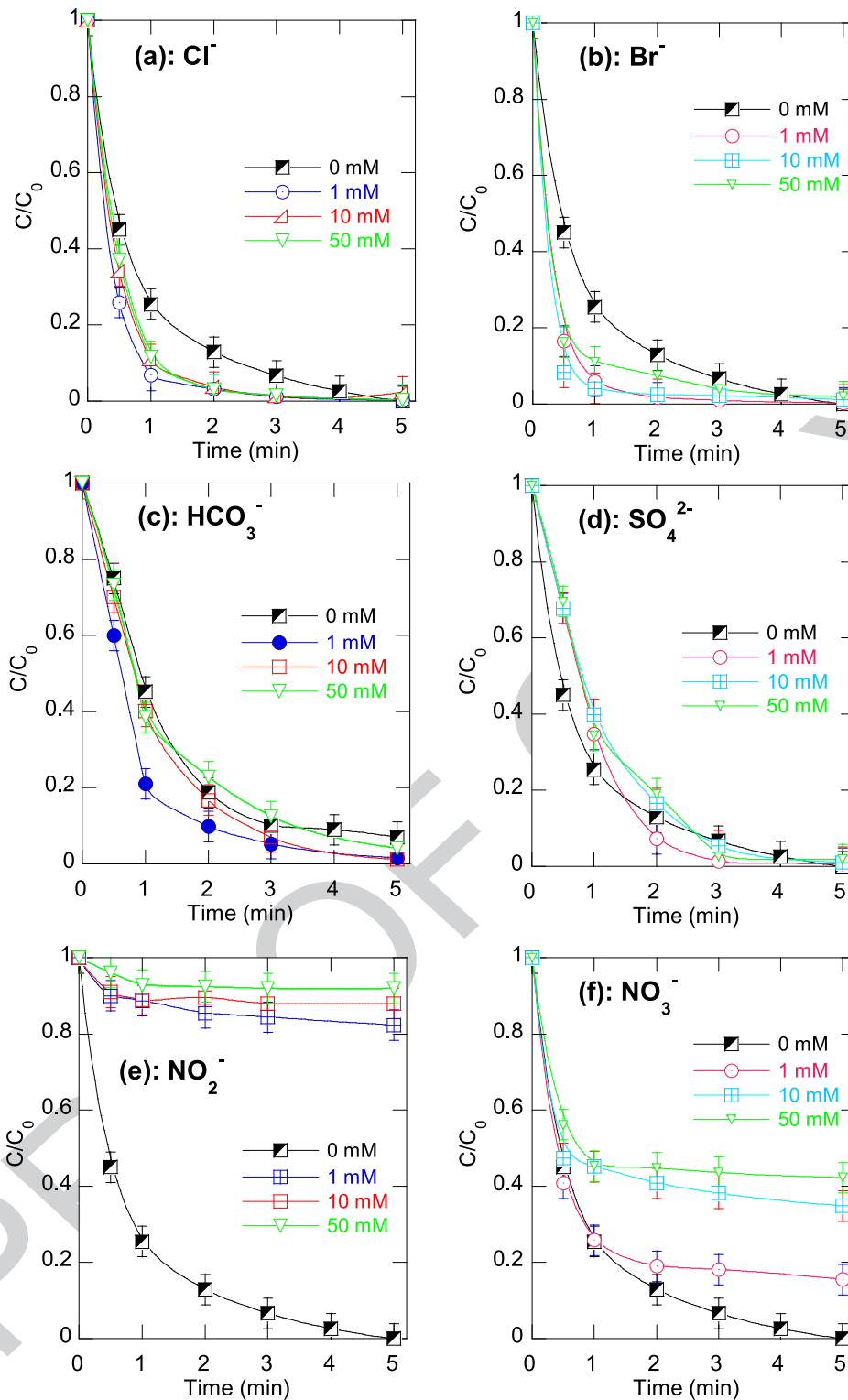
of loss in the initial degradation rate (Figure 1(b)) and ~85% of reduction in the pseudo-first-order rate constant ($k_{UV/chlorine/NB} = 0.142 \text{ min}^{-1}$). Thus, $\bullet\text{OH}$ contributed appreciably in the oxidation process of the pollutant. On the other hand, if $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ participates in the degradation event, the addition of chloride in the reacting medium could improve the degradation rate as Cl^- could react rapidly with Cl^\bullet to yield an excess of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ($k_{16} = 8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [37]) in the solution [32]. Figure 1(a) showed that the addition of NaCl at 10 mM substantially improved the removal rate of the dye; the initial degradation rate passes from 15 to 18.6 $\text{mg}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Figure 1(b)), marking an increase of ~24%. Correspondingly, the rate constant k increased from 0.981 min^{-1} without Cl^- to 1.588 min^{-1} in the presence Cl^- (i.e. 1.6-fold increase in the k value). Consequently, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ can also be another source of the obtained synergism of the UV/chlorine application for the degradation of RG12. In fact, it has been reported that $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ may have a lifetime of the order of fractions of milliseconds in the aqueous phase at lower pH and high Cl^- dosages [38]. Therefore, reactions with organic and inorganic constituents may be important sinks for $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. In contrast, due to the fast Cl^\bullet reaction with Cl^- to yield $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Equation (13), $k_{13} = 8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and with water to produce $\bullet\text{OH}$ (Equation (11), $k_{11} = 2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), a lifetime of less than 5 μs was estimated for Cl^\bullet [38]. Therefore, the reaction of Cl^\bullet with organic contaminants should be neglected [38]. Therefore, Cl^\bullet may only act as a precursor for $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ and $\bullet\text{OH}$ formation. Besides, because of its high selectivity and very low reactivity than other radicals [31,36], ClO^\bullet was not found to play any role in the UV/chlorine-degradation of several organic pollutants [16,20,39]. Consequently, $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ are the main active species involved in RG12 degradation.

3.2. Effect of mineral anions

The effect of different mineral anions, i.e. Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- and Br^- , at dosages varying from 1 to 50 mM on the removal kinetics of RG12 (20 mg/L) in UV/chlorine system was investigated for $[\text{chlorine}]_0 = 0.5 \text{ mM}$ and pH 5 (except for HCO_3^- where the initial pH was fixed at 8.4 to achieve the maximum amount of HCO_3^- in the solution) [40]. The obtained results are depicted in Figure 2. A notable acceleration in the dye degradation was obtained with chloride and bromide additions (Figure 2(a) and (b)). After only 1 min, 15% and 20% increase in the RG12 removal was remarked in the presence of Cl^- and Br^- , respectively at 1 mM. However, further increase in the concentration of these two anions did not

provoke further increase in the degradation rate. Similarly, bicarbonate at 1 mM improved the destruction of RG12 by ~24%, at the first minute (Figure 2(c)), but further increase in the anion concentration to 50 mM suppressed the benefic effect recorded at low concentration. On the other hand, no significant effect was observed for sulphate ions (Figure 3(d)) for up to 50 mM, but only 10% of degradation occurred in the presence of nitrite, even at low NO_2^- concentration (Figure 3(e)). Besides, the effect of nitrate was observed only at advanced reaction time (> 30 s), above which NO_3^- decreased progressively the dye removal by UV/chlorine process (Figure 3(f)). The control run yielded ~100% removal at 5 min, which then diminished to 65% and 57% with NO_3^- addition at 20 and 50 mM, respectively.

Mineral anions are possibly competitive species for free radicals, especially if they exist at higher concentration [32,41–43]. Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- and HCO_3^- may react with free radical species in the UV/chlorine system with high second-order rate constants. However, SO_4^{2-} is known to did not affect the majority of AOPs, including UV/chlorine itself [32,42,43]. As mentioned early, chlorine addition at 1 mM enhanced the generation of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ radical through reactions of Cl^- with $\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet (Equations (13), (14) and (16) of Table 1). This statement has been strongly supported by the simulation results of Fang et al. [27] who investigated the degradation of benzoic acid (BA) by the UV/chlorine process. A reaction scheme including different reactive species (RC) has been validated based on BA degradation kinetics, and concentrations of the different RC were predicted as function of chloride concentration [27]. The concentration of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ increased linearly with $[\text{Cl}^-]_0$ increase up to 20 mM, but no changes were observed for $\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet [27]. However, the higher concentration of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ simultaneously favours self-reaction of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Equation (19), $k_{19} = 6.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ recombination with $\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet (Equations (21) and (22), $k_{21} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{22} = 2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), which become effective parasite reactions for RG12 degradation with $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ [32]. Consequently, higher dosage of Cl^- could retard the benefic effect obtained at $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mM}$, primarily through $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ quenching via reactions 19–21. Kong et al. [25] have reported that chloride addition relatively decreased the degradation rate of some lipid regulators (LR) by the UV/chlorine process. This trend was attributed to the lower reactivity of LR with $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ and, hence, chloride addition in such case could reduce the concentration of $\bullet\text{OH}$ and ClO^\bullet , which were identified as the major oxidants implicated in the degradation of LR [25]. Therefore, the beneficial effect of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ in the UV/chlorine process strongly



Q3 **Figure 2.** Effect of mineral anions on the removal kinetics of RG12 by UV/chlorine process (conditions: UV intensity: 15 mW/cm², $C_0 = 20$ mg/L (16.32 μM), $[\text{chlorine}]_0 = 0.5$ mM, $[\text{Anions}]_0 = 1\text{--}50$ mM, $25 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 5 except for (c) pH 8 (pH imposed by bicarbonate ions in water)).

depends on its reactivity vis-à-vis the target contaminant. Cl_2^- was found to be highly reactive with RG12, but the reaction rate constant was not determined [32].

The enhancement in the degradation of RG12 in the presence of bromide was mostly due to the formation of hypobromous acid (HOBr) and reactive brominated species (RBS) such as Br^\bullet , BrO^\bullet , Br_2^- , BrOH^\bullet

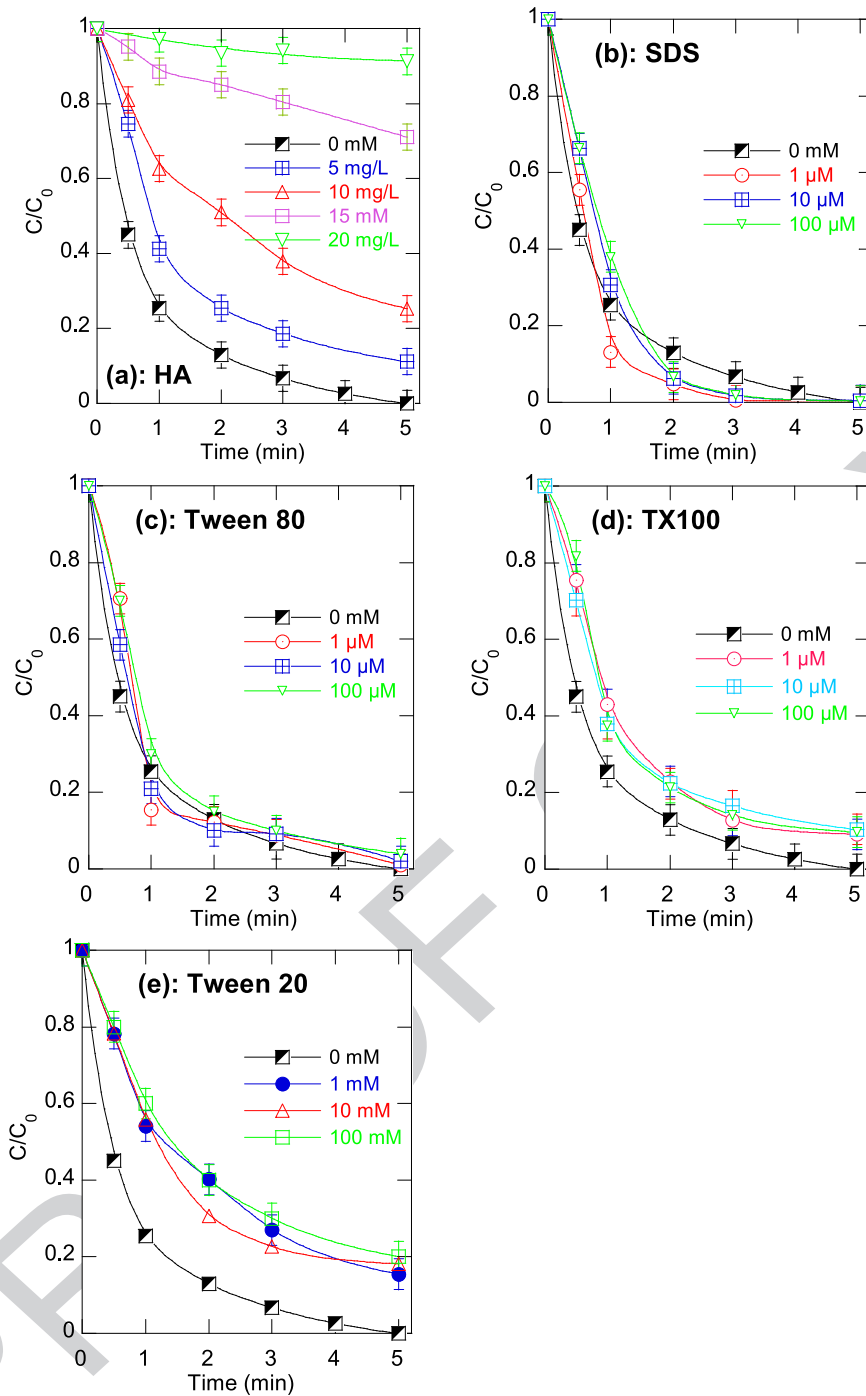


Figure 3. Effect of humic acid (a) and surfactant (b–e) on the removal kinetics of RG12 by UV/chlorine process (conditions: UV intensity: 15 mW/cm², $C_{0,RG12} = 20$ mg/L (16.32 μM), [chlorine]₀ = 0.5 mM, [surfactants]₀ = 1–100 μM, [HA] = 5–10 mg/L; 25 ± 1°C, pH 5).

and $ClBr^{\bullet-}$, from to the reaction of chlorine with bromide, the UV photolysis of Br^- and the interactions among Br^- , Br_2 and radicals (Br^{\bullet} , $\bullet OH$ and Cl^{\bullet}) (Table 3, Equations (26)–(35)) [44,45]. These species contribute to the fast degradation of RG12. However, like the excess of chloride ions, a high concentration of Br^- may sink the positive effect via efficient radical recombination pathways (e.g. Equations (36)–

(41) of Table 3) [46]. This phenomenon was likely to occur at 50 μM of bromide (Figure 2(b)).

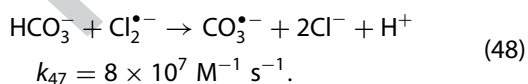
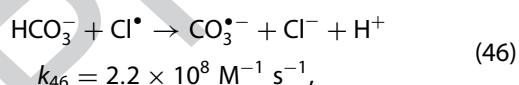
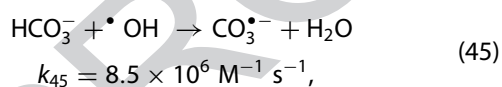
Xiang et al. [47] have recorded a drastic acceleration of the UV/chlorine-degradation of sulphonamides in the presence of bromide. Similar observations have already been noted previously by several researchers for many organic pollutants [24,25,44,48]. However, Cheng et al. [44] reported that bromide played manifold

Table 3. Reactions of bromide ions in UV/chlorine aqueous system [45,46].

n°	Reaction	Rate constant
26	$\text{HOCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{HOBr} + \text{Cl}^-$	$k_{26} = 1.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
27	$\text{HOBr} + h\nu \rightarrow \text{Br}^\bullet + \bullet\text{OH}$	-
28	$\text{HOBr} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{BrO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k_{28} = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
29	$\bullet\text{OH} + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrOH}^\bullet$	$k_{29} = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
30	$\text{BrOH}^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k_{30} = 4.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
31	$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^\bullet$	$k_{31} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-31} = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
32	$\text{BrOH}^\bullet + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$k_{32} = 1.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
33	$\text{Cl}^\bullet + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ClBr}^\bullet$	$k_{33} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-33} = 1.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
34	$\text{Cl}_2^\bullet + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ClBr}^\bullet + \text{Cl}^-$	$k_{34} = 4.0 \times 10^9$, $k_{-34} = 1.1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
35	$\text{ClOH}^\bullet + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ClBr}^\bullet + \text{OH}^-$	$k_{35} = 1.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-35} = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
36	$\text{Br}_2^\bullet + \text{Cl}_2^\bullet \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^\bullet$	$k_{36} = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
37	$\text{Br}_2^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^\bullet$	$k_{37} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
38	$\text{BrCl}^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{BrCl} + \text{OH}^-$	$k_{38} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
39	$\text{BrCl}^\bullet + \text{Cl}_2^\bullet \rightarrow \text{BrCl} + 2\text{Cl}^\bullet$	$k_{39} = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
40	$\text{BrCl}^\bullet + \text{Br}_2^\bullet \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	$k_{40} = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
41	$\text{Br}_2^\bullet + \text{Br}_2^\bullet \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Br}^\bullet$	$k_{41} = 1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
42	$\text{Br}_2^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Br}^\bullet$	$k_{42} = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
43	$\text{BrO}^\bullet + \text{BrO}^\bullet \rightarrow \text{BrO}_2^\bullet + \text{OBr}^\bullet$	$k_{43} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
44	$\text{BrCl}^\bullet + \text{BrCl}^\bullet \rightarrow \text{BrCl} + \text{Br}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$	$k_{44} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

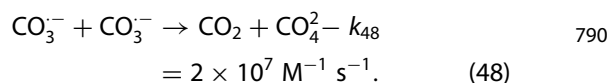
roles in the degradation of several pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). It reacts fast with chlorine to produce a trace amount of free bromine (Equation (26)), which then participates to up to 55% of the degradation of some PPCPs. Bromide was also shown to decrease the HO^\bullet level and to convert the RCS to bromine-containing species (Equations (29)–(35)), which reduced the extent of ibuprofen degradation and improved the degradation of caffeine and carbamazepine, respectively [44]. Therefore, like the effect of chloride, the enhancing effect of bromide is sensitively related to the reactivity of the target pollutant with HBrO and RBS formed in the process.

Bicarbonate is common in aquatic environments. HCO_3^- can scavenge $\bullet\text{OH}$, Cl^\bullet and Cl_2^\bullet with high rate constants (Equations (45)–(47)), while ClO^\bullet is not scavenged by bicarbonate ($k < 600 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [45].



Corresponding, the concentration of $\bullet\text{OH}$, Cl^\bullet and Cl_2^\bullet could be decreased in the presence of HCO_3^- , while that of $\text{CO}_3^{\bullet-}$ increased. Depending on the reactivity of substrates with $\text{CO}_3^{\bullet-}$, it has been stated that the degradation of some of them (e.g. naproxen, nalidixic acid, metronidazole, ibuprofen, diethyltoluamide, Propranolol, DEET, and flumequine and caffeine) decreased in the presence of bicarbonate [24,28,49]. However, the

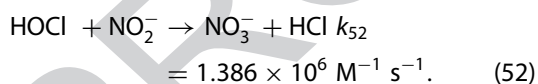
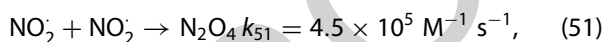
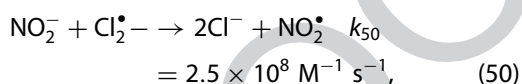
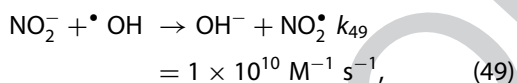
degradation of other ones were practically not affected (e.g. erythromycin, azithromycin, roxithromycin, venlafaxine and Salbutamol) or even increased like the case of Ractopamine and Clenbuterol [28]. In our case, it seems that $\text{CO}_3^{\bullet-}$ is reactive with RG12. Thus, the substitution of a part of $\bullet\text{OH}$ and Cl_2^\bullet with $\text{CO}_3^{\bullet-}$ can improve the destruction of RG12 because $\text{CO}_3^{\bullet-}$, though less reactive than $\bullet\text{OH}$ and Cl_2^\bullet , undergoes radical-radical recombination (Equation (48)) at a lesser extent than the hydroxyl and dichlorine radicals (Equations (19) and (20) of Table 1). The combination rate of $\text{CO}_3^{\bullet-}$ is known to be 275 and 105 times lesser than that of $\bullet\text{OH}$ and Cl_2^\bullet , respectively [40,50], meaning that carbonate radical has much lifetime to react with RG13 molecules. However, because of the lower oxidative power of carbonate radical compared to the hydroxyl and dichlorine ones (1.78 V against 2.8 V for $\bullet\text{OH}$ and 2.13 V for Cl_2^\bullet), a detrimental influence on TB degradation was noticed in the presence of relative high concentrations of HCO_3^- (Figure 2(c)).



It should be observed that the obtained effect of bicarbonate on RG12 degradation by the UV/chlorine process is in line with those found for other AOPs. For example, Merouani et al. [40] showed that bicarbonate accelerates the sonolytic degradation of Rhodamine B by several orders of magnitude. Similar observation has been reported by Pétrier and his coworkers [50–52] for Bisphenol A and other pharmaceutical compounds. Bicarbonate also enhanced the degradation of carbendazim by UV/ H_2O_2 system [53]. Bekkouche et al. [41] found that HCO_3^- increased notably the degradation of Safranin

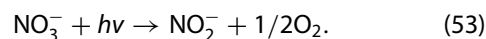
O by solar photocatalysis. More recently, Chadi et al. [43] have recorded a 21% increase in the removal of Toluidine blue by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ (i.e. proposed as a novel $\bullet\text{OH}$ -dominated AOPs) in the presence of 1 mM of bicarbonate, above which further increase in HCO_3^- dosage slows down the removal yield.

NO_2^- can react rapidly with $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Equations (49) and (50)). [41,54,55] Compared with $\text{CO}_3^{\bullet-}$, the self-recombination of the generated NO_2^{\bullet} radical (Equation (51)) is much slower (i.e. by more than 40-fold)¹, meaning that NO_2^{\bullet} may exist at higher concentration than that of bicarbonate, for the same reactant dosages. However, the RG12 degradation was not benefited probably due to the absence of reactivity between NO_2^{\bullet} and RG12. Therefore, the dye removal was quenched in the presence of nitrite due to the rapid loss in hydroxyl and dichlorine radicals through reactions 49 and 50. This statement has already been confirmed by Meghlaoui et al. [32] who investigated the aqueous degradation of RG12 by Fe(II)/chlorine process, in which $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ was the major oxidizing agent. In Meghlaoui's results, 1 mM of NO_2^- suppressed at 95% the dye removal [32]. Additionally, the reaction of HClO with nitrite (Equation (52)) is another pathway that reduces the amount of HClO subjected to photolysis. This reaction is characterized by an important second-order rate constant, $1.386 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [56,57].



On the other hand, it seems that NO_3^- was not primarily reactive with $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ because the RG12 degradation was practically not affected by the presence of nitrate for up to $t_{1/2}$ (Figure 2(f)). The reducing effect of NO_3^- at longer reaction time was possibly due to the formation of NO_2^- by direct photolysis of nitrate as in reaction 53 [58,59]. The quantum yield of NO_2^- formation by this reaction at 253.7 nm irradiation is too high, i.e. 8.8 ± 0.8 [59]. Therefore, during the initial reaction phase ($t < t_{1/2}$), the RG12 degradation was accompanied by NO_2^- formation, which attained an upper limits at around $t_{1/2}$ and subsequently quenches radicals as illustrated in the early paragraph. Note that the same trend observed in the degradation of chlorazol black by UV/acetone

system, in which methyl radical (CH_3^{\bullet}) was the dominant oxidizing agent [42]. In that study, 1 mM of nitrite block completely the oxidation with CH_3^{\bullet} radical while the detrimental effect of nitrite appeared only after a progressed treatment time, i.e. 10 min.



3.3. Effect of humic acid and surfactants

The existence of natural organic matter (NOM) in wastewater and surface water is unavoidable. One of the causes for the high organic charge of wastewater is the presence of humic substances [60]. The principal humic substances in the water matrix are humic acid (HA) [60]. Additionally, because of their use as an additive in dyeing processes, surfactants are discharged along with the dye solutions [61]. Therefore, it is of interest to look at the effect of humic acid, as one of the representatives of NOM, and surfactants on the performance of the UV/chlorine process. Degradation experiments of RG12 (20 mg/L) at pH 5 and $[\text{chlorine}]_0 = 500 \mu\text{M}$ have been carried out in the presence of humic acid at usual concentration in surface water (5–20 mg/L) and in the presence of different surfactants (SDS, Triton X-100, Tween 20 and Tween 80)² at concentrations ranging from 1 to 100 μM . The surfactants concentrations were selected to be lower than their critical micelle concentrations (CMC) [43]. The obtained results are shown in Figure 3.

A drastic inhibition was observed with humic acid (Figure 3(a)). The dye removal after 1 min decreased substantially from 74% to 58%, 37%, 11% and only 2% for, respectively, 5, 10, 15 and 20 mg L^{-1} of HA. On the other hand, surfactants exhibited different behaviours. SDS accelerated the degradation efficiency at 1 min from 74% to 86% (i.e. by an excess of 12%), but only a marginal effect was observed for higher SDS dosages (Figure 3(b)). Tween 80 has shown insignificant effect ((Figure 3(c))) whereas 10% and 30% of reduction in the degradation efficacy were recorded for Triton X100 and Tween 20, respectively (Figure 3(d) and (e)).

The hard loss in the RG12 degradation in the presence of HA may be attributed to the fact that: (i) HA absorbs UV light, thus, acts as an inner filter reducing the rate of chlorine photolysis into reactive radicals ($^{\bullet}\text{OH}$ and RCS) [31], (iii) HA competes with the micropollutants for free radicals, thus lowering the steady-state concentration of oxidizing species and the degradation rates of organic contaminants [25,31] and (iii) HA may react directly with free chlorine ($k = 0.7\text{--}5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [62] leading to an instant consumption of chlorine [63]. The

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

second-order rate constants of HA with $\cdot\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ are 2.5×10^4 and $1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively [25,31]. Fang et al. [27] have shown that the pseudo-first-order rate constant for benzoic acid degradation in the UV/chlorine system decreased by about half when the concentration of NOM increased from 0 to 10 mg/L. Recently, Dong et al. [64] have shown that the removal yield of ciprofloxacin in the UV/chlorine system decreased from 98.5% to 62.2% in the presence of only 0.4 mg L^{-1} of HA. With the continuous increase of HA to 4 mg L^{-1} , the degradation efficiency further decreased to 43.2% [64]. In their detailed study on the degradation of 34 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), Guo et al. [28] have recorded a significant diminution in the degradation rate of some PPCPs, while the degradation of some others were less affected by NOM. The calculated $\cdot\text{OH}$ -degradation rate constant (k'_{OH}) decreased by 10%, while that of RCS (k'_{RCS}) decreased by 19.3–90% [28]. Moreover, the steady-state concentration of $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ decreased by <20% [28]. The authors concluded that RCS is more susceptible to NOM than $\cdot\text{OH}$ [28].

The positive effect of SDS surfactant at 1 mM is consistent with that observed for the degradation of Safranin O by thermally activated persulfate, where $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is the oxidants species. It is possible that SDS can increase the overall quantum yields of photodecomposition of free chlorine through radical chain reactions, as observed with NOM for certain cases [65,66]. The reductions imposed by Triton X100 and Tween 20 were initially attributed to their competitive effect to react with hydroxyl radical [32,43] because the reactivity of these surfactants with $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ is very low [32]. In fact, Meghlaoui et al. [32] have reported that surfactants slightly decreased the beneficial effect of $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ on RG12 degradation in the Fe(II)/chlorine system, where $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ played the central role. Unfortunately, rate constants for reactions of these compounds with $\cdot\text{OH}$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ were not found in the literature to confirm this scenario. Additionally, surfactants can also filter UV light and consume chlorine, as for the case of HA.

3.4. Degradation of RG12 in real environmental matrices

The various matrix components may significantly affect the oxidation kinetics and, consequently, the overall treatment efficiency of the process. It is then of practical importance to study the performance of the UV/chlorine process in environmental matrices. The degradation of RG12 (20 mg L^{-1}) was carried out in three different matrices, i.e. natural mineral water (NMW), seawater (SW) and STEWTP, by using 0.5 mM of chlorine at pH 5. The found results are shown in Figure 4. Overall, the

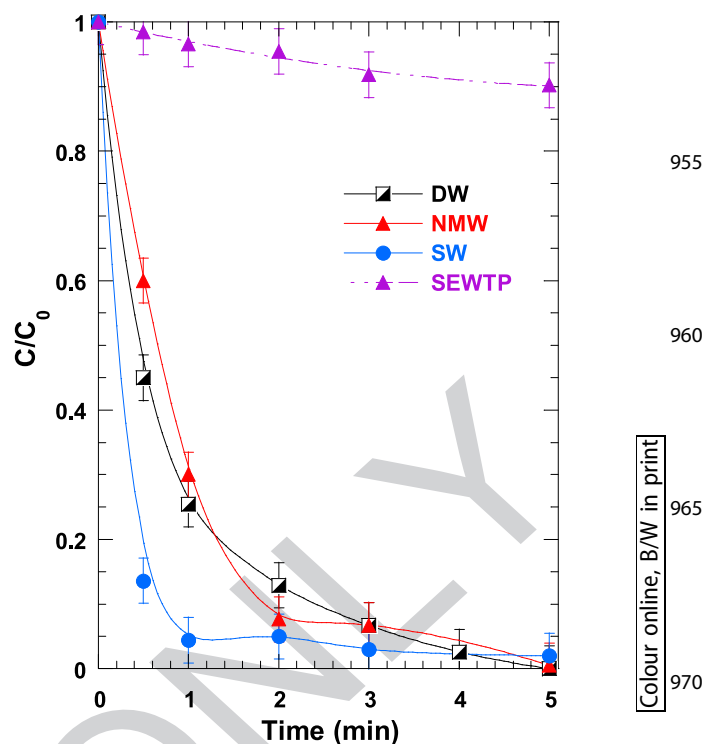


Figure 4. Effect of environmental matrices on the removal kinetics of RG12 by UV/chlorine process (conditions: UV intensity: 15 mW/cm^2 , $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ($16.32 \text{ }\mu\text{M}$), $[\text{chlorine}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $25 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 5).

obtained degradation results support totally the previous impacts of salts and organic additives. The natural mineral water did not affect the RG12 removal, as compared with deionized water, mainly due to the low concentration of salts in this matrix (Table 2). It should be noted that bicarbonate, which showed rate-enhancing at low concentration (Figure 2(c)) is converted into carbonic acid (CO_2) at pH 5 ($\text{pK}_{\text{a},\text{CO}_2/\text{HCO}_3} = 6.3$) [40]. The seawater accelerated the degradation rate of RG12, because of the presence of both chloride and bromide ions that showed a drastic accelerating impact as illustrated in the early section on the effect of mineral additives (Figure 2(a) and (b)). Finally, the huge drop of the RG12-degradation efficiency in the wastewater effluent was principally due to the presence of NOM, particularly humic acid, which alters the process performance as stated early (Figure 3(a)). Consequently, the efficiency of the UV/chlorine process reserved a higher level in matrices free of NOM. However, the process losses greatly its potential application in matrices containing NOM.

It is to be noted finally that the solution pH during the treatment of RG12 in the absence and presence of additives or the natural matrices decreased slightly from pH 5 to $\text{pH } 4.4 \pm 0.1$. However, the drop in the case of bicarbonate investigation was more pronounced, i.e. from

8.4 to 5.4. These changes may be attributed to the formation of HCl and short aliphatic acids as degradation by-products of RG12 photolysis in the presence of chlorine (i.e. see Table 1 for HCl formation). On the other hand, various studies investigated the distribution of $\bullet\text{OH}$ and RCS generated in the UV/chlorine system for various initial solution pH, i.e. in the range of pH 5–9 [22,24,25,27]. The most common outcome is that pH did not affect significantly the radical's distribution, but it affects greatly the overall concentration of reactive species, which would be higher at pH 5 as compared to higher pHs [22,24,25, 7]. For our work, the degradation rate of RG12, without additives, decreased from 14.96 mg/L min at pH 5–10.96 mg/L min at pH 8.4. This decrease with respect to pH could be assigned to the varying reactivity of acid–base species of chlorine only, since RG12 retains the same molecular form at pH 5–8.4 ($\text{pK}_{\text{a}}^{\text{RG12}} = -2.5, 10.5, 11, 11.25 \text{ and } 11.5$ [67]). Chlorine has a pK_{a} of 7.5. At pH 5, chlorine exists mainly as hypochlorous acid (HClO) whose quantum yield at 254 nm ($\Phi = 1.64$) is higher than that of ClO^- ($\Phi = 0.84 \text{ mol Es}^{-1}$) [31]. Therefore, a higher concentration of reactive species would be formed at pH 5 than pH 8.4, where chlorine exists mainly as ClO^- . Surprisingly, the ratio of initial degradation rates at pH 8.4 to pH 5, i.e. $10.96/14.96 = 0.73$, is at the same order of magnitude with the ratio between quantum yields of chlorine photodecomposition at pH 8.4 to pH 5, i.e. $0.84/1.64 = 0.51$. Therefore, quantum yields of chlorine species support that the pH effect between 5 and 8.4 was attributed to the change in chlorine species with respect to pH conditions.

3.5. Conclusion

The efficiency of photoactivated chlorine toward degradation of RG12 has been assessed in the presence of different organic and mineral additives. It was concluded that the UV/chlorine process could be more suitable to degrade persistent organic pollutants in real matrices free of NOM, i.e. humic acids. Additionally, bromide, chloride and bicarbonate can improve greatly the degradation rate if they are present at low concentration. These species were responsible for the huge acceleration of RG12 degradation rate in seawater, as compared with pure water. However, nitrite ions provoked a significant reduction in process efficiency. This study thus opens perspectives on new application fields of UV/chlorine AOP, i.e. mineral water and saline waters like seawater. However, the extent of this process to reduce the organic charge (TOC, COD, BOD analysis) will be investigated in the future. Additionally, further analysis such as the identification of the degradation by-products is still necessary for the process viability. This task, together

with the toxicity tests of the residual effluent, will be conducted in the future.

Compared to UV/ H_2O_2 and UV/persulfate, the UV/chlorine system presents several advantages like (i) achieving higher removal efficiency in reduced time, (ii) using lower oxidant dosages, (iii) chlorine is abundant and less harmful than persulfate and hydrogen peroxide and, consequently, UV/chlorine process could be easy to manipulate and more safety, (iv) the UV/chlorine is more economic than other UV-based POAs as persulfate and H_2O_2 are more expensive than chlorine.

Notes

1. Calculated based on ratios of rate constants.
2. SDS is anionic, while TX100, Tween 20 and 80 are non-ionic.

Acknowledgements

This study was supported by The Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (project No. A16N01UN250320180001) and the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (GD-SRTD). The authors would like to acknowledge the support provided by King Saud University with the Research Supporting Project No. RSP-2019/37 at King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

This study was supported by The Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (project No. A16N01UN250320180001) and the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (GD-SRTD).

ORCID

Slimane Merouani  <http://orcid.org/0000-0001-8182-8341>
Oualid Hamdaoui  <http://orcid.org/0000-0002-5135-0524>

References

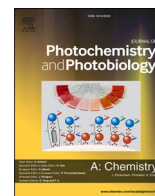
- [1] Zhang J, Wang S, Li Y, et al. Supercritical water oxidation treatment of textile sludge. *Environ Technol.* 2017;38:1949–1960.
- [2] Taamallah A, Merouani S, Hamdaoui O. Sonochemical degradation of basic fuchsin in water. *Desalin Water Treat.* 2016;57:27314–27330.
- [3] Brillas E, Martínez-huitle CA. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. an updated review. *Appl Catal B Environ.* 2015;166–167:603–643.
- [4] Carmen Z, Daniela S. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation / elimination procedures

from industrial effluents – a critical overview. *Org. Pollut. ten years after Stock. Conv. - Environ. Anal. Updat.* 2012. p. 55–86.

- [5] Ghodbane H, Hamdaoui O, Merouani S. Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/K2S2O8 process: effect of salts and environmental matrix. *Desalin Water Treat.* 2017;74:395–401.
- [6] Brown MA, De Vito SC. Predicting azo dye toxicity. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 1993;23:249–324.
- [7] Stefan MI. Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications. London: IWA; 2017.
- [8] 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.
- [9] Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2010;40:55–91.
- [10] Gagol M, Przyjazny A, Boczkaj G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – a review. *Chem Eng J.* 2018;338:599–627.
- [11] Ma J, Ding Y, Chi L, et al. Degradation of benzotriazole by sulfate radical-based advanced oxidation process. *Environ Technol.* 2019: 1–10.
- Q5**
- [12] Berlt MMG, Schneider RDCDS, Machado ÊL, et al. Comparative assessment of the degradation of 2-methylisoborneol and geosmin in freshwater using advanced oxidation processes. *Environ Technol.* 2020: 1–8.
- Q6**
- [13] Ucin OK, Montazeri B, Arslan-Alaton I, et al. Degradation of 3,5-dichlorophenol by UV-C photolysis and UV-C-activated persulfate oxidation process in pure water and simulated tertiary treated urban wastewater. *Environ Technol.* 2020: 1–12.
- Q7**
- [14] Wang Z, Zhao H, Qi H, et al. Free radical behaviours during methylene blue degradation in the Fe²⁺/H₂O₂ system. *Environ.* 2019;40:1138–1145.
- [15] Souza FS, da Silva VV, Rosin CK, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for the removal of amoxicillin in aqueous solution. *Environ Technol* 2018;39:549–557.
- [16] Wang WL, Wu QY, Li ZM, et al. Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: carbamazepine degradation and toxicity changes. *Chem Eng J.* 2017;310:148–156.
- [17] Huang N, Wang T, Wang W, et al. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation. *Water Res.* 2017;114:246–253.
- [18] Javier Benitez F, Real FJ, Acero JL, et al. Assessment of the UV/Cl₂ advanced oxidation process for the degradation of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol in water systems. *Environ Technol.* 2017;38:2508–2516.
- [19] Wang W, Zhang X, Wu Q, et al. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity. *Water Res.* 2017;124:251–258.
- [20] Wang WL, Wu QY, Huang N, et al. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: influence factors and radical species. *Water Res.* 2016;98:190–198. DOI:10.1016/j.watres.2016.04.015.
- [21] Gao YQ, Gao NY, Chu WH, et al. Kinetics and mechanistic investigation into the degradation of naproxen by a UV/chlorine process. *RSC Adv.* 2017;7:33627–33634.
- [22] Xiang Y, Fang J, Shang C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Res.* 2016;90:301–308.
- [23] Dong H, Qiang Z, Hu J, et al. Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes. *Water Res.* 2017;121:178–185.
- [24] 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.
- [25] Kong X, Li X, Wu Z, et al. Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO[•])-mediated transformation pathways and toxicity changes. *Water Res.* 2018;137:242–250.
- [26] Gao Z-C, Lin Y-L, Xu B, et al. Degradation of acrylamide by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Chemosphere.* 2017;187:268–276.
- [27] 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.
- [28] Guo K, Wu Z, Shang C, et al. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water. *Environ Sci Technol.* 2017;51:10431–10439.
- [29] 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.
- [30] Wu Z, Fang J, Xiang Y, et al. Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: kinetics and transformation pathways. *Water Res.* 2016;104:272–282.
- [31] Laat JDE, Stefan M. UV/chlorine process. In: Stefan MI, editor. *Advanced oxidation processes water treatment.* London: IWA; 2017. p. 383–428.
- [32] 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 (ClO₂^{•-})-mediated transformation pathways and impact of environment matrices. *Sep Purif Technol.* 2019;227:115685.
- [33] 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.
- [34] Chen H, Lin L, Lin Z, et al. Chemiluminescence arising from the decomposition of peroxymonocarbonate and enhanced by CdTe quantum dots. *J Phys Chem A.* 2010;114:10049–10058.
- [35] Chadi NE, Merouani S, Hamdaoui O, et al. H₂O₂/periodate (IO₄⁻): a novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environ Sci Water Res Technol.* 2019;5:1113–1123.
- [36] 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;2:565–579.

- [37] Buxton G V, Bydder M, Arthur Salmon G. Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution part 1 The equilibrium $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^-$. *J Chem Soc Faraday Trans.* 1998;94:653–657.
- 1205 [38] Alegre ML, Geronees M, Rosso JA, et al. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and Cl_2^- radical anions in aqueous solutions. 1. reaction with benzene. *J Phys Chem A.* 2000;104:3117–3125.
- 1210 **Q8** [39] Fang J, Liu J, Shang C, et al. Degradation investigation of selected taste and odor compounds by a UV/chlorine advanced oxidation process. *Int J Environ Res Public Health.* 2018;15.
- 1215 [40] Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, et al. Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase. *J Hazard Mater.* 2010;175:593–599.
- [41] Bekkouche S, Merouani S, Hamdaoui O, et al. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/persulfate treatment: implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2017;345:80–91.
- 1220 [42] Bendjama H, Merouani S, Hamdaoui O, et al. Using photoactivated acetone for the degradation of chlorzotol black in aqueous solutions: impact of mineral and organic additives. *Sci Total Environ.* 2019;653:833–838.
- 1225 [43] Chadi NE, Merouani S, Hamdaoui O, et al. Influence of mineral water constituents, organic matter and water matrices on the performance of the H₂O₂/IO₄ advanced oxidation process. *Environ Sci Water Res Technol.* 2019;5:1985–1992.
- [44] Cheng S, Zhang X, Yang X, et al. The multiple role of bromide ion in PPCPs degradation under UV/chlorine treatment. *Environ Sci Technol.* 2018;52:1806–1816.
- 1230 [45] Guo K, Wu Z, Fang J. UV-based advanced oxidation process for the treatment of pharmaceuticals and personal care products. In: AJ Hernández-Maldonado, L Blaney, editors. *Contaminants of emerging concern in water and wastewater.* Elsevier; 2020. p. 367–408.
- 1235 **Q9** [46] Yang Y, Pignatello JJ. Participation of the halogens in photochemical reactions in natural and treated waters. *Molecules.* 2017;22.
- Q10** [47] Xiang H, Shao Y, Gao N, et al. The influence of bromide on the degradation of sulfonamides in UV/free chlorine treatment: degradation mechanism, DBPs formation and toxicity assessment. *Chem Eng J.* 2019;362:692–701.
- 1240 [48] Fang J-Y, Shang C. Bromate formation from bromide oxidation by the UV/persulfate process. *Environ Sci Technol.* 2012;46:8976–8983.
- [49] Pan M, Wu Z, Tang C, et al. Comparative study of naproxen degradation by the UV/chlorine and the UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Environ Sci Water Res Technol.* 2018;4:1219–1230.
- 1245 [50] Pétrier C, Torres-Palma R, Combet E, et al. Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions. *Ultrason Sonochem.* 2010;17:111–115.
- [51] Guzman-Duque F, Pétrier C, Pulgarin C, et al. Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrason Sonochem.* 2011;18:440–446.
- [52] Villegas-Guzman P, Silva-Agredo J, Giraldo-Aguirre AL, et al. Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin. *Ultrason Sonochem.* 2015;22:211–219.
- 1255 [53] Mazellier P, Leroy E, De LJ, et al. Transformation of carbendazim induced by H₂O₂/UV system in the presence of HCO₃⁻ anion: the involvement of the carbonate radical. *New J Chem.* 2002;26:1784–1790.
- [54] Neta P, Huie RE, Ross AB. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data.* 1988;17:1027–1284.
- 1260 [55] Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (-OH/O-) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data.* 1988;17:513–886.
- 1265 [56] Khawaga RI, Al-Asheh S, Jabbar NA, et al. Modeling and validation of chlorination breakpoint with nitrite in wastewater treatment. *Water Qual Res J.* 2018;53:219–230.
- [57] Deborde M, Von GU. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Res.* 2008;42:13–51.
- 1270 [58] Kim DH, Lee J, Ryu J, et al. Arsenite oxidation initiated by the uv photolysis of nitrite and nitrate. *Environ Sci Technol.* 2014;48:4030–4037.
- [59] Mack J, Bolton JR. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *J Photochem Photobiol A Chem.* 1999;128:1–13.
- 1275 [60] Hamdaoui O, Merouani S. Ultrasonic destruction of acid Orange 7: effect of humic acid, surfactants and complex matrices. *Water Environ Res.* 2017;89:250–259.
- [61] Weavers LK, Pee GY, Frim JA, et al. Ultrasonic destruction of surfactants: application to industrial wastewaters. *Water Environ Res.* 2005;77:259–265.
- 1280 [62] Chuang YH, Chen S, Chinn CJ, et al. Comparing the UV/monochloramine and UV/free chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/hydrogen peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse. *Environ Sci Technol.* 2017;51:13859–13868.
- 1285 [63] Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Res.* 2004;38:1502–1513.
- [64] Deng J, Wu G, Yuan S, et al. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2019;371:151–158.
- 1290 [65] Feng Y, Smith DW, Bolton JR. A potential new method for determination of the fluence (UV dose) delivered in UVreactors involving the photodegradation of free chlorine. *Water Environ Res.* 2010;82:328–334.
- [66] Örmeci B, Ducoste JJ, Linden KG. UV disinfection of chlorinated water: impact on chlorine concentration and UV dose delivery. *J Water Supply Res Technol.* 2005;54:189–199.
- 1295 [67] Hadj Salah N. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. [Thèse de Doctorat]. Université de Grenoble, France; 2013.
- 1300

Annexe C



Radicals ($\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$) concentration profiles in the intensified degradation of reactive green 12 by UV/chlorine process: Chemical kinetic analysis using a validated model

Mohamed Larbi Djaballah^a, Aouattef Belghit^b, Aissa Dehane^{b,*}, Slimane Merouani^b, Oualid Hamdaoui^c, Muthapandian Ashokkumar^d

^a National Polytechnic School of Constantine, P.O. Box 75, 25000 Constantine, Algeria

^b Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Bounider Constantine 3, P.O. Box 72, 25000 Constantine, Algeria

^c Chemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, P.O. Box 800, 11421 Riyadh, Saudi Arabia

^d The University of Melbourne, School of Chemistry, Parkville, Victoria 3010, Australia

ARTICLE INFO

Keywords:

Advanced oxidation processes (AOPs)
UV/chlorine
Reactive green 12 (RG12)
Kinetic model
Hydroxyl radicals

ABSTRACT

Understanding the production of reactive species in chlorine photolysis is critical for applying advanced oxidation processes (AOPs) in future. This paper developed a chemical kinetic model consisting of 66 chemical reactions, including many radicals and non-radical intermediates/products, to elucidate the intensified removal of reactive green 12 (RG12) dye by UV/chlorine AOP. The generated kinetic model fits our experimental data satisfactorily across a broad range of solution pH and initial chlorine concentration. The simulation process was accomplished by COPASI® software coupled with the deterministic Nelder-Mead optimization method for determining some unavailable rate constants, including the reaction of RG12 with $\cdot\text{OH}$ ($k = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), $\text{Cl}\cdot$ ($k = 2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ($k = 1.26 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and $\text{ClO}\cdot$ ($k = 6.12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). As well, the first-order rate constants of chlorine photolysis, $\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Cl}\cdot$ and $\text{OCl}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}\cdot$, were respectively $(0.81\text{--}6.90) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $(0.87\text{--}8.29) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, depending on the solution pH and chlorine dosage. The radicals concentration (and RG12 degradation rate) increased with the increase of initial chlorine dosage, whereas a solution pH of 5 is recorded for the best process efficiency (i.e., radicals' yield and dye destruction rate). Even though the steady-state concentration of $\text{ClO}\cdot$ ($\sim 10^{-8} \text{ M}$) and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ($\sim 10^{-11} \text{ M}$) are highest compared to $\cdot\text{OH}$ ($\sim 10^{-12} \text{ M}$) and $\text{Cl}\cdot$ ($\sim 10^{-12} \text{ M}$), the selectivity analysis results showed that $\cdot\text{OH}$ radicals contributed majorly in the degradation ($\sim 85\%$) for the different investigated scenarios of pH and initial chlorine concentration. The remaining portion ($\sim 15\%$) is ensured by $\text{Cl}\cdot$ and $\text{ClO}\cdot$ nearly equitably. These findings were attributed to the high reactivity of RG12 toward $\cdot\text{OH}$ rather than reactive chlorine radicals, as reflected by the initial rates of the different RG12-degradation by-products.

1. Introduction

Water utilities have a dilemma as a result of the presence of organic pollutants such as pharmaceuticals, pesticides and textile dyes in sources of drinking water. Industrial manufacturing, municipal wastewater, agricultural runoff, and other sources have thus far discharged these chemicals into the environment [1–4]. Conventional water treatment plants frequently fail to effectively remove these pollutants [5]. Despite the selectivity of the different oxidants (with the exception of $\cdot\text{OH}$), the generation of highly reactive radicals (such as $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$

and IO_3^{\cdot}) that can effectively oxidize almost all organic molecules at diffusion-controlled rate constants ($\sim 10^6\text{--}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [6]) enables the breakdown of a wide range of organic contaminants through advanced oxidation processes (AOPs) [7]. The destruction of refractory/persistent micropollutants may not be guaranteed by using UV irradiation alone. However, combining UV with oxidizing substances such as H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and chlorine can result in the production of extremely reactive radicals (i.e., $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and reactive chlorine species) which improve the effectiveness of the destruction of micropollutants [7,8]. Therefore, UV-assisted processes like UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and UV/chlorine are

* Corresponding author.

E-mail addresses: aissaleon15@gmail.com, aissaleon@yahoo.com (A. Dehane).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114557>

Received 19 October 2022; Received in revised form 8 January 2023; Accepted 12 January 2023

Available online 16 January 2023

1010-6030/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

regarded as AOPs for effective water treatment [9]. Since chlorine absorbs light at longer wavelengths, sunlight treatment applications of chlorine photolysis are feasible, whereas H₂O₂ and persulfate-based AOPs can only employ light in the UV-C interval due to restrictions in their molar absorptivity [10,11]. Chlorine photolysis uses a popular disinfectant that is easily transportable and cost-effective than AOPs based on hydrogen peroxide and persulfate [12]. Besides, the requisite quenching of residual chlorine in UV/chlorine process is not relevant; the step which is indispensable in UV/H₂O₂ and UV/persulfate processes [5].

The chemistry of chlorine photolysis is complex due to the wavelength-dependent photolysis of chlorine and the subsequent routes for the formation of oxidants [13]. However, chlorine photolysis can produce a group of reactive oxidants, including [•]OH and chlorine reactive species (RCS: ClO[•], Cl[•] and Cl₂^{•-}) that are capable of degrading organic water contaminants [11]. The UV/chlorine is of dual role, micropollutants degradation and water-borne pathogens inactivation [11,14]. Hypochlorous (HClO) acid has an acid dissociation constant pK_a = 7.5 (see chlorine speciation in Fig. S1 of the SM), which makes the photochemistry of both species relevant at pH levels that are relevant to the environment [15]. HClO photolysis forms [•]OH and Cl[•] radicals (Reaction 1 of Table 1) [16]. However, hypochlorite (OCl⁻) photolysis is more complicated since it produces O^{-•} (Reaction 2 of Table 1), the [•]OH conjugate base, in addition to two excited states of oxygen, O(¹D) and O(³P) [i.e., OCl⁻ + hν → O(¹D) + Cl⁻ and OCl⁻ + hν → O(³P) + Cl⁻]. However, the formation of O(¹D) and O(³P) are less expected than O^{-•} due to the low quantum yields of OCl⁻ photolysis to form O(¹D) and O(³P), i.e., 0.133 and 0.074, against that forming O^{-•} at 254 nm irradiation wavelength [5]. More reactive chlorine species can be formed during chlorine photo-activation. For example, ClO[•] is formed by the reaction of Cl[•] or [•]OH with chlorine (Reactions 5, 6, 10 and 11 of Table 1), while Cl₂^{•-} is formed by reaction of Cl[•] with Cl⁻ (Reaction 9 of Table 1). Compared to [•]OH (non-selective), Cl[•] (more selective than [•]OH) reacts preferentially with electron-rich substrates [14]. Cl₂^{•-} is generally less reactive compared to [•]OH and Cl[•], however, it reacts selectively with several organic molecules [17,18]. [•]OH and RCS are expected to be the main oxidants playing significant role in UV/chlorine system at environmentally pH values (pH 6–9) [11]. They are characterized by greater redox potentials of 2.43 V for Cl[•], 2.13 V for Cl₂^{•-} and 1.5–1.8 V for ClO[•], and they are more commonly associated with the destruction of various water pollutants [17–22,22–28]. These radicals react with organic compounds at rates of ~ 10²–10⁶ M⁻¹ s⁻¹ for Cl₂^{•-}, ~ 10⁷–10⁹ M⁻¹ s⁻¹ for ClO[•] and 10⁸–10¹¹ M⁻¹ s⁻¹ for [•]OH and Cl[•] [11,13].

For the utilization of chlorine photolysis in water treatment, it is essential to comprehend the creation of reactive species. The reactive oxidants distribution in UV/chlorine system is mostly dependent on processing parameters (e.g., chlorine dosage, irradiation wavelength, solution pH) as well as the pollutant's reactivity with the various created reactive species. The literature has very briefly addressed this subject [5]. After accounting for loss from direct UV photolysis or dark chlorination, [•]OH is commonly estimated via combining observed [•]OH steady-state concentrations with available bimolecular rate constants [17,18,29]. Any residual degradation is assigned to RCS. To evaluate the contribution of RCS to pollutant degradation, several quenchers' relative effects are taken into consideration. For example, the *t*-butanol impact (i.e., a quencher of [•]OH, Cl[•], and ClO[•]) can be compared to that of bicarbonate (i.e., a quencher of [•]OH, Cl[•], and Cl₂^{•-}) [29]. As a result, ClO[•] is being cited as a crucial oxidant for the degradation of various organic compounds (e.g., caffeine, naproxen, microcystin-LR and trimethoprim) [17,18,29,30]. Following the quenchers technique, [•]OH was found to be the predominant oxidant in the destruction of ibuprofen [25] and ronidazole [31], while RCS were responsible for the removal of trimethoprim [30] and benzoic acid [23]. According to Wang et al. [22], [•]OH and Cl[•] play a substantial role in the elimination of carbamazepine. However, many studies outlined the performance of ClO[•] in the degradation of caffeine, nalidixic [18] and other contaminants [17].

Table 1

Model equations for RG12 degradation in UV/chlorine system.

N°	Reaction	Rate constant, <i>k</i>	Ref.
1	HOCl + hν → [•] OH + Cl [•]	(0.81–6.9) × 10 ⁻³ s ⁻¹	This study
2	OCl ⁻ + hν → O ^{-•} + Cl [•]	(0.87–8.3) × 10 ⁻³ s ⁻¹	This study
3	O ^{-•} + H ₂ O ↔ [•] OH + OH ⁻	pK _a = 11.5, k ₃ = 1.8 × 10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹ k ₋₃ = 1.3 × 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
4	HOCl → H ⁺ + OCl ⁻	1600 s ⁻¹	[49]
5	[•] OH + HOCl → ClO [•] + H ₂ O	2 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[50]
6	OCl ⁻ + [•] OH → ClO [•] + OH ⁻	8.8 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[50]
7	[•] OH + Cl ⁻ → HOCl ^{-•}	4.3 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[51]
8	HOCl ^{-•} → [•] OH + Cl ⁻	6.1 × 10 ⁹ s ⁻¹	[51]
9	Cl [•] + Cl ⁻ → Cl ₂ ^{•-}	8.5 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[52]
10	Cl [•] + HOCl → H ⁺ + Cl ⁻ + ClO [•]	3 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[53]
11	Cl [•] + OCl ⁻ → Cl ⁻ + ClO [•]	8.3 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[53]
12	OCl ⁻ + H ⁺ → HOCl	5 × 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
13	2 [•] OH → H ₂ O ₂	5.5 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
14	H ₂ O ₂ → H ⁺ + HO ₂ ⁻	1.3 × 10 ⁻¹ s ⁻¹	[38]
15	H ⁺ + HO ₂ ⁻ → H ₂ O ₂	5 × 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
16	H ₂ O ₂ + [•] OH → HO ₂ [•] + H ₂ O	2.7 × 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
17	HO ₂ [•] + [•] OH → HO ₂ ⁻ + OH ⁻	7.5 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
18	HO ₂ ⁻ + [•] OH → H ₂ O + O ₂ ^{-•}	7.5 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[5]
19	HO ₂ ⁻ → H ⁺ + O ₂ ^{-•}	7 × 10 ⁵ s ⁻¹	[38]
20	H ⁺ + O ₂ ^{-•} → HO ₂ ⁻	5 × 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
21	[•] OH + HO ₂ ⁻ → H ₂ O + O ₂	7.1 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
22	[•] OH + O ₂ ^{-•} → OH ⁻ + O ₂	1 × 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
23	H ₂ O ₂ + O ₂ ^{-•} → OH ⁻ + O ₂ + [•] OH	1.3 × 10 ⁻¹ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
24	H ₂ O ₂ + HO ₂ [•] → H ₂ O + O ₂ + [•] OH	3 M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
25	2H ₂ O ₂ → 2H ₂ O + O ₂	2.3 × 10 ⁻² M ⁻¹ s ⁻¹	[5]
26	2HO ₂ [•] → H ₂ O ₂ + O ₂	8.3 × 10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹	[54]
27	HO ₂ [•] + O ₂ ^{-•} → HO ₂ ⁻ + O ₂	9.7 × 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	[54]
28	Cl [•] + H ₂ O → HOCl ^{-•} + H ⁺	2.5 × 10 ⁵ s ⁻¹	[51]
29	HOCl ^{-•} + H ⁺ → Cl [•] + H ₂ O	2.1 × 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	[51]
30	HOCl ^{-•} + Cl ⁻ → Cl ₂ ^{•-} + OH ⁻	1 × 10 ⁴ M ⁻¹ s ⁻¹	[55]
31	Cl ₂ ^{•-} → Cl [•] + Cl ⁻	6 × 10 ⁴ M ⁻¹ s ⁻¹	[52]
32	2Cl [•] → Cl ₂	8.8 × 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	[17]
33	2Cl ₂ ^{•-} → Cl ₂ + 2Cl ⁻	9 × 10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹	[52]
34	Cl [•] + Cl ₂ ^{•-} → Cl ₂ + Cl ⁻	2.1 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[52]
35	Cl ₂ ^{•-} + H ₂ O ₂ → H ⁺ + 2Cl ⁻ + HO ₂ [•]	1.4 × 10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹	[56]
36	Cl ₂ ^{•-} + HO ₂ [•] → H ⁺ + 2Cl ⁻ + O ₂	3 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[57]
37	Cl ₂ ^{•-} + O ₂ ^{-•} → 2Cl ⁻ + O ₂	2 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[58]
38	Cl ₂ ^{•-} + OH ⁻ → Cl ⁻ + HOCl ^{-•}	4.5 × 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	[55]
39	Cl ₂ ^{•-} + H ₂ O → HClOH [•] + Cl ⁻	1.3 × 10 ³ s ⁻¹	[59]
40	HClOH [•] → HOCl ^{-•} + H ⁺	1 × 10 ⁸ s ⁻¹	[59]
41	HClOH [•] → Cl [•] + H ₂ O	1 × 10 ² s ⁻¹	[17]
42	HClOH [•] + Cl ⁻ → Cl ₂ ^{•-} + H ₂ O	5 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[59]
43	Cl [•] + H ₂ O ₂ → H ⁺ + Cl ⁻ + HO ₂ [•]	2 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[52]
44	Cl ₂ ^{•-} + [•] OH → HOCl + Cl ⁻	1 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[50]
45	Cl ₂ + H ₂ O → HOCl + Cl ⁻ + H ⁺	22 s ⁻¹	[60]
46	Cl ₂ + O ₂ ^{-•} → O ₂ + Cl ₂ ^{•-}	1 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[50]
47	Cl ₂ + HO ₂ [•] → H ⁺ + O ₂ + Cl ₂ ^{•-}	1 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[61]
48	Cl ₂ + OH ⁻ → HOCl + Cl ⁻	1 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[10]
49	HOCl + O ₂ ^{-•} → OH ⁻ + O ₂ + Cl [•]	7.5 × 10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	[50]
50	HOCl + HO ₂ [•] → H ₂ O + O ₂ + Cl [•]	7.5 × 10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	[50]
51	Cl [•] + OH ⁻ → HOCl ^{-•}	1.8 × 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	[53]
52	2 ClO [•] → Cl ₂ O ₂	2.5 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
53	Cl ₂ O ₂ + H ₂ O → HOCl + H ⁺ + ClO ₂ ⁻	1 × 10 ⁴ s ⁻¹	[15]
54	Cl ₂ O ₂ + OH ⁻ → OCl ⁻ + H ⁺ + ClO ₂ ⁻	2.5 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
55	ClO [•] + [•] OH → ClO ₂ [•] + H ⁺	1 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[17]
56	ClO ₂ [•] + [•] OH → ClO ₂ ⁻ + OH ⁻	6.3 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[62]
57	ClO ₂ [•] + [•] OH → ClO ₃ [•] + H ⁺	4 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[62]
58	ClO ₂ [•] + Cl ₂ ^{•-} → ClO ₂ ⁻ + 2Cl ⁻	1.3 × 10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹	[62]
59	ClO ₂ [•] + ClO [•] → ClO ₂ ⁻ + OCl ⁻	9.4 × 10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹	[40]
60	ClO ₂ [•] + Cl [•] → ClO ₂ ⁻ + Cl ⁻	7 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[15]
61	H ₂ O → H ⁺ + OH ⁻	1 × 10 ⁻³ s ⁻¹	[38]
62	H ⁺ + OH ⁻ → H ₂ O	1 × 10 ¹¹ M ⁻¹ s ⁻¹	[38]
63	[•] OH + P → [•] OH-Prod.	1.2 × 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	This study
64	Cl [•] + P → Cl ⁻ -Prod.	2.1 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	This study
65	Cl ₂ ^{•-} + P → Cl ₂ ⁻ -Prod.	1.26 × 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	This study
66	ClO [•] + P → ClO ⁻ -Prod.	6.12 × 10 ⁴ M ⁻¹ s ⁻¹	This study
In the presence of NB			
67	NB + [•] OH → Prod	3.9 × 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	[13]

However, the use of the quenchers' method does not always generate meaningful outcomes due to the multiple interactions between radicals and quenchers and the complicated nature of the chlorine photoactivated system, particularly in the presence of multiple organic compounds (e.g., target pollutant and probe-compounds). Recently, Bulman et al. [5] used a combination of reactive oxidant quantification with verified probe chemicals and kinetic modeling to study the generation of reactive oxidants during chlorine photolysis as a function of pH (6–10) and irradiation wavelength (254, 311 and 365 nm). Due to their specific reactivity and photostability at the irradiation wavelengths, nitrobenzene, benzoate, and cinnamic acid were chosen as the probe chemicals for the hydroxyl radical, RCS, and ozone, respectively. The experimental route has been accomplished by a kinetic model revealing the most important reaction pathways published in UV/chlorine mechanism. According to the author's findings, steady-state concentrations of $\cdot\text{OH}$ and Cl^\cdot are higher in acidic environments when exposed to either 254 or 311 nm radiation, whereas O_3 is typically at its highest concentration when exposed to 254 nm radiation at high pH. Due to hypochlorite's increased molar absorptivity under high-wavelength irradiation, chlorine loss rate constants rise with pH. The author concluded that kinetic modeling could be a potent tool for examining the radical photochemical mechanisms in UV/chlorine process. On the other hand, the optimum operating conditions for the UV/chlorine process are well established in the literature. For instance, independent of the chlorine and pollutant concentrations, the degradation rate decreased with a pH increase in the range 5–10 (pH 5 is optimal). However, the optimal concentration of chlorine depends on the irradiation wavelength and the initial pollutant concentration. All these issues are well documented in different references [5,11,13,32]. The concentration profiles of the various free radicals present in the system and their reactivity with the target pollutant, however, are truly what is missing (this changes with the experimental condition and the nature of the pollutant). Therefore, there is a critical need to concentrate more study on identifying the distribution of radicals in the system.

In this study, the free radical oxidation of reactive green 12 (RG12) azo dye in chlorine photoactivated (254 nm) system was simulated under different conditions of solution pH (3–11) and initial chlorine dosage (80–500 μM). A mechanism with 66 chemical reactions comprising several reactive radicals (Cl^\cdot , ClO^\cdot , $\cdot\text{OH}$, O^\cdot , HO_2^\cdot , O_2^\cdot , Cl_2^\cdot) and non-radical intermediates/products (ClO^- , Cl^- , H_2O_2 , HO_2 , ClO_3^- and Cl_2O_2) has been developed for simulating the experimental degradation data of RG12. The simulation process was conducted using the open source COPASI® software. The model's overarching goals are: (i) establishing the concentration profiles and steady-state concentration of the various reactive species (i.e., $\cdot\text{OH}$, Cl^\cdot , ClO^\cdot and Cl_2^\cdot) formed in the UV/chlorine system, (ii) determining the rate constants of numerous essential reactions in a photoactivated chlorine aqueous system, (iii) identifying the principal oxidants involved in RG12 degradation and (iv) estimating the pH and initial chlorine dosage effects on the distribution of radicals. In addition, we compare our model's results to five previously published ones to emphasize the limits of using kinetic models in the absence of experimental results.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and experimental setup

The used reagents and their specifications are provided in Text SM-1 of the Supplementary Material file (SM). Text SM-2 described the experimental setup and all procedures followed during the degradation of RG12, i.e., from the solution preparation to runs and RG12 analysis.

2.2. Kinetics model and computational algorithm

Text SM-3 described in detail the kinetics model and the computational algorithm. The kinetics modeling of RG12 degradation in the UV/

chlorine system was performed using COPASI® kinetic simulation software. This efficient simulation tool allows determining the concentration–time profiles of the different species involved in the reaction scheme of Table 1. This Table 1 regroups 66 chemical reactions including, in addition to the initial constituents (i.e., HOCl/ClO^- , RG12, H_2O , O_2 , H^+ and OH^-), a number of reactive radicals (Cl^\cdot , ClO^\cdot , $\cdot\text{OH}$, Cl_2^\cdot , HO_2^\cdot , O_2^\cdot , O_3^\cdot) and non-radical intermediates/products (O_3 , ClO_3^- , H_2O_2 , HO_2 , and Cl_2O_2).

2.3. Reactive species contribution

The contribution of each reactive species (RS: Cl^\cdot , ClO^\cdot , $\cdot\text{OH}$, Cl_2^\cdot) in the overall degradation rate of RG12 was calculated based on selectivity as.

$$S_{RS/CB} = \frac{(r_{RC-prod})}{(-r_{RG12})} \quad (1)$$

where $(-r_{RG12})$ is the disappearance rate of RG12 and $(r_{RC-prod})$ is the formation rate of the organic product that comes from the direct reaction of each specific reactive species RC with RG12, both evaluated at the initial stage of the reaction.

3. Results and discussion

3.1. Model verification

Fig. 1 shows the confrontation between the experimental and simulated (using the model of Table 1) photodegradation profiles of RG12 ($C_0 = 16.3 \mu\text{M}$) in the presence of chlorine (0.5 mM) and either nitrobenzene (NB: 10 mM) or chloride ions (Cl^- : 10 mM), as specific radical scavengers. As it can be seen in Fig. 1, as time proceeds, the decay of RG12 is proportionally increased with a rapid kinetic for the

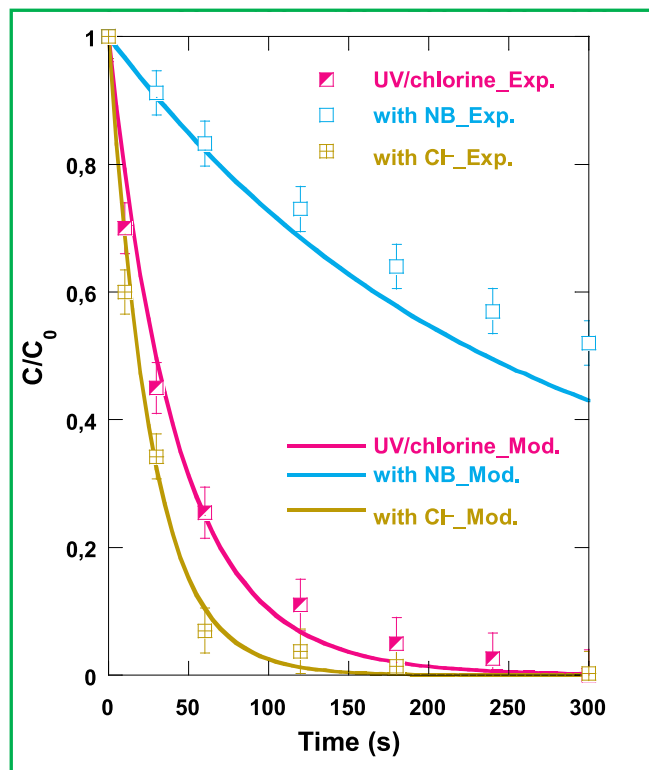


Fig. 1. Experimental and modeling effect of UV/chlorine oxidation system on the removal kinetics of RG12 in the absence and presence of nitrobenzene (NB) and chloride ions (Cl^-) (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{NB}]_0 = [\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$, $\text{pH}_i = 5$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

UV/chlorine and UV/chlorine/Cl⁻ systems. Whereas, in the presence of NB, the decomposition of RG12 is drastically decelerated. Furthermore, it is clearly observed (Fig. 1) that the adopted kinetics model perfectly fitted the experimental degradation profiles either in the absence or in the presence of NB or Cl⁻ (less precision for this last case). Besides, it should be noted that the hydride process (UV/chlorine) improved the destruction of RG12 by 300 % as compared the sum of the two single processes separately (Fig. S2(a) of the SM and its analysis in Text-S3 of the SM). The experimental pseudo-first-order rate constants (calculated using $-dC/dt = kC$ law) of the experimental profiles of Fig. 1 are 0.02 s⁻¹ for the UV/chlorine system, 0.031 s⁻¹ for the UV/chlorine/Cl⁻ system and 0.002 s⁻¹ for the UV/chlorine/NB system. Those calculated from the simulated profiles are 0.021, 0.033 and 0.003 s⁻¹ for successively UV/chlorine, UV/chlorine/Cl⁻ and UV/chlorine/NB systems. It should be stressed here that the free radical-oxidation mechanism is the main pathway for the synergism retrieved for RG12 abatement in the UV/chlorine photoassisted treatment. This was confirmed experimentally by adding NB and chloride a specific radicals scavengers (Fig. S2(a)), and in another hand, by the simulation data where the adopted model (which is entirely based on free radical oxidation processes) excellently fitted the dye removal in the three photoassisted systems of Fig. 1. In the UV/chlorine system, NB reacts with [•]OH only ($k = 3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [13] whereas Cl⁻ reacts with Cl[•], [•]OH and Cl₂^{-•} with rate constants of 8.5×10^9 , 4.3×10^9 and $2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively (Eqs. 7, 9 and 34 of Table 1). Based on these rate constants, Cl⁻ is more reactive with Cl[•], where the producing product is the dichlorine radical anion (Eq. (34) of Table 1). Therefore, although Cl⁻ is classified as a radicals-scavenger, it is also a Cl₂^{-•} enhancer [33], as it will be confirmed by the simulation results. The contribution of [•]OH in the global degradation rate of the dye (as calculated from NB results) is ~90 % based on the experimental findings and 86 % based on the simulated profiles [both percentages are calculated from the k values as: $(k_{UV/chlorine} - k_{UV/chlorine/NB})/k_{UV/chlorine}$], Fig. 1. The remaining fractions represent the contribution of chlorine radicals, as it will be specified in the following sections.

3.2. Rate constants determination

As it was seen in the previous section, the elaborated free-radicals model was successfully used to predict the degradation of RG12 under different scenarios (Fig. 1). The deterministic Nelder-Mead method (offered by the software) was used to optimize the unknown rate constants from the best fitting of the experimental data. The rate constants of the photolysis of HOCl and hypochlorite ion (OCl⁻) were, respectively, $k_1 = 3.54 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $k_2 = 8.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($k_2/k_1 = 2.43$), at the conditions of pH 5, [chlorine]₀ = 0.5 mM and 25 °C. Our results (k_1 and k_2) are in good accordance with those of Qin et al. [68], where the determined rate constants of the direct photolysis of HOCl and ClO⁻ (at $\lambda = 254 \text{ nm}$) are $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively. Note that at pH 5, both chlorine-species concentrations, i.e., HOCl (99.7 %) and OCl⁻ (0.3 %), are involved in the prediction process, even though the concentration of ClO⁻ is very low. Nevertheless, the obtained value of k_2 at pH 5 is within the same order of magnitude of that predicted at pH 9 ($k_2 = 4.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), where the OCl⁻ is the dominant chlorine species, 96.7 % (the effect of pH will be studied in Section 3.5). Yuan et al. [34,35] have determined the rate constants of direct H₂O₂ and S₂O₈²⁻ photolysis at 254 nm irradiation light. The obtained values were $1.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $1.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectively. Therefore, our fitting values for chlorine photolysis (either for HOCl and OCl⁻) are higher than those determined for H₂O₂ and S₂O₈²⁻ photolysis, which is logical since the molar absorption coefficient of HOCl/OCl⁻ at 254 nm is higher than those of H₂O₂ and S₂O₈²⁻ ($\epsilon_{\text{HOCl/ClO}^-} = 59/66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [36] compared to $19 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for H₂O₂ and $47.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for S₂O₈²⁻ [23]). Moreover, the greater value of k_2 compared to k_1 was also well supported by the higher ϵ_{HOCl} ($66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [36]) compared to $\epsilon_{\text{OCl}^-} = 59 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [36].

On the other hand, rate constants of RG12's reactions with,

respectively, [•]OH, Cl[•], Cl₂^{-•} and ClO[•] were found to be $k_{63} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{64} = 2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{65} = 1.26 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{66} = 6.12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In fact, azo dyes react with high second-rate constants with [•]OH, e.g., methyl orange ($2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [37]), calmagite ($1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [37]), acid blue 40 ($1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [38]), acid red 265 ($1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [38]), acid orange 7 ($6.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [35]) and chlorazol black ($1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [35]). On the other hand, measurements revealed that Cl[•] is higher reactive as [•]OH toward organic aromatic solutes like benzene ($k = 6.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), toluene ($k = 1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), chlorobenzene and ($k = 1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) benzoic acid ($k = 1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$); however, a lower value of $k = 9.18 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was predicted for acid orange 7 dye [34]. Besides, Cl₂^{-•} reacts with acid orange 7 azo dye at a rate constant of $k = 3.65 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [34]; but other values of 2.5×10^8 , 2.8×10^8 and $3.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were reported for phenol, *p*-hydroxybenzoic acid and *p*-chlorobenzoic acid, respectively [11]. The rate constants for the reactions of ClO[•] with solutes in water are very scarce. ClO[•], which has a reduction potential lower than those of Cl[•] and Cl₂^{-•} (i.e., $E^0 = 1.5\text{--}1.8 \text{ V vs NHE}$), is a selective radical. It was not found to play a role in the UV/chlorine-degradation of several organic pollutants like carbamazepine, geosmin, benzothiazole, 2-methylisoborneol and 2-isobutyl-3-methoxypyrazine [22,27,39]; however, Kong et al. [24] reported an appreciable reactivity of ClO[•] with gemfibrozil and bezafibrate with second-order rate constants of 4.2×10^8 and $6.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. Besides lower constants of $< 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were measured for the reaction of ClO[•] with formate and benzoate [40].

The assessment that has been provided above suggests that the computed reaction rate constants of RG12 with [•]OH and chlorine radicals are in the best accord with data that has been published in the literature. Additionally, the predicted rate constants of Reactions (63)–(66) of Table 1 indicate that the removal of RG12 is expected to be conducted through its reactions with [•]OH and Cl[•] radicals. However, as it is known the importance of the reactive species (RS: [•]OH, Cl[•], Cl₂^{-•}, and ClO[•]) is dependent on both its concentration in the bulk liquid and the rate constant (i.e., $\text{rate} = k[\text{RS}][\text{RG12}]$). Consequently, in the following sections, the role of each of the reactive species is accurately revealed under the different operating conditions (pH and chlorine dosage).

It should be noted that when the impact of pH and initial chlorine concentration is investigated (following sections), only the rate constants k_1 and k_2 (photolysis of HOCl and ClO⁻) will be optimized at given experimental profiles; however, rate constants of RG12 with radicals [Reactions (63)–(66) of Table 1] are maintained constants.

3.3. Concentration profiles of reactive species and degradation products

The simulated concentration profiles of the different reactants and products in the UV/chlorine system are shown in Fig. 2 (for the same conditions of Fig. 1). The corresponding results for the systems UV/chlorine/NB and UV/chlorine/Cl⁻ are shown in Figs. S3 and S4 of the SM.

Fig. 2 shows that the depletion of HOCl and RG12 results in the creation of significant amounts of Cl⁻ and ClO₃⁻ (Fig. 2(a)), a transitory formation of reactive species (Fig. 2(b)) and an elevated level of RG12 breakdown by-products (Fig. 2(c)). The amount of Cl⁻ produced is almost three times that of ClO₃⁻. After 300 s, the Cl⁻ ions reach a concentration of $2.58 \times 10^{-4} \text{ M}$ against a concentration of $8.76 \times 10^{-5} \text{ M}$ for ClO₃⁻ (Fig. 2(a)). In contrast, other species such as H₂O₂, Cl₂, and Cl₂O₂ are produced in very low concentrations of 2.83×10^{-12} , 1.66×10^{-14} and $1.48 \times 10^{-11} \text{ M}$, respectively. On the other hand, higher amounts of ClO₂⁻ ions are obtained, giving a concentration of $2.04 \times 10^{-8} \text{ M}$ at 300 s (Fig. 2(a)). Fig. 2(b) shows that ClO[•], Cl₂^{-•}, [•]OH, and Cl[•] are among the main radicals created during the photolysis of chlorine. Several other reactive species (O₂^{-•}, O^{-•}, HO₂[•], HOCl[•]) were created at inappreciable quantities against the other radicals (even in the presence of NB or Cl⁻, as in Figs. S3(b) and S4(b)). We can notice from Fig. 2(b) that at the steady-state, the [•]OH and Cl[•] radicals reach concentrations of

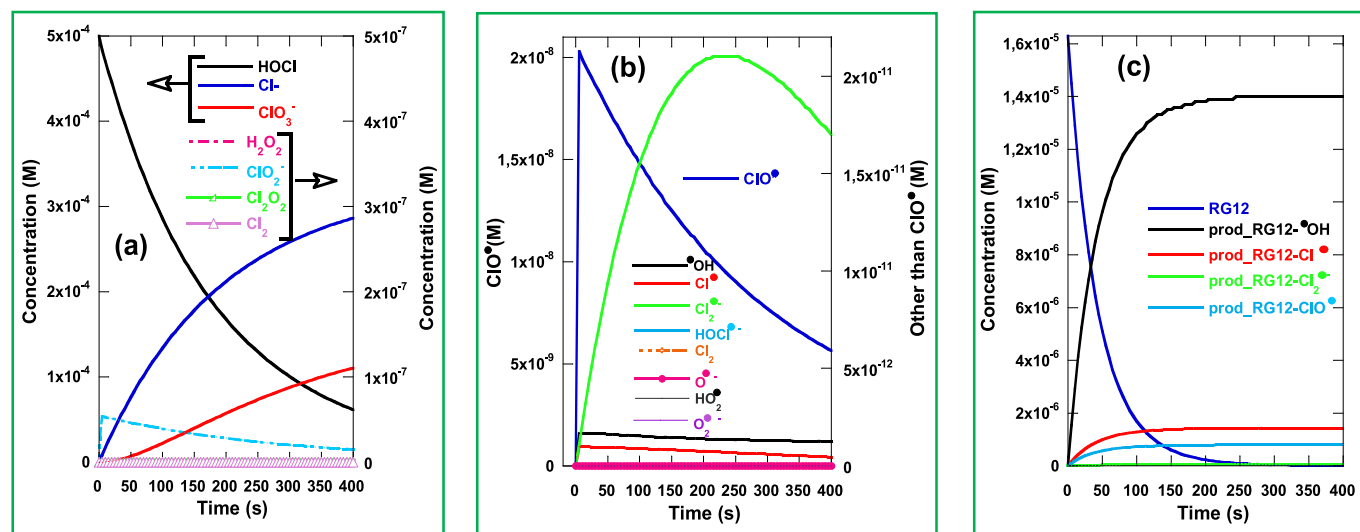


Fig. 2. Concentration profiles of the different created species during the aqueous oxidation of RG12 by UV/chlorine system (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $\text{pH}_i 5$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

1.66×10^{-12} and $9.86 \times 10^{-13} \text{ M}$ ($[\text{OH}]_{\text{ss}}/[\text{Cl}^-]_{\text{ss}} = 1.7$), whereas the huge level of $[\text{ClO}^\bullet]_{\text{ss}} = 2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ (i.e., resulting in $[\text{ClO}^\bullet]_{\text{ss}}/[\text{Cl}^-]_{\text{ss}} = 2.06 \times 10^4$ and $[\text{ClO}^\bullet]_{\text{ss}}/[\text{OH}]_{\text{ss}} = 1.21 \times 10^4$) is ascribed to the rapid reaction of the primary created radicals (OH^\bullet and Cl^\bullet) with chlorine (which is in excess at the initial stage of reaction) through Reactions (5), (6), (10) and (11) of Table 1. However, the concentration of Cl_2^- continues to increase with time up to 230 s ($[\text{Cl}_2^-] = 2.1 \times 10^{-11} \text{ M}$) and decreased after that. The Cl_2^- profile is ascribed to the reaction of Cl^\bullet with Cl^- (Eq. (9), $k = 8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Because Cl^- is continually released (as the main product of HOCl photolysis, Fig. 2(a)), it is unlikely that the Cl_2^- would have the same transitory profile as the other radicals in the system.

In the presence of NB, the $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ decreases to $3.33 \times 10^{-14} \text{ M}$ (Fig. S3(b)), marking a reduction of 50-fold. Subsequently, $[\text{ClO}^\bullet]_{\text{ss}}$ decreased to $1.4 \times 10^{-8} \text{ M}$ (instead of $2.03 \times 10^{-8} \text{ M}$ without NB) due to the decrease of the rate of Reaction (5), i.e., $\text{OH}^\bullet + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$, due to the efficient quench of OH^\bullet by NB. In contrast, the $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ increased from $1.67 \times 10^{-12} \text{ M}$ for the UV/chlorine system to $2.13 \times 10^{-12} \text{ M}$ for the UV/chlorine/ Cl^- (1.28-fold increase); however, that of Cl^\bullet decreased from $9.86 \times 10^{-13} \text{ M}$ to $5.33 \times 10^{-13} \text{ M}$ (1.78-fold decrease) when passing from UV/chlorine to UV/chlorine/ Cl^- (Fig. 2(b) and S4(b)). This is ascribed to the rapid quench of Cl^\bullet with Cl^- (Eq. (9) of Table 1, $k = 8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), which effectively accelerates the initial yield of Cl_2^- from $1.1 \times 10^{-12} \text{ M}$ for the UV/chlorine system to $7.25 \times 10^{-10} \text{ M}$ for the UV/chlorine/ Cl^- (650-fold increase), as calculated from Fig. 2(b) and S4(b). However, ClO^\bullet seems to be unaffected by the initial presence of chloride ($[\text{ClO}^\bullet]_{\text{ss}} \sim 2 \times 10^{-12} \text{ M}$ (Fig. 2(b) and S4(b)).

From Fig. 2(c), it is noted that the concentration profiles of OH^\bullet -prod, Cl^\bullet -prod, ClO^\bullet -prod, and Cl_2^- -prod increase with time and then take a plateau. Which we interest from these profiles is the initial stage, as after a long irradiation time, by-products becoming competitors for radicals consumption (the Table 1-based reaction model did not consider this scenario). At the initial stage of reaction (for up to $t_{1/2}$ [41]), the reactions of the target dye (RG12) with radicals dominate (by-products levels is too low), thus allowing an effective evaluation of the radical contribution in the RG12 degradation using Eq. (1). This equation provided percentages of 85.6%, 8.9%, 5.4% and 0% for the contributions of OH^\bullet , Cl^\bullet , ClO^\bullet and Cl_2^- in the overall degradation rate of RG12 in the chlorine-photoassisted process. With adding NB, the OH^\bullet contribution decreased to 12% against 61.8% for Cl^\bullet and 25.9% for ClO^\bullet , as calculated from Fig. S3(c) using Eq. (1). However, for the UV/chlorine/ Cl^- system, the radical contributions are 69% for OH^\bullet , 3% for Cl^\bullet and ClO^\bullet and 25% for the Cl_2^- , as calculated from Fig. S4(c) using Eq. (1). These results

confirm the dominant implication of hydroxyl radical in the destructive action of UV/chlorine system toward RG12. Several studies [25,39,42] have reported that hydroxyl radicals are the dominant oxidants involved in the degradation of pollutants by the UV/chlorine process. Recently, Yang and al. [43] have reported that OH^\bullet dominated Benzothiazoles degradation at neutral and alkalinity conditions, while RCS played a significant role in Benzotriazoles degradation. Although all earlier experimental studies agreed with the fact that the degradation mechanism of organic pollutants happens through the free radical pathway, there is no unanimity about the main species driving the degradation route.

3.4. Analysis of the initial chlorine dosage effect

In Fig. 3, the simulated RG12-concentration profiles are compared with the experimental profiles at different initial chlorine concentrations (from 0.08 to 0.5 mM) under conditions of solution pH and temperature of 5 and 25 $^\circ\text{C}$, respectively. It can be seen that the experimental and simulation results agree with the fact that the degradation rate of RG12 goes up with increasing the initial chlorine concentration, with a fort concordance between the experimental and the modeling profiles. The same increasing degradation trend was obtained in several experimental studies for several contaminants [19,22,44]. However, optimum chlorine dosage was reported in some cases [23,25]; the case which was not reached in our study may be due to the lower upper chlorine limit used (0.5 mM). The initial removal rate of the dye increased from $0.0545 \mu\text{M s}^{-1}$ for $[\text{chlorine}]_0 = 0.08 \text{ mM}$ to 0.0858, 0.191 and $0.359 \mu\text{M s}^{-1}$ for $[\text{chlorine}]_0 = 0.2, 0.4$ and 0.5 mM , respectively. The complete elimination of RG12 was obtained for 0.5 mM of chlorine after 300 min of irradiation, against 97% for 0.6 mM, 94% for 0.4 mM, 76% for 0.2 mM and 68% for 0.08 mM (at 300 min).

In Fig. 4(a), chlorine depletion and chloride (main product) formation kinetics are shown under the best fittings conditions of Fig. 3. The rate of both substances increased with chlorine dosage increase, explaining the RG12-degradation compartment retrieved in Fig. 3. In fact, higher chlorine depletion could ensure higher yield of radicals generation (and huge rate of Cl^- release as well, Eq. (10)) as it will be demonstrated. According to Fig. 4(a), chlorine depletes with increasing initial rates of 9.10×10^{-8} , 2.85×10^{-7} , 1.13×10^{-6} and $2.62 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$, whereas those of Cl^- going as 2.46×10^{-8} , 1.65×10^{-7} , 6.80×10^{-7} and $1.61 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ as the initial chlorine dosage increased from 0.08 mM to 0.2, 0.4 and 0.5 mM, respectively. Therefore, the yield of chloride formation from chlorine depletion is about 61%.

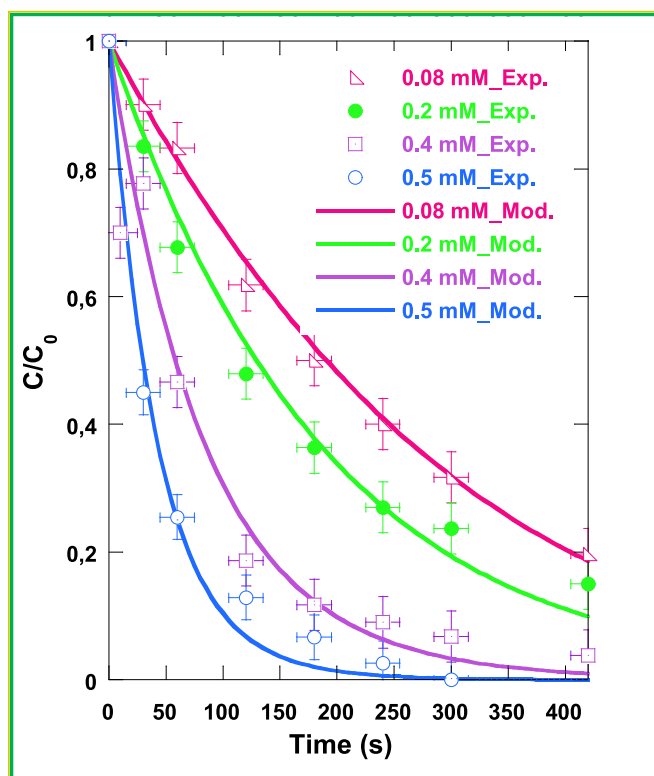


Fig. 3. Experimental and modeling effect of initial chlorine concentration on the removal kinetics of RG12 (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.08\text{--}0.5 \text{ mM}$, $\text{pH}_i = 5$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

In Fig. 4(b), the overall chlorine depletion rate constant (calculated from Fig. 4(a)) and that of the specific HOCl photolysis (k_1 , predicted) are plotted as functions of $[\text{chlorine}]_0$. The increase in k_1 value is very low for chlorine concentrations from 0.08 mM ($0.69 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) to 0.2 mM ($0.82 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). However, for higher chlorine concentrations (0.2 mM up to 0.5 mM), the value of the rate constant (k_1) increases rapidly ($1.77 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 0.4 mM and $3.54 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 0.5 mM). Furthermore, Fig. 4(b) shows also that the overall first-order rate constant (k_{overall}) for chlorine depletion is greater than the specific rate constant k_1 (the k_{overall}/k_1 ratio varied between 30 and 40 %, Fig. 4(b)-the insert). This result indicates that chlorine destruction also occurs via other pathways than Reaction (1) of Table 1. In fact, $\cdot\text{OH}$ and Cl^\cdot radicals created from Reactions (5) and (10) can degrade chlorine with higher rate constants (i.e. $k_5 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\cdot\text{OH}$ and $k_{10} = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for Cl^\cdot , Table 1).

Fig. 5(a)–(d) show the simulated time evolution of $\cdot\text{OH}$ and chlorine radicals concentrations for the same condition of Fig. 3. The concentration of both $\cdot\text{OH}$ and chlorine radicals increased with increasing initial chlorine concentration. At 5 s, the $\cdot\text{OH}$ radicals reached maximum concentrations (steady) of 1.67×10^{-12} , 8.48×10^{-13} , 3.78×10^{-13} and $2.47 \times 10^{-13} \text{ M}$ for, respectively, 0.5, 0.4, 0.2 and 0.08 mM of chlorine (Fig. 5(a)). For the same order of chlorine concentrations, Cl^\cdot radicals reach the values of 9.86×10^{-13} , 4.89×10^{-13} , 1.98×10^{-13} and $1.13 \times 10^{-13} \text{ M}$ (Fig. 5(b)). However, the ClO^\cdot radicals reached higher concentrations than those of $\cdot\text{OH}$ and Cl^\cdot radicals with values of 2.03×10^{-8} , 1.3×10^{-8} , 5.69×10^{-9} and $2.92 \times 10^{-9} \text{ M}$ for, respectively, 0.5, 0.4, 0.2 and 0.08 mM of chlorine (Fig. 5(d)). On the other hand, it can be observed that the evolution of $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ radicals concentration is relatively different; it follows a progressive augmentation and sometimes (e.g. the case of 500 mM of chlorine) attained an optimum at 250 s (Fig. 5(c)). Nevertheless, the maximum concentration of all radicals is reached for a concentration of 0.5 mM chlorine.

Meanwhile, the concentration of the reaction products $\text{Prod}\cdot\text{OH}$,

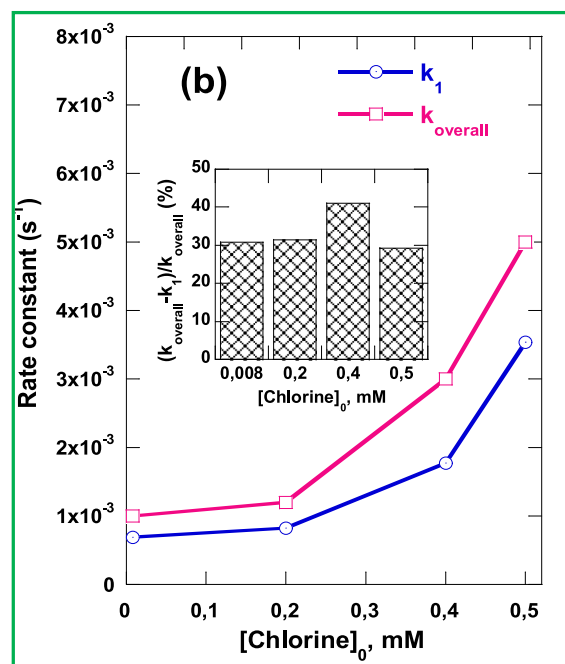
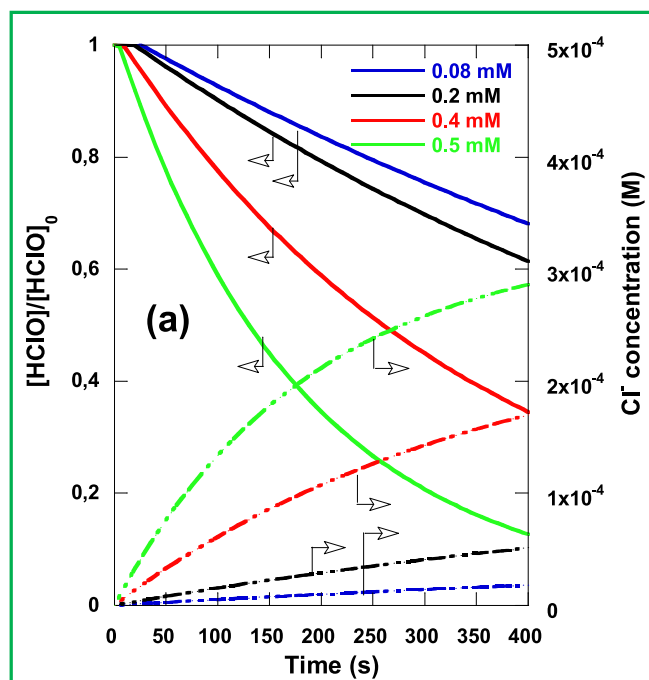


Fig. 4. (a) Predicted kinetics of chlorine depletion and Cl^\cdot generation for various $[\text{chlorine}]_0$, and (b) overall rate constant for chlorine decay upon UV/chlorine system and that resulted from Eq. (1) of Table 1 (k_1), for different $[\text{chlorine}]_0$ (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.08\text{--}0.5 \text{ mM}$, $\text{pH}_i = 5$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

$\text{Prod}\cdot\text{Cl}^\cdot$, $\text{Prod}\cdot\text{ClO}^\cdot$ and $\text{Prod}\cdot\text{Cl}_2^{\cdot-}$ continuously increased with time and proportionally with the rise of chlorine concentration $[\text{chlorine}]_0$ (Fig. S5 of the SM). The formation rate of $\text{Prod}\cdot\text{OH}$ is superior to that of other products. This is owing to the fact that the rate constant of RG12's reaction with $\cdot\text{OH}$ ($k_{63\#} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is greater than that of the reaction of RG12 with other radicals, i.e., Cl^\cdot ($k_{64} = 2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ($k_{65} = 1.26 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and ClO^\cdot ($k_{66} = 6.12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), as shown in Table 1. Based on these last findings (Fig. S5 of the SM), the contribution of each of the radicals in the overall degradation rate of the dye can be calculated using Eq. (1) (Fig. 6). As shown in Fig. 6, the

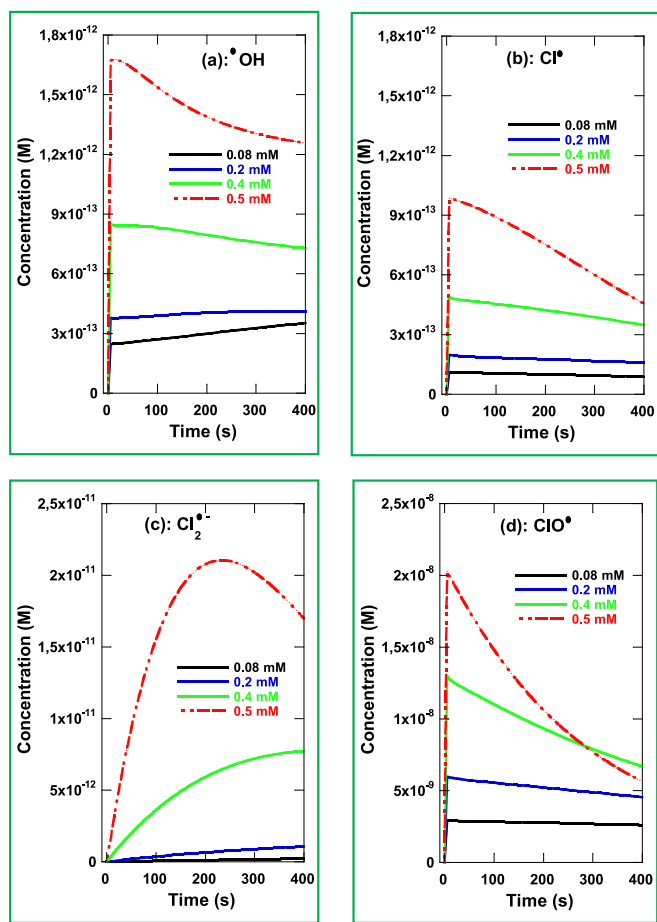


Fig. 5. Concentration profiles of $\cdot\text{OH}$ and chlorine radicals for various initial chlorine concentrations (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.08\text{--}0.5 \text{ mM}$, $\text{pH}_i = 5$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

contribution of $\cdot\text{OH}$ radicals is huge ($\sim 85\text{--}88\%$) and independent of chlorine concentration, whereas Cl^\cdot and ClO^\cdot marked low contributions of 7–9% for Cl^\cdot and 5–7% for ClO^\cdot . However, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ has shown a null contribution.

As a conclusion of this section, the increase of chlorine dosage increases its activation via direct photolysis and oxidation with radicals (Fig. 4(a)), which increases the concentrations of reactive radicals (Fig. 5(a)–(d)), thereby enhancing the degradation of the pollutant substrate (RG12) in the solution (Fig. 3). Therefore, the numerical analysis has provided an excellent quantitative and qualitative comprehension of the chlorine dosage effect on the micro-mechanisms responsible for the destruction of micropollutants by the photo-activated chlorine, with specifying the contribution of all reactive species created in the process (Fig. 6).

3.5. Analysis of the solution pH effect

The experimental and modeling effect of the initial pH of the solution (pH 3–11) on the degradation kinetics of RG12 is depicted in Fig. 7 for $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$ and $[\text{chlorine}]_0 = 0.5 \text{ mM}$. First, the model captured well the degradation datasets of the different investigated pH. The optimized values of k_1 and k_2 , i.e., Reactions (1) and (2) of Table 1, providing this good concordance between the experimental and the simulated degradation data-curves are: $k_1 = 3.14 \times 10^{-3}$, 3.53×10^{-3} , 1.52×10^{-3} , 8.16×10^{-3} and $9.32 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, and $k_2 = 10.1 \times 10^{-3}$, 8.60×10^{-3} , 11.68×10^{-3} , 4.68×10^{-3} and $2.42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for, respectively, pH 3, 5, 7, 9 and 11.

The degradation rate of the pollutant was inversely proportional to

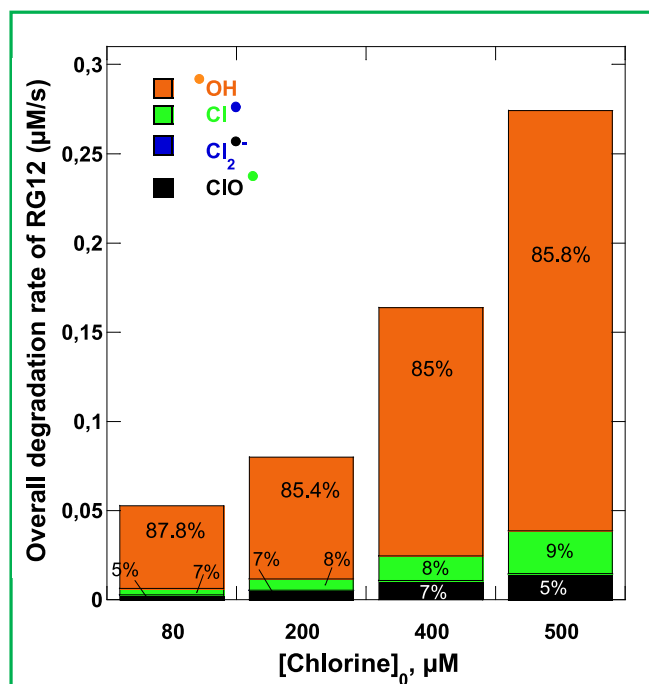


Fig. 6. Effect of initial chlorine dosage on the contribution of $\cdot\text{OH}$ and chlorine radicals in the overall degradation rate of RG12 (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.08\text{--}0.5 \text{ mM}$, $\text{pH}_i = 5$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). r_0 (the y-axis) represents the initial degradation rate of the dye.

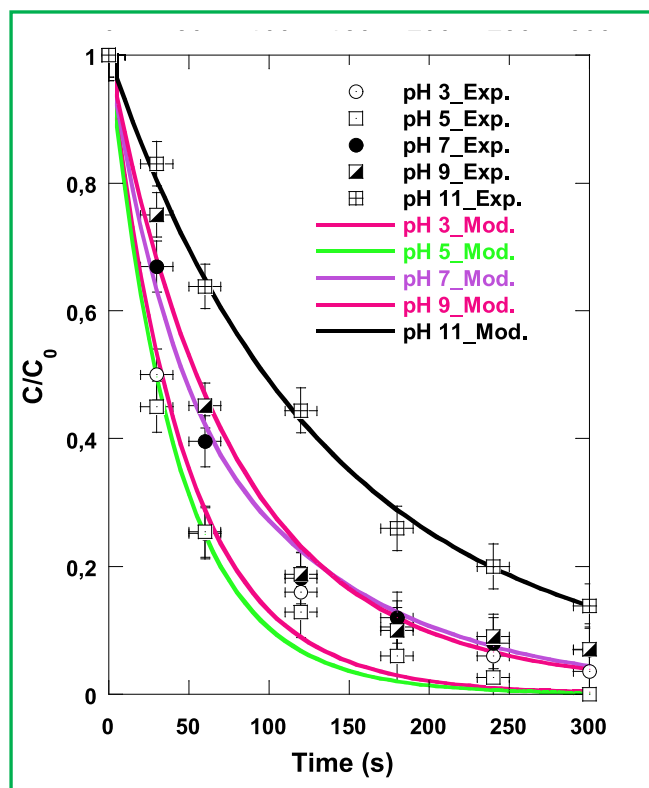


Fig. 7. Experimental and modeling effect of initial solution pH on the removal kinetics of RG12 (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $\text{pH}_i = 3\text{--}11$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

the pH variation in the range of pH 5–11; however, pH 3 seems to be relatively lower efficient than pH 5 in term of degradation rate particularly at advanced stages of reaction. As a result, the degradation of RG12 with the UV/Chlorine process is more efficient in mildly acidic conditions (pH ~ 5). After 2 min, removal of 84%, 87.12%, 81.85%, 81.26% and 55.61% were achieved for solution pH of 3, 5, 7, 9 and 11, respectively. The passage from HOCl to OCl⁻ with pH change between 3 and 11 may be the key reason controlling the influence of pH (see Fig. S1 of the SM). Between pH 3 and 6, the HClO form is dominant while hypochlorite (OCl⁻) overweighed for pH superior to 8.5. At pH 7, chlorine is a mixture of both forms (77%/23% for the HOCl/ OCl⁻ mixture).

The above degradation findings were supported by the radicals concentration profiles (Fig. 8(a)–(d)) simulated under the best data fitting of Fig. 7. It is found that the concentration of [•]OH, Cl[•] and Cl₂^{•-} goes down with the increase of solution pH, with maximum values for a pH of 5 (Fig. 8(a)–(d)). Different behavior is observed for ClO[•] radicals where a maximal concentration is obtained for pH 9 (Fig. 8(d)). At 5 s of reaction, the [•]OH-steady concentration is 1.5×10^{-12} , 1.67×10^{-12} , 1.08×10^{-12} , 8.68×10^{-13} and 5.09×10^{-13} M for pH 3, 5, 7, 9 and 11, respectively (Fig. 8(a)). For Cl[•] radicals at 5 s, relatively lower molar concentrations are obtained: 8.8×10^{-13} , 9.86×10^{-13} , 7.50×10^{-13} , 4.71×10^{-13} and 5.35×10^{-14} M for solution pH of 3, 5, 7, 9 and 11, respectively (Fig. 8(b)). In contrast, higher concentrations are recorded for ClO[•] radicals for the same range of solution pH: 1.78×10^{-8} , 1.87×10^{-8} , 1.76×10^{-8} , 2.23×10^{-8} and 1.70×10^{-8} M (Fig. 8(d)). Therefore, it is expected that the production of [•]OH and Cl[•] radicals is promoted through the photoactivation of HOCl more than OCl⁻ at solution

pH 5. Moreover, according to the rate constants of Reactions 5 ($k_5 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 6 ($k_6 = 8.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 10 ($k_{10} = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and 11 ($k_{11} = 8.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in Table 1, it is clearly observed that the deactivation (consumption) of [•]OH and Cl[•] radicals is highly accelerated in the presence of OCl⁻ compared to HOCl species [23]. Consequently, the increase of solution pH increases the consumption of hydroxyl and chlorine radicals, which is reflected by the decrease in RG12 degradation (Fig. 7). As a result, the degradation of RG12 with the UV/Chlorine process is more efficient in mildly acidic conditions (pH ~ 5). The same tendency has been reported previously by several authors for different pollutants [19,25,31,45,46]. In addition, Feng et al. [47] and Jin et al. [47] have reported that in an acidic environment where HOCl is dominant in the speciation of free chlorine, higher yields [•]OH radicals are generated through the UV/chlorine oxidation process.

In Fig. S6(a)–(d) of the SM, the predicted concentration profiles of organic products (obtained from the direct reactions of [•]OH and chlorine radicals with RG12) are plotted for various initial solution pH (3, 5, 7, 9 and 11) for the same conditions in Fig. 8. It can be observed that the production rate of Prod-[•]OH, Prod-Cl[•] and Prod-Cl₂^{•-} decreased with the increase of solution pH, with maximum values at pH 5. However, a different trend was observed for the evolution of Prod-ClO[•] (Fig. S6(d)), where the production rate is proportional to the pH value. It can be noted that at the beginning of the process, the concentrations (Prod-[•]OH, Prod-Cl[•] and Prod-Cl₂^{•-} and Prod-ClO[•]) increase very quickly, then, constant values are reached. It is also observed that the production rate of Prod-[•]OH is relatively higher than that of Prod-Cl[•] with concentrations of the order of 10^{-5} and 10^{-6} M, respectively. This is owing to the fact that the rate constant of the reaction of RG12 with [•]OH ($k_{65} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is higher than that of the reaction of RG12 with Cl[•] ($k_{66} = 2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In addition, the concentration of [•]OH is higher than that of Cl[•], which could give a higher production rate of Prod-[•]OH compared to Prod-Cl[•].

The calculated (using Eq. (1)) contribution of the different radicals ([•]OH, Cl[•], Cl₂^{•-} and ClO[•]) in the overall degradation rate of RG12 as a function of the solution pH (from 3 to 11) is shown in Fig. 9. It can be noted that the contribution of [•]OH radicals is predominant with an average value of 83.5% with a maximum value of 85.8% at pH ~ 5,

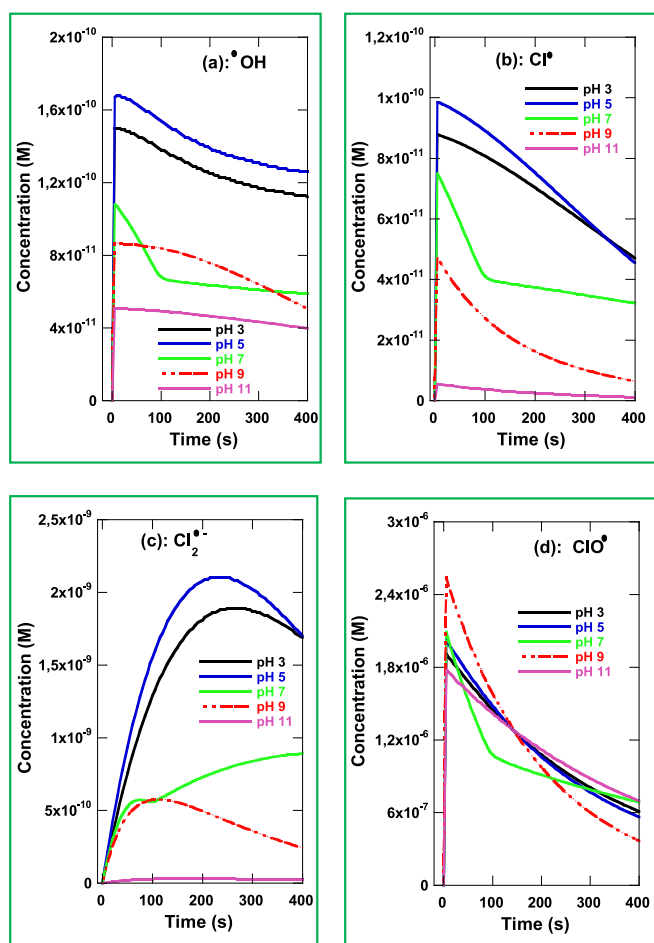


Fig. 8. Concentration profiles of [•]OH and chlorine radicals for various initial solution pH (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, pH_i 3–11, Temp. = 25 °C).

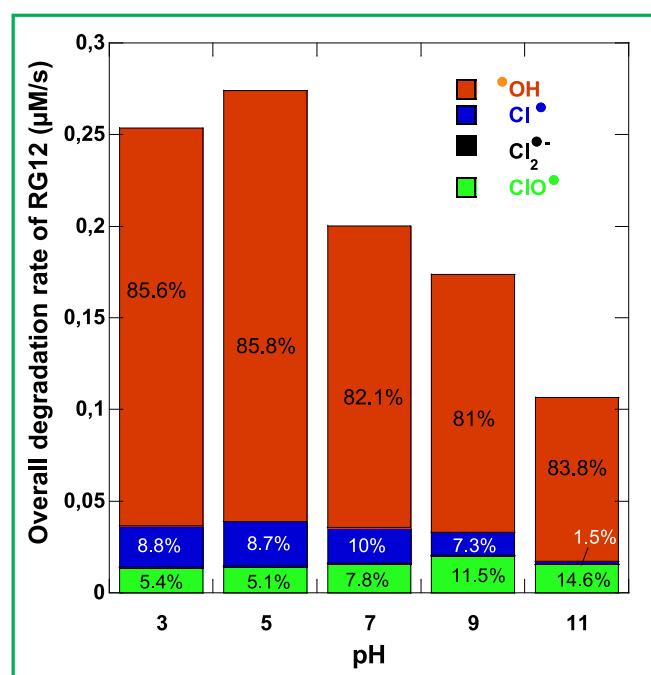


Fig. 9. Effect of initial solution pH on the contribution of [•]OH and chlorine radicals in the overall degradation rate of RG12 (conditions: $C_0 = 16.3 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.08\text{--}0.5 \text{ mM}$, pH_i 5, Temp. = 25 °C).

whereas a low contribution is observed for Cl^\cdot and ClO^\cdot radicals against negligible participation for the case of Cl_2^\cdot radicals. A similar tendency is obtained by Fang et al. [39], where it has been found that the degradation of some selected taste and odor compounds is mainly due to the contribution of $\cdot\text{OH}$ radicals with a relatively lower participation of the reactive chlorine species (Cl^\cdot , Cl_2^\cdot and ClO^\cdot) in pH range from 6 to 8. However, the contribution of Cl^\cdot was 7–9% for pH 3–9 and only 1.5% at pH 11 (Fig. 9). Accordingly, the ClO^\cdot contribution increased as the pH increased as 5.4% at pH 3, 7.8% at pH 7, 11.5% at pH 9 and 16.6% at pH 11. Therefore, the ClO^\cdot can play an appreciable role in basic conditions instead of acidic ones.

Finally, in Fig. 10(a) and (b), the rate constants of chlorine disappearance (a) and the steady-molar concentration of hydroxyl radicals (b) are shown as functions of solution pH (for irradiation at 254 nm), from different works (including our results). The experimental data reported in these figures are those of Bulman et al. [5], and all other data were predicted theoretically. As it is shown in Fig. 10(b), a little agreement is observed between our results and those of Bulman et al. [5], Chuang et al. [15], Guo et al. [17], Li et al. [48], and Sun et al. [10] for the rate constants of chlorine decay (overall rate). However, a satisfying agreement is observed between the experimental results of Chuang et al. [15] and those of our work (Fig. 10(a)), especially in the pH range from 7 to 10. On the other hand, in Fig. 10(b), an inversely proportional variation is observed between the $\cdot\text{OH}$ -steady concentration and the solution pH, where according to Chuang's group [15], an intense decrease in hydroxyl radicals concentration is observed proportionally with the increase of solution pH up to 10. Furthermore, Fig. 10(b) shows that in the pH range from 5 to 8, a good agreement is obtained between the experimental work of Guo et al. [17] and our theoretical and experimental findings for the variation of hydroxyl radicals concentration. Above this pH value (from 8 to 10), all the obtained results (for $[\cdot\text{OH}]$) in Fig. 10(b) are in good accordance.

It should be noted that due to the different operating conditions (nature of pollutant, chlorine concentration, water matrices...) and theoretical predicting models [Fig. 10(a)], the observed discrepancies are logical and satisfying because as it can be seen in Fig. 10(a), our findings are in very good concordance especially with those of Bulman et al. (pH 8–9), Chuang et al. and Guo et al. (pH 5–7). However, a little agreement is retrieved between our results and those obtained by Li et al. and Sun et al.; whereas, even in this case, our results are very acceptable. In another hand, referencing all the theoretical results to the experimental findings of Bulman et al. (red circles) in Fig. 10(a), it can clearly

deduced that our modeling results are very acceptable. For example, at pH 9, our rate constant ($7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) is 1.75-times greater than that obtained experimentally by Bulman et al. ($4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$); however, that obtained by Li et al. ($12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) is 3-folds greater than Bulman's rate constant. In addition, it should be indicated that the same variation tendency is observed in our results as well as in Bulman's findings (increase in pH 6–9 and then goes down for pH 9–10).

4. Conclusion

Modeling the oxidation kinetics of RG12 dye in UV/chlorine AOP allowed a better understanding of the contribution of the different reactive species ($\cdot\text{OH}$ and chlorine radicals) in the overall degradation process, in addition to the determination of several key reaction rate constants like those of direct chlorine photolysis and RG12 oxidation with free radicals. Accordingly, the kinetics modeling clarified quantitatively the link between the operating conditions (*i.e.*, pH and chlorine dosage), the free radical concentrations and the measured degradation kinetics. Thanks to the validated kinetics model, the second order-rate constants of RG12 reaction with $\cdot\text{OH}$, Cl^\cdot , Cl_2^\cdot and ClO^\cdot were 1.2×10^{10} , 2.1×10^9 , 1.26×10^7 and $6.12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. Moreover, the specific reaction rate constants of HOCl and OCl^\cdot photolysis ($k_{1\#}$ and $k_{2\#}$) were determined for different pH and diverse chlorine dosages. Their values are in the range $(0.81\text{--}6.9) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for $k_{1\#}$, and $(0.867\text{--}8.29) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for $k_{2\#}$. It was also found that among the various formed reactive species, $\cdot\text{OH}$ played an important role in the RG12 degradation, with a contribution of $\sim 85\%$, under various conditions of pH (3–11), initial chlorine concentration (0.08–0.6 mM) and for an initial dye concentration of 16.32 μM . The contribution of Cl^\cdot , Cl_2^\cdot and ClO^\cdot is marginal compared to $\cdot\text{OH}$. This theoretical evidence has been confirmed experimentally using nitrobenzene as a specific and selective scavenger for $\cdot\text{OH}$ radical. Accordingly, the numerical model was able to predict the intensifying effect of chloride ions (Cl^-) in the UV/chlorine process and confirmed the conversion of the main radicals responsible for RG12 degradation, from $\cdot\text{OH}$ predominately (85%) without Cl^- to $\cdot\text{OH}$ (69%) and Cl_2^\cdot (24%) in the presence of 10 mM of Cl^- .

In conclusion, even though it was validated using only the RG12 degradation profile, the model is very accurate because it is framed by various severe conditions that can be summarized in the following points:

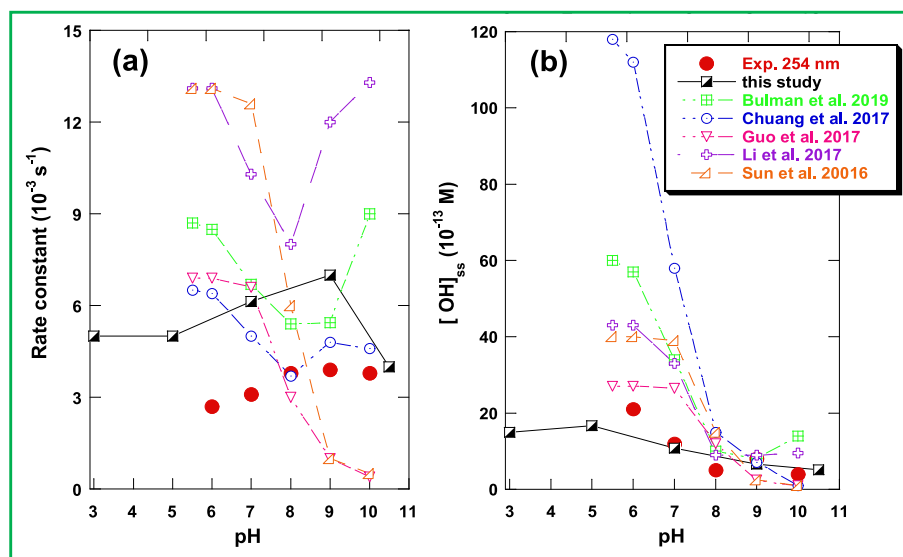


Fig. 10. Overall rate constants of chlorine disappearance (a) and hydroxyl radical concentration (steady) vs pH for various works. The experimental data are those of Bulman et al. [5], and all other data were predicted theoretically by Bulman et al. [5], Chuang et al. [15], Guo et al. [17], Li et al. [48].and Sun et al. [10].

- All predicted rate constants (i.e., of chlorine photolysis or RG12 reaction with free radicals) should be supported by literature data,
- The predicted rate constants excellently fit the RG12 degradation (improvement) in the presence of chloride ions (Fig. 1),
- The predicted rate constants excellently fit the RG12 degradation (inhibition) in the presence of nitrobenzene (Fig. 1),

Nevertheless, using additional experimental data (for example, concentration profiles of chlorine and RG12-degradation intermediates) to estimate the unknown rate constant can strengthen the quality of our constructed model and make it more reliable. Despite this, the current model has consistently shown good RG12 degradation profile trends across a range of experimental conditions. Additionally, it was able to explain the influence of pH and chlorine concentration based on how they affected the radicals concentration.

Funding

This study was funded by The Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (project No. A16N01UN250320220002) and the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (GD-SRTD).

CRedit authorship contribution statement

Mohamed Larbi Djaballah: Investigation, Visualization, Validation, Software, Data curation, Conceptualization. **Aouatf Belghit:** Data curation, Investigation, Methodology. **Aissa Dehane:** Writing – review & editing, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Slimane Merouani:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation, Supervision, Project administration, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Oualid Hamdaoui:** Formal analysis, Project administration, Supervision, Visualization. **Muthapandian Ashokkumar:** Visualization, Investigation, Formal analysis, Data curation.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This study was supported by The Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (project No. A16N01UN250320220002) and the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (GD-SRTD).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114557>.

References

- [1] J.R. Masoner, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, I.M. Cozzarelli, J.L. Gray, Landfill leachate as a mirror of today's disposable society: Pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in final leachate from landfills in the conterminous United States, *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 906–918, <https://doi.org/10.1002/etc.3219>.
- [2] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.* 90 (2018) 398–428, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>.
- [3] D.J. Fairbairn, W.A. Arnold, B.L. Barber, E.F. Kaufenberg, W.C. Koskinen, P. J. Novak, P.J. Rice, D.L. Swackhamer, Contaminants of Emerging Concern: Mass Balance and Comparison of Wastewater Effluent and Upstream Sources in a Mixed-Use Watershed, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 36–45, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03109>.
- [4] S. Merouani, O. Hamdaoui, Sonochemical treatment of textile wastewater, in: M.P. Inamuddin, A. Asiri (Eds.), *Water Pollut. Remediat. Photocatal.*, Springer-Nature Switzerland, 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54723-3_5.
- [5] D.M. Bulman, S.P. Mezyk, C.K. Remual, The Impact of pH and Irradiation Wavelength on the Production of Reactive Oxidants during Chlorine Photolysis, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 4450–4459, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07225>.
- [6] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, A.B.R.P. Neta, R.E. Huie, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 1027–1284, [https://doi.org/0047-2689/88/031027-258/\\$21.00](https://doi.org/0047-2689/88/031027-258/$21.00).
- [7] M.I. Stefan, Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications, IWA Publishing, London, UK, 2017.
- [8] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 608–633, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- [9] M. Antonopoulou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media, *Water Res.* 53 (2014) 215–234, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.028>.
- [10] P. Sun, W.-N.-N. Lee, R. Zhang, C.-H.-H. Huang, Degradation of DEET and caffeine under UV/Chlorine and simulated sunlight/Chlorine conditions, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 13265–13273, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02287>.
- [11] J. De Laat, M. Stefan, UV/chlorine process, in: M.I. Stefan (Ed.), *Adv. Oxid. Process. Water Treat. Fundam. Appl.*, IWA Publishing, London, UK, 2017: pp. 383–428.
- [12] R. Yin, Z. Zhong, L. Ling, C. Shang, The fate of dichloroacetonitrile in UV/Cl₂ and UV/H₂O₂ processes: Implications on potable water reuse, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018) 1295–1302, <https://doi.org/10.1039/c8ew00195b>.
- [13] C.K. Remual, 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>.
- [14] H. Dong, Z. Qiang, J. Hu, J. Qu, Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes, *Water Res.* 121 (2017) 178–185, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.030>.
- [15] Y.-H.-H. Chuang, S. Chen, C.J. Chinn, W.A. Mitch, Comparing the UV/monochloramine and UV/Free Chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/Hydrogen Peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 13859–13868, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03570>.
- [16] M.J. Watts, K.G. Linden, Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water, *Water Res.* 41 (2007) 2871–2878, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.032>.
- [17] K. Guo, Z. Wu, C. Shang, B. Yao, S. Hou, X. Yang, W. Song, J. Fang, Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 10431–10439, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>.
- [18] Z. Wu, K. Guo, J. Fang, X.X. Yang, H. Xiao, S. Hou, X. Kong, C. Shang, X.X. Yang, F. Meng, L. Chen, Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process, *Water Res.* 126 (2017) 351–360, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.028>.
- [19] Z. Guo, Y. Lin, B. Xu, H. Huang, T. Zhang, F. Tian, N. Gao, Degradation of chlortoluron during UV irradiation and UV / chlorine processes and formation of disinfection by-products in sequential chlorination, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 412–419, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.074>.
- [20] W. Wang, X. Zhang, Q. Wu, Y. Du, H. Hu, Degradation of natural organic matter by UV / chlorine oxidation: Molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity, *Water Res.* 124 (2017) 251–258, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.029>.
- [21] A.-Q. Wang, Y.-L. Lin, B. Xu, C.-Y. Hu, S.-J. Xia, T.-Y. Zhang, W.-H. Chu, N.-Y. Gao, Kinetics and modeling of iodoform degradation during UV / chlorine advanced oxidation process, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 312–319.
- [22] W.L. Wang, Q.Y. Wu, N. Huang, T. Wang, H.Y. Hu, Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species, *Water Res.* 98 (2016) 190–198, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>.
- [23] J. Fang, Y. Fu, C. Shang, The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1859–1868, <https://doi.org/10.1021/es4036094>.
- [24] X. Kong, Z. Wu, Z. Ren, K. Guo, S. Hou, Z. Hua, X. Li, J. Fang, 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, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>.
- [25] Y. Xiang, J. Fang, C. Shang, Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 90 (2016) 301–308, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.069>.
- [26] K. Guo, Z. Wu, J. Fang, UV-based advanced oxidation process for the treatment of pharmaceuticals and personal care products, in: Arturo J. Hernández-Maldonado,

- Lee Blaney (Eds.), Contam. Emerg. Concern Water Wastewater, Elsevier Inc., 2020: pp. 367–408. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00010-9>.
- [27] W.L. Wang, Q.Y. Wu, Z.M. Li, Y. Lu, Y. Du, T. Wang, N. Huang, H.Y. Hu, Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: Carbamazepine degradation and toxicity changes, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 148–156, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.097>.
- [28] J. Deng, G. Wu, S. Yuan, X. Zhan, W. Wang, Z.H. Hu, Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 371 (2019) 151–158, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.043>.
- [29] M. Pan, Z. Wu, C. Tang, K. Guo, Y. Cao, J. Fang, Comparative study of naproxen degradation by the UV/chlorine and the UV/H₂O₂ advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018) 1219–1230, <https://doi.org/10.1039/c8ew00105g>.
- [30] 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>.
- [31] L. Qin, Y.L. Lin, B. Xu, C.Y. Hu, F.X. Tian, T.Y. Zhang, W.Q. Zhu, H. Huang, N. Y. Gao, Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes, *Water Res.* 65 (2014) 271–281, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.041>.
- [32] K. Guo, Z. Wu, C. Chen, J. Fang, UV/Chlorine Process: An Efficient Advanced Oxidation Process with Multiple Radicals and Functions in Water Treatment, *Acc. Chem. Res.* 55 (2022) 286–297, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00269>.
- [33] F.Z. Meghlaoui, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, M. Ashokkumar, Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl₂)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019), 115685, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [34] R. Yuan, S.N. Ramjaun, Z. Wang, J. Liu, Concentration profiles of chlorine radicals and their significances in •OH-induced dye degradation: Kinetic modeling and reaction pathways, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 38–45, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.127>.
- [35] R. Yuan, Z. Wang, Y. Hu, B. Wang, S. Gao, Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification, *Chemosphere* 109 (2014) 106–112, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.007>.
- [36] L.H. Chia, X. Tang, L.K. Weavers, Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6875–6880, <https://doi.org/10.1021/es049155n>.
- [37] S. Padmaja, S.A. Madison, Hydroxyl radical-induced oxidation of azo dyes: a pulse radiolysis study, *J. Phys. Org. Chem.* 226 (1999) 221–226.
- [38] 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 (•OH/O⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 515–886, [https://doi.org/0047-2689/88/020513-374\\$20.00](https://doi.org/0047-2689/88/020513-374$20.00).
- [39] J. Fang, J. Liu, C. Shang, C. Fan, Degradation investigation of selected taste and odor compounds by a UV/chlorine advanced oxidation process, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 15 (2018) 284, <https://doi.org/10.3390/ijerph15020284>.
- [40] 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 C, Radiat. Phys. Chem.* 32 (1988) 85–88, [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(88\)90018-5](https://doi.org/10.1016/1359-0197(88)90018-5).
- [41] M.L. Djaballah, S. Merouani, H. Bendjama, O. Hamdaoui, Development of a free radical-based kinetics model for the oxidative degradation of chlorazol black in aqueous solution using periodate photoactivated process, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 408 (2020), 113102.
- [42] J. Sun, D. Kong, E. Aghdam, J. Fang, Q. Wu, J. Liu, Y. Du, X. Yang, C. Shang, The influence of the UV/chlorine advanced oxidation of natural organic matter for micropollutant degradation on the formation of DBPs and toxicity during post-chlorination, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 870–879, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.096>.
- [43] T. Yang, J. Mai, S. Wu, C. Liu, L. Tang, Z. Mo, M. Zhang, L. Guo, M. Liu, J. Ma, UV/chlorine process for degradation of benzothiazole and benzotriazole in water: Efficiency, mechanism and toxicity evaluation, *Sci. Total Environ.* 760 (2021), 144304, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144304>.
- [44] M.J. Watts, E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden, Comparative OH radical oxidation using UV-Cl₂ and UV-H₂O₂ processes, *J. Water Supply Res. Technol.* - AQUA. 56 (2007) 469–477, <https://doi.org/10.2166/aqua.2007.028>.
- [45] P.T. Biyela, R. Hodon, A. Brown, A. Alum, M. Abbaszadegan, B.E. Rittmann, Low-pressure UV/Cl₂ for advanced oxidation of taste and odor, *J. Am. Water Works Assoc.* 104 (2012) 49–50, <https://doi.org/10.5942/jawwa.2012.104.0006>.
- [46] S.-W. Nam, Y. Yoon, D.-J. Choi, K.-D. Zoh, Degradation characteristics of metoprolol during UV/chlorination reaction and a factorial design optimization, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 453–463, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.052>.
- [47] Y. Feng, D.W. Smith, J.R. Bolton, Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light, *J. Environ. Eng. Sci.* 6 (2007) 277–284, <https://doi.org/10.1139/s06-052>.
- [48] W. Li, T. Jain, K. Ishida, H. Liu, A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 3 (2017) 128–138, <https://doi.org/10.1039/c6ew00242k>.
- [49] S. Zhou, W. Zhang, J. Sun, S. Zhu, K. Li, X. Meng, J. Luo, Z. Shi, D. Zhou, J. C. Crittenden, Oxidation mechanisms of the UV/Free chlorine process: Kinetic modeling and quantitative structure activity relationships, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 4335–4345, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06896>.
- [50] B.M. Matthew, C. Anastasio, A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Part 2 - Chloride solutions and mixed bromide/chloride solutions, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 2439–2451, <https://doi.org/10.5194/acp-6-2439-2006>.
- [51] G.G. Jayson, B.J. Parsons, A.J. Swallow, 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, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 69 (0) (1973) 1597.
- [52] X.-Y. Yu, J.R. Barker, Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism, *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 1313–1324, <https://doi.org/10.1021/jp0266648>.
- [53] U.K. Klaning, T. Wolff, Laser flash photolysis of HClO, ClO, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl⁻ and Br⁻ atoms, *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* 89 (1985) 243–245, <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890309>.
- [54] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO₂/O₂-radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 14 (4) (1985) 1041–1100.
- [55] A.E. Grigor'ev, I.E. Makarov, A.K. Pikaev, Formation of Cl₂⁻ in the bulk of solution during radiolysis of concentrated aqueous solutions of chlorides, *Khimiya Vysok Ehnergij* 21 (1987) 123–126.
- [56] K. Hasegawa, P. Neta, Rate constants and mechanisms of reaction of chloride (Cl₂) radicals, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 854–857, <https://doi.org/10.1021/j100497a003>.
- [57] A.V. Gogolev, I.E. Makarov, A.K. Pikaev, Pulse radiolysis of strong hydrochloric acid, *Khimiya Vysok. Ehnergij.* 18 (1984) 496–501.
- [58] T.P. Zhestkova, A.K. Pikaev, Destruction rate of Cl₂⁻ anion-radicals during pulse radiolysis of concentrated aqueous lithium chloride solutions, *Russ. Chem. Bull.* 23 (4) (1974) 877–878.
- [59] W.J. McElroy, A laser photolysis study of the reaction of sulfate(1-) with chloride and the subsequent decay of chlorine(1-) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2435–2441, <https://doi.org/10.1021/j100369a044>.
- [60] T.X. Wang, D.W. Margerum, Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: Temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1050–1055, <https://doi.org/10.1021/ic00084a014>.
- [61] E. Bjergbakke, S. Navaratnam, B.J. Parsons, A.J. Swallow, Reaction between hydroperoxy radicals and chlorine in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5926–5928, <https://doi.org/10.1021/ja00409a059>.
- [62] Z. Zuo, Y. Katsumura, K. Ueda, K. Ishigure, Reactions between some inorganic radicals and oxychlorides studied by pulse radiolysis and laser photolysis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1885–1891, <https://doi.org/10.1039/A700256D>.

Annexe D

Chapter

Free radicals Production and Use in UV/Chlorine Advanced Oxidation Process at Strong Basic Medium

Aouattef Belghit¹, Slimane Merouani^{1*}, Mohamed Larbi Djaballah², Aissa Dehane¹, Atef Chibani³, Oualid Hamdaoui³

¹ Laboratory of Environmental Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider Constantine 3, P.O. Box 72, 25000 Constantine, Algeria

² National polytechnic school of Constantine, P.O. Box 75, 25000 Constantine, 25000 Constantine, Algeria

³ Chemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, P.O. Box 800, 11421 Riyadh, Saudi Arabia

Content

Abstract

1. Introduction
2. Overview on AOPs and UV/chlorine process
3. Hypochlorite ions (ClO⁻) photolysis
4. Experimental and kinetic model
5. UV/chlorine process's efficiency at strong basic medium
6. Radicals' profiles and contribution
7. Impact chlorine dosage
8. Conclusion

References

Abstract

Coupling UV light with chlorine (i.e. UV/chlorine advanced oxidation process) has shown a practical means for degrading refractory organic pollutants (ROPs). This chapter reviewed the process's principles and applications in various experimental studies. Radicals' production and use in UV/chlorine process at nearly acidic, neutral and basic mediums were analyzed. After that, a case study of the application of UV/chlorine in strong basic medium is done. The degradation of Reactive Green 12 (RG12) azo dye was ensured by the combined system, while chlorine or UV alone could not reduce the initial organic load of the solution. O^{•-}, •OH and ClO[•] are the main radicals responsible for the degradation of the dye, with contributions of about 44, 40, and 16% at the optimal functioning conditions (chlorine dosages < 1.2 mM). These contributions differ significantly from those obtained at acidic and neutral pH, where •OH played a significant role (with a contribution of more than 80%). Besides, a kinetics model has developed and applied to explain the free radical oxidation mechanism. The model showed good RG12 degradation profile trends across a range of experimental conditions.

* *The corresponding author (S. Merouani)*

E-mail addresses: s.merouani@yahoo.fr

Tel./fax: +213 38876560

Keywords: Refractory organic pollutants; Advanced oxidation process; UV/chlorine process; Free radicals; Modeling

1. Introduction

Due to the presence of organic pollutants (*e.g.* pharmaceuticals, insecticides and textile dyes) in drinking water sources, water utilities are faced with a conundrum. These chemicals have far been released into the environment via industrial manufacture, municipal wastewater, agricultural runoff and other sources [1–4]. These contaminants are frequently ineffectively removed by conventional water treatment techniques [5]. By utilizing UV irradiation alone, the elimination of refractory/persistent micropollutants may not be guaranteed. However, combining UV with oxidizing agents like H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and chlorine can produce highly reactive radicals (such as $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and reactive chlorine species) that increase the efficiency of the removal of these micropollutants [6,7]. In order to effectively treat water, UV-assisted procedures like UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and UV/chlorine are considered [8]. However, while H_2O_2 and persulfate-based AOPs can only use light in the UV-C interval because to restrictions in their molar absorptivity, chlorine photolysis can be applied to solar treatment since it absorbs light at longer wavelengths [9,10]. Compared to AOPs based on hydrogen peroxide and persulfate, chlorine photolysis uses a popular disinfectant that is convenient to transport and less expensive [11]. Besides, the requisite quenching of remaining chlorine in UV/chlorine system is not relevant; the step which is vital in UV/ H_2O_2 and UV/persulfates methods [5]. Moreover, the disinfection and oxidative mechanism of UV/chlorine AOP treatment process is enhanced in the presence of chloramines, which result from the ammonia (a common contaminant in the wastewater).

Due to the pH- and wavelength-dependent photolysis of chlorine and the following pathways for oxidants production, the chemistry of chlorine photolysis is complicated [12]. The HOCl/OCl^- pK_a is 7.5 with a dominance of HOCl for pH 3-5 and OCl^- for pH > 9 (Fig. 1(a)). HOCl absorbs maximally at 220 nm whereas OCl^- is located at about 290 nm (Fig. 1(b)) Chlorine photolysis can produce a group of reactive oxidants, including $\bullet\text{OH}$ and chlorine reactive species (RCS: ClO^\bullet , Cl^\bullet and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) that are able of degrading organic water contaminants [10]. HClO photolysis forms $\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet radicals ($\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{Cl}^\bullet$) [13]. However, hypochlorite (OCl^-) photolysis is more complicated since it produces $\text{O}^{\bullet-}$ ($\text{OCl}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet$), the $\bullet\text{OH}$ conjugate base, in addition to two excited states of oxygen, $\text{O}(^1\text{D})$ and $\text{O}(^3\text{P})$ [*i.e.* $\text{OCl}^- + h\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{Cl}^-$ and $\text{OCl}^- + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{Cl}^-$]. However, the creation of $\text{O}(^1\text{D})$ and $\text{O}(^3\text{P})$ are less expected than $\text{O}^{\bullet-}$ due to the low quantum yields of OCl^- photolysis to form $\text{O}(^1\text{D})$ and $\text{O}(^3\text{P})$, *i.e.* 0.133 and 0.074, against that forming $\text{O}^{\bullet-}$ at 254 nm irradiation wavelength [5]. More reactive chlorine species (*e.g.* ClO^\bullet and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $\text{ClOH}^{\bullet-}$) can be formed during chlorine photo-activation. $\bullet\text{OH}$ and RCS are expected to be the main oxidants playing significant role in UV/chlorine

system, especially at natural water pHs (pH 6-9) [10]. These radicals react with organic compounds at rates of $\sim 10^2$ - 10^6 $M^{-1}s^{-1}$ for $Cl_2^{\bullet-}$, $\sim 10^7$ - 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ for ClO^{\bullet} and 10^8 - 10^{11} $M^{-1}s^{-1}$ for $^{\bullet}OH$ and Cl^{\bullet} [10,12].

Even though UV/chlorine process has proven its efficiency for refractory organic pollutants degradation in acidic to slightly basic mediums ($3 \leq pH \leq 10$), its efficiency at strong basic medium was rarely addressed. Given that the majority of AOPs are inefficient in strong basic media, we would like to investigate the viability of the UV/chlorine process in this study. Several industrial processes generate, in fact, strong basic wastewater which requires specific neutralization treatment before oxidation.

This chapter reviews the production and application of radicals in the UV/chlorine process in nearly acidic, neutral and basic environments. Following that, a case study of the use of UV/chlorine in a strong basic media for azo dye reactive green 12 is conducted (RG12). To assess the efficient generation and use of various reactive species in the degradation process, the experimental degradation project was completed by free radical kinetics modeling. The modeling of this pollutant's oxidation and reactions under normal water treatment conditions (pH 3-10) is accessible in [14]. The reader can refer back to the cited publication to learn more about oxidation's details because the current research will only cover the strongly basic medium (pH 13).

2. Overview on AOPs and UV/chlorine process

Advanced oxidation processes (AOPs) were initially defined by Glaze et al. [15] as processes involving the production of hydroxyl radicals ($^{\bullet}OH$) in sufficient amount to effect water purification. Hydroxyl radicals are responsible for the degradation of toxic or non- or less bio-degradable hazardous contaminants [16]. However, the term "AOPs" is now frequently used to refer to chemical oxidation processes that involve powerful oxidants in addition to $^{\bullet}OH$, such as the sulfate radical ($SO_4^{\bullet-}$), chlorine atom (Cl^{\bullet}), and others. AOPs are considered as an alternative for conventional treatment methods (physical and biological treatments) to accelerate the biodegradability of persistent organic pollutants. In literature, several advanced oxidation processes has been investigated.

Many of them utilize UV photolysis of common oxidants such hydrogen peroxide (H_2O_2), ozone (O_3), free chlorine, and persulfate (PS). $^{\bullet}OH$ can also be produced naturally from the photolysis of water using 185 nm radiation from standard low pressure mercury lamps [17]. UV/chlorine AOP has several advantages over $^{\bullet}OH$ -based AOPs. The quenching of residual H_2O_2 and persulfate (PS) after UV/ H_2O_2 and UV/PS is not required in UV/chlorine systems.

Ammonia, a frequent wastewater contaminant, causes the formation of chloramines, which also aid in the oxidative and disinfectant processes in UV/chlorine AOPs. Therefore, during UV/chlorine treatment, water may include a wide variety of oxidants. In addition, The UV/chlorine (chloramine) combination benefits from both UV disinfection and chlorination, and it may be regarded as an AOP process.

The main oxidants created in the UV/chlorine AOP system are $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$. Hydroxyl radicals are more efficient in acidic medium with a standard electrode potential of 2.73 V *vs* NHE (normal hydrogen electrode) compared to 1.90 V *vs* NHE in alkali. Chlorine radicals have a standard electrode potential of 2.20-2.60 V vs. NHE [18]. However, when free chlorine and chloride ions (Cl) are in abundance, $\text{HO}\bullet$ and $\text{Cl}\bullet$ combine to form secondary radicals of chlorine oxide radical ($\text{ClO}\bullet$), chloro-hydroxide anion radical ($\text{ClOH}\bullet$), and dichlorine radical ($\text{Cl}_2\bullet$) [19]. These species ($\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$, $\text{ClOH}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet$) are called “reactive chlorine species (RCS)”, which are responsible for contaminants degradation using UV/chlorine oxidation process. These substances ($\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$, $\text{ClOH}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet$) are selective in oxidation reactions, in contrast to the hydroxyl radical which is nonselective oxidant that reacts with organic moieties with rate constants close to diffusion-controlled rates. Recent reports suggest that O_3 is produced at various UV wavelengths during the UV/chlorine process [5], whereas, some researches have shown that the formation of O_3 requires long-wave UV radiation (320–400 nm) [20,21]. The degradation efficiency of the UV/chlorine process was much greater than that retrieved for UV and chlorination alone thanks to the production of reactive species [22].

In order to understand the degradation mechanism of different contaminants (in UV/chlorine system) as well as the improvement of the UV/chlorine performance, the reactivity of pollutants with $\bullet\text{OH}$ and RCS has been analyzed under various operating conditions such as solution pH, chlorine and pollutants concentrations, water matrix, irradiation intensity...etc. In general, compounds containing electro-donating functional groups (e.g., amine, hydroxyl, alkoxy, alkyl, and acyl groups) are favorably attacked by RCS (e.g. $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet$, and $\text{ClO}\bullet$), whereas, micropollutants with electron withdrawing groups (e.g., $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, and $-\text{COOH}$) are mainly degraded with hydroxyl radicals [23,24]. As a result, micropollutants such as caffeine, gemfibrozil, naproxen, Bisphenol A, acetic acid, benzoic acid, and phenol [23,25,26] are mainly decomposed by RCS. On the contrary, contaminants like nitrobenzene, acetone, and 1,4-dioxane [13,27,28] are eliminated through $\bullet\text{OH}$ radicals.

It is worth mentioning that the performance of UV/chlorine AOP is drastically affected by pH change via three mechanisms, namely a change in quantum yield of chlorine photolysis, equilibrium shifts of radical species, and radical scavenger effects of HOCl and ClO^- [28–30].

Therefore, as pH goes up, the yield of primary radicals $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ decreases, which is mainly due to the higher reaction rates of OCl^- with $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ in comparison with those in the presence of HOCl [30]. However, under these conditions (higher pH and scavenging of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$), more $\text{ClO}\bullet$ (mainly) and $\text{Cl}_2\bullet^-$ are produced, which enhance the removal of contaminants (e.g. caffeine, nalidixic acid) having high reactivity with secondary radicals [31]. However, at lower pH, compounds with higher reactivity with $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ are efficiently removed. In addition, the formation of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ is found to be improved in acidic pH thanks to the increase in quantum yield (1.45 and 0.97 for HOCl and ClO^- , respectively at 254 nm [19]) with decreasing pH. In addition, in acid medium (pH 3-5), HOCl is dominant, which favors the formation of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$, whereas, ClO^- is dominant for $\text{pH} > 10$.

On the other hand, the efficiency of UV/chlorine process could be improved with the increase in chlorine dose, this is because of the increased radicals and free chlorine concentrations. Nevertheless, the excessive increase of chlorine concentration leads to the formation of $\text{ClO}\bullet$ and $\text{Cl}_2\bullet^-$ (via scavenging of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$) and competition between the photolysis of target contaminants and photolysis of chlorine [28,32,33]. The secondary radicals such as $\text{ClO}\bullet$ and $\text{Cl}_2\bullet^-$ are not scavenged by free chlorine, thus, their concentrations generally increase with increasing the chlorine dosage. As a result, the rise in chlorine dose could be beneficial for contaminants that are mainly decomposed via secondary radicals, whereas, the opposite trend is observed for those eliminated mainly by $\bullet\text{OH}$ radicals.

The scavenging of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ radicals is accelerated in the presence of chloride (Cl^-) and bromide (Br^-), therefore, the presence of halide ions (Cl^- and Br^-) could enhance the removal efficiency of pollutants that are reactive with $\text{Cl}_2\bullet^-$ and reactive bromine species (RBS), $\text{Br}\bullet$, $\text{BrO}\bullet$, $\text{Br}_2\bullet^-$, $\text{BrOH}\bullet^-$, and $\text{ClBr}\bullet^-$ [27,34,35]. In addition, the reaction of Br^- with HOCl/ClO^- leads to the formation of $\text{HOBr}/\text{BrO}\bullet$, which are more reactive than HOCl and ClO^- toward pollutants containing sulfamides, amines, and phenols [35,36]. In the presence of ammonia, the UV/chlorine AOP could become less cost effective due to the scavenging of reactive species (mainly $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$) [37–39]. Additionally, NOM is considered as a major consumer of $\text{ClO}\bullet$ followed by $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$ and chlorine (to a limited extent) [37–39]. Alkalinity is mostly present as HCO_3^- at neutral pH. The addition of bicarbonate may selectively reduce the contribution of $\text{Cl}\bullet$ because HCO_3^- reacts with $\text{Cl}\bullet$ at a faster rate than with $\bullet\text{OH}$ [40]. In general, the scavenging of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ by bicarbonate leads to the formation of carbonate radical $\text{CO}_3\bullet^-$, which had a low reactivity with the most organic matters [40]. On the other hand, in [41], it has been reported that the degradation of ciprofloxacin in a UV/chlorine treatment was marginally slowed by SO_4^{2-} , whereas at high concentration of SO_4^{2-} the yield of radicals may be affected. In the presence of a

significant amount of sulfate (10 mM), Nikravesh et al. [42] showed a minor promotion on the degradation of food dye. This improvement was attributed to the formation of sulfate radicals with high reactivity and redox potential (2.5-3.1 V) via scavenging $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$. Nitrate may have an inhibitory impact on UV/chlorine AOPs thanks to its reduction to NO_2 . Therefore, $\bullet\text{OH}$ radicals could be scavenged by nitrite to form radicals with low reactivity. In addition, a promotion effect is plausibly obtained through the photolysis of nitrate at 254 nm, where, hydroxyl radicals and peroxyxynitrite ($\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$) are obtained [30].

According to the literature works, UV/chlorine process has lower energy consumption compared to UV/ H_2O_2 and UV/PS. Sichel et al [43] estimated a reduction of 30 to 75% in energy consumption for emerging contaminants (ECs) decay with UV/HOCl compared to UV/ H_2O_2 . Owing to the smaller numbers of AOP reactor chambers, Sichel's team found a 30 to 50% reduction in operation and capital costs for large-scale application. Similarly, the confrontation between UV/chlorine and UV/ H_2O_2 on the decomposition of PPCPs (Pharmaceutical and personal care product) showed that UV/chlorine mechanism saved 3.5-93.5% and 19.1-98.1% E_{EO} (electrical energy per order) for treating simulated drinking water and wastewater, respectively [25]. The lower energy consumption of UV/chlorine is mainly ascribed to: (i) the higher absorption coefficient of HOCl ($59 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and OCl^- ($66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) than H_2O_2 ($19.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) at 254 nm. (ii) The lower scavenging effect of HOCl with $\bullet\text{OH}$ ($k = 8.46 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) compared to that of H_2O_2 ($k = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [26]. (iii) The higher quantum yield of chlorine radical species in comparison to the equivalent quantum yield of H_2O_2 [43].

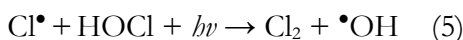
To monitor the contribution of $\bullet\text{OH}$ and RCS under different operating conditions, different techniques, such as chemical probe method, chemical equilibrium method, and kinetics modeling technique, have been adopted in various literature works for a deeper understanding and improvement of the UV/chlorine AOP. It has been found that the addition of chemical probes alters both the steady state concentration of reactive species and the degradation rate of contaminant through competitive consumption of reactive species [28]. In the chemical equilibrium method, the radical concentration ratios depend on Cl^- concentration and pH. Without using a chemical probe, this approach (chemical equilibrium method) can be used to investigate a practical application. However, due to the various errors contained in equilibrium constants reported in literature, the estimated outcomes by this method also contain errors [28]. On the other side, the kinetics modeling method is the most accurate approach for estimating the contribution of reactive species, whereas, this technique requires a detailed chemical scheme and complete data set of reaction rate constants [28,29,44]. Therefore, the accuracy of the estimated

findings needs to be carefully considered because of the various errors contained in the used reaction rate constants.

3. Hypochlorite ions (ClO^-) photolysis

According to the earliest flash photolysis experiments of Buxton and Subhani's [45], chloride ion, $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$, Cl^\bullet and $\text{O}(\text{}^3\text{P})$ are the primary photoproducts of hypochlorite ion (ClO^-) at 253.7, 313 and 365 nm, when the medium is basic. $\text{O}(\text{}^1\text{D})$ is also produced at 253.7 nm and 313 nm. At 253.7 nm and 313 nm, $\text{O}(\text{}^1\text{D})$ may also be formed. Table 1 showed the determined primary quantum yields of photoproduct formation with respect to the photolysis' irradiation wavelength.

The quantum yields of $\text{O}^{\bullet-}$ and Cl^\bullet production from ClO^- photolysis decreased when the irradiation wavelength increased. Similarly, $\bullet\text{OH}$, Cl^\bullet and oxygen atoms are formed by UV photolysis of HOCl. Thomsen et al. [46] showed that HOCl molecules photodissociate (266 nm) within 1 picosecond into $\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet (Reaction (4)) with a near-unity quantum yield. The same team also detected higher yield of $\bullet\text{OH}$ than of Cl^\bullet since $\sim 10\%$ of Cl^\bullet react with HOCl to form $\bullet\text{OH}$ under high HOCl concentration (Reaction (5)).



Using ultrafast transient absorption spectroscopy, Thomsen et al. [46] found that $[\text{Cl}^\bullet]$ decomposed rapidly within 50 ps due to back recombination with $\bullet\text{OH}$ to reform HOCl. With the assumption that the decrease in the 340 nm absorbance is proportional to the Cl^\bullet concentration, the authors determined the quantum yield of Cl^\bullet that escaped recombination from the absorbance values measured at 1 ps and 150 ps. The authors obtained a $\Phi(\text{Cl}^\bullet) = 0.55 \pm 0.05$ at 266 nm; therefore, $\Phi(\text{HOCl}) = \Phi(\text{HO}^\bullet) = \Phi(\text{Cl}^\bullet) = 0.55 \pm 0.05$ at 266 nm (all from Reaction (5)). Herrmann [47] reported a lower value of $\Phi(\text{Cl}^\bullet) = \Phi(\bullet\text{OH}) = 0.25 \pm 0.05$; as obtained at pH 1.5 in solutions free of O_2 and a chlorine dosage of 4.4×10^{-4} M (248 nm-excimer laser photolysis). Under these experimental conditions, the HOCl, Cl^- , Cl_2 and Cl_3^- concentrations were 4.40×10^{-4} , 4.40×10^{-4} , 2.0×10^{-5} and 2.0×10^{-9} M, respectively. Using the yield factor, *i.e.* $\bullet\text{OH}$ released per free chlorine photodissociated, Nowell and Hoigné [48] determined yield factors of 0.85 and 0.70, at 253.7 nm and under simulated solar-light, respectively. At pH 10, the yield factors decreased to 0.12 and 0.10 at 253.7 nm and solar-light irradiations, respectively. Watts and Linden [13] measured $\Phi_{\bullet\text{OH}}$ (formation) of 1.40 ± 0.18 and 1.0 at 253.7 nm from HOCl and H_2O_2 aqueous solutions photolysis. Wang et al. (2012) [49] reported $\Phi_{\bullet\text{OH}}$ (253.7 nm) of 0.79 ± 0.01 at

pH 5. Jin et al. [50] found $\Phi_{\bullet\text{OH}} = 0.46 \pm 0.09$ (253.7 nm, pH 5). At pH 10, Wang et al. [49] reported $\Phi_{\bullet\text{OH}} = 1.18 \pm 0.12$ (253.7 nm), with about twice of that reported by Chan et al. [51], i.e. $\Phi_{\bullet\text{OH}} = 0.61$. According to Chan et al. (2012), $\sim 30\%$ of ClO^- photolysis does not produce $\bullet\text{OH}$ radicals.

Once created, ClO^- 's primary photoproducts begin the process of breaking down into unstable transient species ($\text{ClO}\bullet$, Cl_2O , Cl_2O_2), secondary oxidants (O_3 , H_2O_2 , ClO_2), and stable byproducts (O_2 , Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-). The empirical circumstances, including the pH, the irradiation wavelength and dissolved oxygen concentration have a significant impact on the yields of by-products. The quantum yields, reported in Table 2, of byproduct production in ClO^- 's deoxygenated solutions are measured by Buxton and Subhani [45]. Chloride (0.82 mol/mol of ClO^-) and chlorate (0.18 mol/mol of ClO^-) are the primary byproducts of photodegradation of ClO^- at 253.7 nm. At 365 nm, chloride, chlorite and chlorate molar yields are 0.60, 0.13 and 0.27 mol/mol of ClO^- , respectively.

To explain the generation of Cl^- , O_2 , ClO_2^- , ClO_3^- and O_3 by ClO^- photolysis, Buxton and Subhani [45] proposed the series of reactions indicated in Table 3. The primary photoproducts of ClO^- , i.e. reactive species, are the ones that start these reactions (Reactions 1.1–1.3) in Table 1). $\bullet\text{OH}/\text{O}\bullet$ and $\text{Cl}\bullet$ produce $\text{ClO}\bullet$ by oxidizing hypochlorite ion (Reactions 3.6–3.8). Cl_2O_2 , which is created by the extremely quick dimerization of $\text{ClO}\bullet$ (Reaction 3.9), decomposes along parallel routes to create chlorite, chlorate, and oxygen as stable byproducts (reactions 3.10–3.13). Only hypochlorite solutions exposed to 365 nm radiation have shown to produce chlorite (Table 2). Rao et al. [52] confirmed that chlorite was exclusively formed at 350 nm in total hypochlorite aqueous solution of 16-18 mM (pH > 10.6). Chlorite can also be oxidized by $\bullet\text{OH}/\text{O}\bullet$ to produce chlorine dioxide (Reactions 3.14 and 3.16). Other research shown that chlorate may be produced when chlorine dioxide is oxidized by $\bullet\text{OH}/\text{O}\bullet$ [53]. Reactions 1.1 and 1.3 in Table 1 generates the oxygen atoms $\text{O}(^1\text{D})$ and $\text{O}(^3\text{P})$, which aid in the breakdown of hypochlorite. In Reaction 9.18, the majority of $\text{O}(^1\text{D})$ will combine with water molecules to produce H_2O_2 , which then react with ClO^- to produce $^1\text{O}_2$ and chloride (Reaction 3.19). Hypochlorite and chlorite can both be reduced by $\text{O}(^3\text{P})$ to chloride (Reactions 3.19 and 3.21) and oxidized by $\text{O}(^3\text{P})$ to chlorite and chlorate (Reactions 3.20 and 3.22), respectively. In flash photolysis tests using O_2 -saturated solutions of ClO^- , Buxton and Subhani [45] noticed the generation of ozone (O_3) and ozonide anion radicals ($\text{O}_3\bullet^-$), which was ascribed to Reactions 3.24 and 3.25. O_3 may be a part of reactions involving chlorine-containing free radicals, such as $\text{Cl}\bullet$ and $\text{ClO}\bullet$, as well as with ClO^- and ClO_2^- [54]. Additionally, the main byproducts of photodecomposition for chlorite and chlorine dioxide are chloride and chlorate [45,55,56]. While secondary reactions of $\bullet\text{OH}$ with

ClO_2^- produce ClO_2 and ClO_3^- , the self-reaction of ClO^\bullet produces Cl_2O_2 , which breaks down into Cl^\bullet , ClO_2^- , ClO_3^- , and O_2 . However, the literature does not provide adequate information on the rate constants for the reactions of $^\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet with HOCl and ClO^- . Specifically, the reaction rate of $^\bullet\text{OH}$ with HOCl that have been published range in magnitude from $8.46 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

1. Experimental and kinetic model

The azo dye reactive green 12 (RG12) was chosen due to its well-established resistance to chemical and biological treatment [57,58]. The experiment setup and procedures were detailed early [59,60]. Briefly, photolysis runs were conducted in cylindrical glass water-jacketed batch reactor, using 250 mL of RG12 solution of known initial dye and chlorine concentrations. The UV source is low-pressure mercury lamp, 15 mW cm^{-2} , with maximum emission at 253.7 nm. This lamp is mounted in a quartz tube of 1 cm of diameter and placed vertically in the center of the reactor. The solution was vigorously stirred with a magnetic stirrer, and the dye concentration was monitored spectrophotometrically at $\lambda_{\text{max}} = 614 \text{ nm}$ [59]. Timing was started as soon as the UV light was turned on. All runs were conducted at pH 13 (adjusted using NaOH).

For the modeling section, a reaction mechanism with 66 chemical reactions (Table 4) comprising several reactive radicals (Cl^\bullet , ClO^\bullet , $^\bullet\text{OH}$, O^\bullet , HO_2^\bullet , O_2^\bullet , Cl_2^\bullet , HClOH^\bullet , ClO_2^\bullet , ClO_3^\bullet) and non-radical intermediates/products (ClO^- , Cl^- , H_2O_2 , HO_2^- , ClO_2^- , ClO_3^- and Cl_2O_2) has been developed for simulating the experimental degradation data of RG12. The simulation process was conducted using COPASI® software. The scheme of Table 4 has been partially validated for the degradation of RG12 for pH 3-9 [14], where the HOCl photolysis reaction was included (this reaction could not be happened at pH 13). Also, the hypochlorite reactions series in Table 4 are obtained from the Buxton and Subhani [45], Table 3, but with addition of species speciation reactions, water dissociation reactions, oxygen-radical reactions, etc.

The procedures of the numerical simulation was done in Ref. [14]. The input parameters for the software are reactions of Table 4 with their rate constants and concentrations of initial species, i.e. OCl^- , RG12, H_2O , O_2 , H^+ and OH^- . The concentration profiles of all species will then be generated throughout the oxidation period. Rates constants of many chemical reactions in Table 4 are not available in literature (specifically, Reactions 4.1# and 4.63#). In order to obtain these unknown rate constants, the experimental profile of the degradation of RG12 overtime (at given chlorine dosage) was entered into the simulation software. This profile has been adjusted by considering the unknown rate constants as parameters to be optimized. The

contribution of each reactive species (RS) in the overall degradation rate of RG12 was calculated based on selectivity as

$$S_{RS/RG12} = \frac{(r_{RC-prod})}{(-r_{RG12})} \quad (27)$$

where $(-r_{RG12})$ is the disappearance rate of RG12 and $(r_{RC-prod})$ is the formation rate of the organic product that comes from the direct reaction of each specific reactive specie RC with RG12, both evaluated at the initial stage of the reaction.

2. UV/chlorine process's efficiency at strong basic medium

Applying UV light (254 nm) and hypochlorite (0.8 mM) separately and combining them (Fig. 2(a)) for the degradation of RG12 at pH 13 showed the advantage of the UV/chlorine process for treating textile wastewater at strong basic mediums. While UV or hypochlorite single oxidation caused no degradation, the UV/chlorine process completely removed the dye for up to 20 minutes, with an exponential decay of the pollutant's organic load. The UV/chlorine treatment resulted in an initial degradation rate of $r_0 = 3.7 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, with a pseudo-first order rate constant of $k = 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (calculated using the $-dC/dt = kC$ law). These data reflected that a total synergism was obtained when combining UV and chlorine at pH 13 for the degradation of this persistent dye. This outcome is more important than those recorded at pH 3-10 [14], where both UV and chlorine oxidants contributed to the overall oxidation of the dye in the combined process [14]. The synergism resulted at pH 13 is the most important. This synergy was attributed to the attack of the dye molecules by free radicals formed from the photolysis hypochlorite. It should be noted that the ozone degradation pathway was excluded because the degradation of RG12 by UV/chlorine in the presence of N_2 saturation (to purchase the O_2 responsible for O_3 creation) was not shown to have a significant impact (Fig. 1(a)).

Fig. 1(b) shows the confrontation between the experimental and simulated (using the model of Table 1) photodegradation profiles of RG12 ($C_0 = 10.1 \text{ } \mu\text{M}$) in the presence of chlorine (0.8 mM) at pH 13. It is clearly observed that the adopted kinetics model perfectly fitted the experimental degradation profiles. The deterministic Nelder-Mead method (offered by the software) was used to optimize the unknown rate constants from the best fitting of the experimental data. The constants of hypochlorite photolysis ($k_{1\#}$) and the RG12 reaction with the O^\bullet radical anion (k_{63}) are among them. Their predicted values are $k_{1\#} = 7.43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $k_{63} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. All the other RG12 radicals ($k_{62\#}$, $k_{64\#}$ - $k_{66\#}$) are from our previous project [14]. At pH 13, the only chlorine species is hypochlorite anion (OCl^-). The predicted values of $k_{1\#}$ is in

line with that provided by Qin et al. [61], $9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at pH 9 and 254 irradiation light. The single recorded discrepancy is attributed to the difference in the operational conditions used by in the two studies (pollutant concentration, irradiation intensity, irradiated volume, etc.). Yuan et al. [62,63] have determined the rate constants of direct H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ photolysis at 254 nm irradiation light. The obtained values were $1.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $1.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectively. Therefore, our fitting values for chlorine photolysis (either for HOCl [14] and OCl^- -this study) are higher than those determined for H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ photolysis, which is logical since the molar absorption coefficient of HOCl/ OCl^- at 254 nm is higher than those of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\epsilon_{\text{HOCl/OCl}^-} = 59/66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [64] compared to $19 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for H_2O_2 and $47.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [19]). On the other hand, azo dyes react with high second-rate constants (between 10^9 to $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) with $\text{O}^{\bullet-}$ [65]; thus, the value of predicted for RG12 is very accepted.

3. Radicals' profiles and contribution

The simulated concentration profiles of the different reactants and products in the UV/chlorine system are shown in Fig. 3 (for the same conditions of Fig. 1(a)). The depletion of ClO^- and RG12 results in the creation of significant amounts of Cl^- and little of ClO_2^- (Fig. 3(a)), a transitory formation of reactive species (Fig. 2(b)) and an elevated level of RG12 breakdown by-products (Fig. 3(c)) After 300 s, the Cl^- ions reach a concentration of $2.53 \times 10^{-4} \text{ M}$ against a concentration of $3.17 \times 10^{-8} \text{ M}$ for ClO_2^- (Fig. 2(a)). In contrast, other species such as H_2O_2 , Cl_2 , and Cl_2O_2 are produced insignificantly (trace). Fig. 2(b) shows that ClO^{\bullet} , $\text{O}^{\bullet-}$ and $\bullet\text{OH}$ are the main radicals created during the photolysis of chlorine. In contrary, at pH 3-10, the main species was ClO^{\bullet} , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$, and Cl^{\bullet} [14]. Several other reactive species ($\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , $\text{HOCl}^{\bullet-}$) were created but at inappreciable quantities. We can notice from Fig. 3(b) that at the steady-state, the $\bullet\text{ClO}^{\bullet}$, $\text{O}^{\bullet-}$ and $\bullet\text{OH}$ reach concentrations of 1.21×10^{-8} , 2.11×10^{-12} and $1.62 \times 10^{-13} \text{ M}$ ($[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}/[\text{O}^{\bullet-}]_{\text{ss}} = 6.67 \times 10^{-2}$ and $[\text{ClO}^{\bullet}]_{\text{ss}}/[\text{O}^{\bullet-}]_{\text{ss}} = 5.72 \times 10^3$).

From Fig. 3(c), it is noted that the concentration profiles of $\text{O}^{\bullet-}$ -prod, $\bullet\text{OH}$ -prod, and ClO^{\bullet} -prod increase with time, as main by-products. ClO^{\bullet} -prod is much lower than that of $\text{O}^{\bullet-}$ -prod and $\bullet\text{OH}$ -prod, mainly due to the lower rate constant of RG12 with ClO^{\bullet} ($6.12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), as compared to $\bullet\text{OH}$ ($1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and $\text{O}^{\bullet-}$ ($1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Note that the formation rate of each degradation by-product depends on the rate constant and the species concentration. This is also the reason for the contribution of $\bullet\text{OH}$ is as higher as that of $\text{O}^{\bullet-}$ even though the steady concentration of $\text{O}^{\bullet-}$ ($2.11 \times 10^{-12} \text{ M}$) is greatest ($1.62 \times 10^{-13} \text{ M}$ for $\bullet\text{OH}$). The concentration profiles for all other degradation by-products are null (Fig. 3(c)). Which we interest from these

profiles is the initial stage, as after a long irradiation time, by-products becoming competitors for radicals consumption. At the initial stage of reaction (for up to $t_{1/2}$ [66]), the reactions of the target dye (RG12) with radicals dominate (by-products levels is too low), thus allowing an effective evaluation of the radical contribution in the RG12 degradation using Eq. 1. This equation provided percentages 44, 41 and 15% for the contributions of $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ and ClO^{\bullet} in the overall degradation rate of RG12. Cl^{\bullet} and $Cl_2^{\bullet-}$ didn't mark any contribution. The major contribution of $O^{\bullet-}$ against $\bullet OH$ was attributed to the hard shiftiness of the equilibrium $O^{\bullet-} + H_2O \leftrightarrow \bullet OH + OH^-$ ($pK_a = 11.5$) to the protonation of $O^{\bullet-}$ at strong medium's pH ($pH 13 > pK_a$). It should be noted that several studies [67–69] reported that hydroxyl radicals are the dominant oxidants involved in the degradation of pollutants by the UV/chlorine process for $pH < 10$. Recently, Yang and al. [70] have reported that $\bullet OH$ dominated Benzothiazoles degradation at neutral and alkalinity conditions, while RCS played a significant role in Benzotriazoles degradation. Although all earlier experimental studies agreed with the fact that the degradation mechanism of organic pollutants happens through the free radical pathway, there is no unanimity about the main species driving the degradation route.

4. Impact chlorine dosage

In Fig. 4(a), the simulated RG12-concentration profiles are compared with the experimental profiles at different initial chlorine concentrations (from 0.5 to 2 mM) under pH 13. It can be seen that the experimental and simulation results agree with the fact that the degradation rate of RG12 goes up with increasing the initial chlorine concentration from 0.5 to 0.8 mM, with a fort concordance between the experimental and the modeling profiles. Increasing chlorine dosage to 1.2 mM did not yield any effect compared to 0.8 mM; however, a great drop in the RG12 degradation was recorded for chlorine dosage to 2 mM (too excess). The same increasing degradation trend was obtained in several experimental studies for several contaminants [71–73], with optimum reported for many cases [19,69]. The drop in the degradation rate at high chlorine dosage is due to the radical quench by chlorine (Reactions of Table 1). The overall pseudo-first order decay of RG12 varied as $k = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 3.7×10^{-3} and $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 0.5, 0.6, 0.8, 1.2 and 2 mM of chlorine, respectively (Fig. 4(b)). The overall decay of chlorine, Fig. 4(b)), followed $k_{overall} = 6 \times 10^{-4}$, 8×10^{-4} , 10×10^{-4} , 10×10^{-4} and $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for 0.5, 0.6, 0.8, 1.2 and 2 mM of chlorine (Fig. 4(b)). Reaction 1 of Table 1 abates chlorine with $k_{1\#}$ values of 3.64×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7.42×10^{-4} , 7.55×10^{-4} and $2.53 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for 0.5, 0.6, 0.8, 1.2 and 2 mM of chlorine (Fig. 4(b)). The $k_{1\#}/k_{overall}$ varied between 0.6 to 0.75 (60 to 75%), therefore, the direct photolytic dissociation of chlorine (via Reaction 1# of Table 4) is not the

sole pathway of chlorine decay even it contributed majorly (more than 50%). Radical reaction like Equation (5#) and (10#) also participate in chlorine decay at pH 13. The same trend was reported early for pH 5 [14].

The simulated time evolution of $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ and ClO^{\bullet} (main radicals) concentrations for the same condition as in Fig. 4 is shown in Figs. 5(a)-(c). The concentrations of the three radicals increased with increasing initial chlorine concentration up to 1.2 mM and then decreased sharply. The concentration order of the radicals is $ClO^{\bullet} > O^{\bullet-} > \bullet OH$. For, respectively, 0.5, 0.6, 0.8, 1.2 and 2 mM of chlorine, the $\bullet OH$ radicals reached maximum concentrations (steady) of 7.8×10^{-14} , 1.08×10^{-13} , 1.62×10^{-13} , 1.66×10^{-13} and 5.61×10^{-14} M Fig. 4(a)). For $O^{\bullet-}$, the steady concentrations are 1.02×10^{-12} , 1.41×10^{-12} , 2.11×10^{-12} , 2.17×10^{-12} and 7.35×10^{-13} M (Fig. 4(b)). For ClO^{\bullet} , the steady concentrations are 6.66×10^{-9} , 8.58×10^{-9} , 1.21×10^{-8} , 1.5×10^{-8} and 1.14×10^{-8} M (Fig. 4(c)). Overall, the radical concentration profiles (Fig. 5) obviously explained the dye degradation patterns (Fig. 4) with respect to the chlorine initial dosage. The radicals' concentrations (steady) increased with chlorine loading for up to 1.2 mM and decreased afterward (2 mM), reflecting that excess of chlorine really acts as radicals scavenger, thereby decelerating the degradation process of the dye.

On the other hand, the concentrations of the reaction products Prod- $\bullet OH$, Prod- $O^{\bullet-}$ and Prod- ClO^{\bullet} continuously increased with time and proportionally with the rise of chlorine concentration for up to 1.2 mM [but decreased for 2 mM (data not shown)]. The formation rate of Prod- $\bullet OH$ and Prod- $O^{\bullet-}$ are nearly comparable, but they are superior to that of Prod- ClO^{\bullet} . This is owing to the fact that rate constants of RG12's reaction with $\bullet OH$ ($k_{62\#} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) and $O^{\bullet-}$ ($k_{63\#} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) is greater than that of the reaction of RG12 with ClO^{\bullet} ($k_{66} = 6.12 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), even though the steady state concentration of ClO^{\bullet} is the best (by several orders of magnitude). Based on these last findings, the contribution of each of the radicals in the overall degradation rate of the dye can be calculated using Eq. 27. As shown in Table 5, the contribution of $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ and ClO^{\bullet} for chlorine concentration < 1.2 mM is on average about 44, 40 and 16%, respectively. At 2 mM of chlorine, ClO^{\bullet} contributed by 33% against 35% for $O^{\bullet-}$ and 32% for $\bullet OH$. Consequently, the excess of chlorine could modify the specific contribution of radicals in the overall degradation rate of the dye.

5. Conclusion

A review on UV/chlorine AOPs was first provided in this chapter. The different reaction pathways, i.e. from radicals' generation to pollutants oxidation, was analyzed as function of all influencing parameters (pH, irradiation wavelength, chlorine dosages, etc.). Then, the degradation

process of model pollutant (RG12) by UV/chlorine at pH 13 was assessed experimentally and theoretically (modeling) for a range of chlorine dosages (0.5-2 mM). It was found that $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ and ClO^{\bullet} are the main radicals responsible for the degradation of the dye, with contributions of about 44%, 40%, and 16% at the optimal functioning conditions (chlorine dosages < 1.2 mM). These contributions differ significantly from those obtained at acidic and neutral pH, where $\bullet OH$ played a significant role (with a contribution of more than 80%). Besides, the adopted kinetics model has consistently shown good RG12 degradation profile trends across a range of experimental conditions, and, it was able to explain the influence of chlorine concentrations based on how they affected the radicals' concentrations. Finally, the results of this study open an interesting route for the oxidation of persistent organic pollutants in a strong basic medium by applying the UV/chlorine process.

References

- [1] J.R. Masoner, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, I.M. Cozzarelli, J.L. Gray, Landfill leachate as a mirror of today's disposable society: Pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in final leachate from landfills in the conterminous United States., *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 906–918. <https://doi.org/10.1002/etc.3219>.
- [2] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.* 90 (2018) 398–428. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>.
- [3] D.J. Fairbairn, W.A. Arnold, B.L. Barber, E.F. Kaufenberg, W.C. Koskinen, P.J. Novak, P.J. Rice, D.L. Swackhamer, Contaminants of Emerging Concern: Mass Balance and Comparison of Wastewater Effluent and Upstream Sources in a Mixed-Use Watershed, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 36–45. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03109>.
- [4] S. Merouani, O. Hamdaoui, Sonochemical treatment of textile wastewater, in: M.P. Inamuddin, A. Asiri (Eds.), *Water Pollut. Remediat. Photocatal.*, Springer-Nature Switzerland, 2021. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-54723-3_5.
- [5] D.M. Bulman, S.P. Mezyk, C.K. Remucal, The Impact of pH and Irradiation Wavelength on the Production of Reactive Oxidants during Chlorine Photolysis, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 4450–4459. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07225>.
- [6] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 608–633. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- [7] M.I. Stefan, *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*, IWA Publishing, London, UK, 2017.
- [8] M. Antonopoulou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media, *Water Res.* 53 (2014) 215–234. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.028>.
- [9] P. Sun, W.-N.N. Lee, R. Zhang, C.-H.H. Huang, Degradation of DEET and caffeine under UV/Chlorine and simulated sunlight/Chlorine conditions, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 13265–13273. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02287>.
- [10] J. De Laat, M. Stefan, UV/chlorine process, in: M.I. Stefan (Ed.), *Adv. Oxid. Process. Water Treat. Fundam. Appl.*, IWA Publishing, London, UK, 2017: pp. 383–428.
- [11] R. Yin, Z. Zhong, L. Ling, C. Shang, The fate of dichloroacetonitrile in UV/Cl₂ and UV/H₂O₂ processes: Implications on potable water reuse, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018) 1295–1302. <https://doi.org/10.1039/c8ew00195b>.
- [12] 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>.
- [13] M.J. Watts, K.G. Linden, Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water, *Water Res.* 41 (2007) 2871–2878. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.032>.
- [14] M. Larbi Djaballah, A. Belghit, A. Dehane, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Ashokkumar, Radicals ($\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$ and $\text{Cl}_2\bullet^-$) concentration profiles in the intensified degradation of reactive green 12 by UV/chlorine process: Chemical kinetic analysis using a validated model, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (2023) 114557. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114557>.
- [15] W.H. Glaze, J. Kang, H. Douglas, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (2008) 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [16] K.G. Linden, E.J. Rosenfeldt, S.W. Kullman, UV / H₂O₂ degradation of endocrine-disrupting chemicals in water evaluated via toxicity assays, *Water Sci. Technol.* (2007) 313–319. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.423>.
- [17] L. Furatian, M. Mohseni, Influence of chloride on the 185 nm advanced oxidation process, *Chemosphere.* 199 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.138>.
- [18] P. Wardman, Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 18 (1989). <https://doi.org/10.1063/1.555843>.
- [19] J. Fang, Y. Fu, C. Shang, The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1859–1868. <https://doi.org/10.1021/es4036094>.
- [20] R.F. Whitehead, R.O.D.G. Zika, Sunlight-Induced Photochemical Decay of Oxidants in Natural Waters : Implications in Ballast Water Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 3728–3733. <https://doi.org/10.1021/es062975a>.
- [21] X. Zhang, J. He, Y. Lei, Z. Qiu, S. Cheng, X. Yang, Combining solar irradiation with chlorination enhances the photochemical decomposition of microcystin-LR, *Water Res.* 159 (2019) 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.030>.
- [22] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- [23] K. Guo, Z. Wu, C. Shang, B. Yao, S. Hou, X. Yang, W. Song, J. Fang, Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV / Chlorine Treatment in

- Simulated Drinking Water Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV / Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>.
- [24] A.R. Lado Ribeiro, N.F.F. Moreira, G. Li Puma, A.M.T. Silva, Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, *Chem. Eng. J.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.
- [25] K. Guo, Z. Wu, S. Yan, B. Yao, W. Song, Z. Hua, X. Zhang, X. Kong, X. Li, J. Fang, Comparison of the UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements, *Water Res.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.048>.
- [26] 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>.
- [27] W. Yang, Y. Tang, L. Liu, X. Peng, Y. Zhong, Y. Chen, Y. Huang, Chemical behaviors and toxic effects of ametryn during the UV / chlorine process, *Chemosphere.* 240 (2020) 124941. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124941>.
- [28] N. Kishimoto, State of the art of UV/chlorine advanced oxidation processes: Their mechanism, byproducts formation, process variation, and applications, *J. Water Environ. Technol.* 17 (2019) 302–335. <https://doi.org/10.2965/jwet.19-021>.
- [29] Y. Yeom, J. Han, X. Zhang, C. Shang, T. Zhang, X. Li, X. Duan, D.D. Dionysiou, A review on the degradation efficiency, DBP formation, and toxicity variation in the UV/chlorine treatment of micropollutants, *Chem. Eng. J.* 424 (2021) 130053. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130053>.
- [30] G. Khajouei, H.O. Finklea, L. Lin, UV / chlorine advanced oxidation processes for degradation of contaminants in water and wastewater : A comprehensive review, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107508. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107508>.
- [31] Z. Wu, K. Guo, J. Fang, X.X. Yang, H. Xiao, S. Hou, X. Kong, C. Shang, X.X. Yang, F. Meng, L. Chen, Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process, *Water Res.* 126 (2017) 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.028>.
- [32] X. Kong, Z. Wu, Z. Ren, K. Guo, S. Hou, Z. Hua, X. Li, J. Fang, 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>.

- [33] 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>.
- [34] K. Yin, Y. Deng, C. Liu, Q. He, Y. Wei, S. Chen, T. Liu, S. Luo, Kinetics, pathways and toxicity evaluation of neonicotinoid insecticides degradation via UV/chlorine process, *Chem. Eng. J.* 346 (2018) 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.168>.
- [35] K. Guo, S. Zheng, X. Zhang, L. Zhao, C. Chen, Z. Wu, D. Wang, J. Fang, Roles of bromine radicals and hydroxyl radicals in the degradation of micropollutants by the UV / bromine process † Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation State Key Laboratory of Urban Water Resource and Env, *Environ. Sci. Technol.* (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00723>.
- [36] Y. Gao, N. Gao, J. Chen, J. Zhang, D. Yin, Oxidation of β -blocker atenolol by a combination of UV light and chlorine : Kinetics , degradation pathways and toxicity assessment, *Sep. Purif. Technol.* 231 (2020) 115927. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115927>.
- [37] J. Li, S. Zhou, M. Li, E. Du, X. Liu, Mechanism insight of acetaminophen degradation by the UV / chlorine process : kinetics , intermediates , and toxicity assessment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05747-1>.
- [38] 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>.
- [39] S. Patton, W. Li, K.D. Couch, S.P. Mezyk, K.P. Ishida, H. Liu, Impact of the Ultraviolet Photolysis of Monochloramine on 1,4- Dioxane Removal: New Insights into Potable Water Reuse, *Environ. Sci. Technol. Lett.* (2016) 6–10. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00444>.
- [40] Y. Zhu, M. Wu, N. Gao, W. Chu, K. Li, S. Chen, Degradation of phenacetin by the UV/chlorine advanced oxidation process: Kinetics, pathways, and toxicity evaluation, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.070>.
- [41] S. Cheng, X. Zhang, X. Yang, The multiple role of bromide ion in PPCPs degradation under UV / chlorine treatment, *Environ. Sci. Technol.* (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03268>.
- [42] B. Nikraves, A. Shomalnasab, A. Nayer, UV / Chlorine process for dye degradation in aqueous solution : Mechanism , a ff ecting factors and toxicity evaluation for textile

- wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104244>.
- [43] C. Sichel, C. Garcia, K. Andre, Feasibility studies : UV / chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants, *Water Res.* 45 (2011) 6371–6380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.025>.
- [44] G. Khajouei, H.O. Finklea, L. Lin, Journal of Environmental Chemical Engineering UV / chlorine advanced oxidation processes for degradation of contaminants in water and wastewater : A comprehensive review, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107508. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107508>.
- [45] G. V Buxton, M.S. Subhani, Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 2.—Photodecomposition of aqueous solutions of hypochlorite ions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 68 (1972) 958–969.
- [46] C.L. Thomsen, D. Madsen, J.A. Poulsen, J. Thøgersen, S.J.K. Jensen, S.R. Keiding, Femtosecond photolysis of aqueous HOCl, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9361–9369. <https://doi.org/10.1063/1.1413964>.
- [47] H. Herrmann, On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3935–3964. <https://doi.org/10.1039/B618565G>.
- [48] L.H. Nowell, J. Hoigné, Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—II. Hydroxyl radical production, *Water Res.* 26 (1992) 599–605. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90233-T](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90233-T).
- [49] D. Wang, J.R. Bolton, R. Hofmann, Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water, *Water Res.* 46 (2012) 4677–4686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.007>.
- [50] J. Jin, M.G. El-din, J.R. Bolton, Assessment of the UV/Chlorine process as an advanced oxidation process, *Water Res.* 45 (2011) 1890–1896. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.008>.
- [51] P.Y. Chan, M. Gamal El-Din, J.R. Bolton, A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 46 (2012) 5672–5682. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.047>.
- [52] B. Rao, N. Estrada, S. McGee, J. Mangold, B. Gu, W.A. Jackson, Perchlorate Production by Photodecomposition of Aqueous Chlorine Solutions, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 11635–11643. <https://doi.org/10.1021/es3015277>.
- [53] U.K. Klänig, T. Wolff, Laser Flash Photolysis of HClO, ClO⁻, HBrO, and BrO⁻ in Aqueous Solution. Reactions of Cl⁻ and Br⁻ Atoms, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für*

- Phys. Chem. 89 (1985) 243–245.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890309>.
- [54] M.S. Siddiqui, Chlorine-ozone interactions: Formation of chlorate, *Water Res.* 30 (1996) 2160–2170. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(96\)00071-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(96)00071-1).
- [55] N. Karpel Vel Leitner, J. De Laat, M. Dore, Photodecomposition du bioxyde de chlore et des ions chlorite par irradiation U.V. en milieu aqueux—partie I. Sous-produits de reaction, *Water Res.* 26 (1992) 1655–1664.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90165-Z](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90165-Z).
- [56] N. Karpel Vel Leitner, J. De Laat, M. Dore, Photodecomposition du bioxyde de chlore et des ions chlorite par irradiation u.v. en milieu aqueux-partie II. Etude cinetique, *Water Res.* 26 (1992) 1665–1672. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90166-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90166-2).
- [57] F.Z. Meghlaoui, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, M. Ashokkumar, Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion ($\text{Cl}_2\bullet^-$)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 115685.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [58] F.Z. Meghlaoui, S. Merouani, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, M. Bouhelassa, M. Ashokkumar, 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-Pacific J. Chem. Eng.* (2020) 1–12.
<https://doi.org/10.1002/apj.2553>.
- [59] A.A. Belghit, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, A. Alghyamah, M. Bouhelassa, 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, *Sci. Total Environ.* 736 (2020) 139623_1-139623_10.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139623>.
- [60] A. Belghit, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, S. Al-Zahrani, The multiple role of inorganic and organic additives in the degradation of reactive green 12 by UV/chlorine advanced oxidation process, *Environ. Technol.* in press (2020) 1–27.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1807609>.
- [61] L. Qin, Y.L. Lin, B. Xu, C.Y. Hu, F.X. Tian, T.Y. Zhang, W.Q. Zhu, H. Huang, N.Y. Gao, Kinetic models and pathways of ronidazole degradation by chlorination, UV irradiation and UV/chlorine processes, *Water Res.* 65 (2014) 271–281.

- <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.041>.
- [62] R. Yuan, S.N. Ramjaun, Z. Wang, J. Liu, Concentration profiles of chlorine radicals and their significances in •OH-induced dye degradation: Kinetic modeling and reaction pathways, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.127>.
- [63] R. Yuan, Z. Wang, Y. Hu, B. Wang, S. Gao, Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification, *Chemosphere*. 109 (2014) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.007>.
- [64] L.H. Chia, X. Tang, L.K. Weavers, Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6875–6880. <https://doi.org/10.1021/es049155n>.
- [65] 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 (•OH/O⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17 (1988) 515–886. [https://doi.org/0047-2689/88/020513-374\\$20.00](https://doi.org/0047-2689/88/020513-374$20.00).
- [66] M.L. Djaballah, S. Merouani, H. Bendjama, O. Hamdaoui, Development of a free radical-based kinetics model for the oxidative degradation of chlorazol black in aqueous solution using periodate photoactivated process, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 408 (2020) 113102.
- [67] J. Sun, D. Kong, E. Aghdam, J. Fang, Q. Wu, J. Liu, Y. Du, X. Yang, C. Shang, The influence of the UV/chlorine advanced oxidation of natural organic matter for micropollutant degradation on the formation of DBPs and toxicity during post-chlorination, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 870–879. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.096>.
- [68] J. Fang, J. Liu, C. Shang, C. Fan, Degradation investigation of selected taste and odor compounds by a UV/chlorine advanced oxidation process, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 15 (2018) 284. <https://doi.org/10.3390/ijerph15020284>.
- [69] Y. Xiang, J. Fang, C. Shang, Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process, *Water Res.* 90 (2016) 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.069>.
- [70] T. Yang, J. Mai, S. Wu, C. Liu, L. Tang, Z. Mo, M. Zhang, L. Guo, M. Liu, J. Ma, UV/chlorine process for degradation of benzothiazole and benzotriazole in water: Efficiency, mechanism and toxicity evaluation, *Sci. Total Environ.* 760 (2021) 144304. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144304>.

- [71] M.J. Watts, E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden, Comparative OH radical oxidation using UV-Cl₂ and UV-H₂O₂ processes, *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA*. 56 (2007) 469–477. <https://doi.org/10.2166/aqua.2007.028>.
- [72] Z. Guo, Y. Lin, B. Xu, H. Huang, T. Zhang, F. Tian, N. Gao, Degradation of chlortoluron during UV irradiation and UV / chlorine processes and formation of disinfection by-products in sequential chlorination, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.074>.
- [73] W.L. Wang, Q.Y. Wu, N. Huang, T. Wang, H.Y. Hu, Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species, *Water Res.* 98 (2016) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>.
- [74] G.V. Buxton, M.S. Subhani, Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions Part 1. -Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions, (1971).
- [75] S. Zhou, W. Zhang, J. Sun, S. Zhu, K. Li, X. Meng, J. Luo, Z. Shi, D. Zhou, J.C. Crittenden, Oxidation mechanisms of the UV/Free chlorine process: Kinetic modeling and quantitative structure activity relationships, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 4335–4345. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06896>.
- [76] B.M. Matthew, C. Anastasio, A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Part 2 - Chloride solutions and mixed bromide/chloride solutions, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 2439–2451. <https://doi.org/10.5194/acp-6-2439-2006>.
- [77] G.G. Jayson, B.J. Parsons, A.J. Swallow, 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, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 69 (1973) 1597–1607. <https://doi.org/10.1039/F19736901597>.
- [78] X.-Y. Yu, J.R. Barker, Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism, *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 1313–1324. <https://doi.org/10.1021/jp0266648>.
- [79] U.K. Klaning, T. Wolff, Laser flash photolysis of HClO, ClO, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl⁻ and Br⁻ atoms, *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* 89 (1985) 243–245. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890309>.
- [80] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 14 (1985) 1041–1100.

- [81] A.E. Grigor'ev, I.E. Makarov, A.K. Pikaev, Formation of Cl_2^- in the bulk of solution during radiolysis of concentrated aqueous solutions of chlorides, *Khimiya Vysok. Ehnergij.* 21 (1987) 123–126.
- [82] K. Guo, Z. Wu, C. Shang, B. Yao, S. Hou, X. Yang, W. Song, J. Fang, Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 10431–10439. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>.
- [83] K. Hasegawa, P. Neta, Rate constants and mechanisms of reaction of chloride (Cl_2^-) radicals, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 854–857. <https://doi.org/10.1021/j100497a003>.
- [84] A. V Gogolev, I.E. Makarov, A.K. Pikaev, Pulse radiolysis of strong hydrochloric acid, *Khimiya Vysok. Ehnergij.* 18 (1984) 496–501.
- [85] T.P. Zhestkova, A.K. Pikaev, Destruction rate of Cl_2^- -anion-radicals during pulse radiolysis of concentrated aqueous lithium chloride solutions, *Russ. Chem. Bull.* 23 (1974) 877–878.
- [86] W.J. McElroy, A laser photolysis study of the reaction of sulfate(1-) with chloride and the subsequent decay of chlorine(1-) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2435–2441. <https://doi.org/10.1021/j100369a044>.
- [87] T.X. Wang, D.W. Margerum, Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: Temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1050–1055. <https://doi.org/10.1021/ic00084a014>.
- [88] E. Bjergbakke, S. Navaratnam, B.J. Parsons, A.J. Swallow, Reaction between hydroperoxo radicals and chlorine in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5926–5928. <https://doi.org/10.1021/ja00409a059>.
- [89] Y.-H.H. Chuang, S. Chen, C.J. Chinn, W.A. Mitch, Comparing the UV/monochloramine and UV/Free Chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/Hydrogen Peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 13859–13868. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03570>.
- [90] Z. Zuo, Y. Katsumura, K. Ueda, K. Ishigure, Reactions between some inorganic radicals and oxychlorides studied by pulse radiolysis and laser photolysis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. Faraday Trans.* 93 (1997) 1885–1891. <https://doi.org/10.1039/A700256D>.
- [91] 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 C. Radiat. Phys. Chem.* 32 (1988) 85–88. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1359-0197\(88\)90018-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1359-0197(88)90018-5).

Table 1. Primary quantum yields of photodecomposition reactions of hypochlorite on at pH > 11.5 [45].

Step.	Reaction	253.7 nm	313 nm	365 nm
$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{Cl}^-$	(1)	0.074±0.019	0.075±0.015	0.28±0.03
$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet}$	(2)	0.278±0.016	0.127±0.014	0.08±0.02
$\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}(^1\text{D})$	(3)	0.133±0.017	0.02±0.015	0

Table 2. Φ_{ClO^-} photolysis and of by-product formation determined at 253.7, 313 and 365 nm [45].

Conditions	253.7 nm, pH 11, [ClO ⁻] = 1 mM	313 nm, pH 12, [ClO ⁻] = 1 mM	365 nm, pH 12.1, [ClO ⁻] = 7-10 mM
Φ_{ClO^-} photolysis	0.85±0.02	0.39±0.01	0.60±0.05
$\Phi_{\text{ClO}_2^-}$ production	0	0	0.16±0.005
$\Phi_{\text{ClO}_3^-}$ production	0.15±0.02	0.008±0.02	0.008±0.02
Φ_{Cl^-} production	0.70±0.03	0.27±0.02	0.36±0.03
Φ_{O_2} production	0.20±0.005	0.069±0.005	0.04±0.02

Table 3. Photolysis pathways of hypochlorite ion in aqueous solution [45,74].

N°	Reaction
6	$\text{OCl}^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{OH}^-$
7	$\text{OCl}^- + \text{O}\bullet^- \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{O}^{2-}$
8	$\text{Cl}\bullet + \text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}\bullet$
9	$2 \text{ClO}\bullet \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_2$
10	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{ClO}^- + 2\text{H}^+$
11	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{ClO}^- + 2\text{H}^+$
12	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2\text{O}$
13	$\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HOCl}$
14	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{HO}^-$
15	$\text{O}\bullet^- + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}_2^-$
16	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Products}$
17	$\text{O}\bullet^- + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Products}$
18	$\text{O}(1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
19	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
20	$\text{O}(3\text{P}) + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$
21	$\text{O}(3\text{P}) + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$
22	$\text{O}(3\text{P}) + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$
23	$\text{O}(3\text{P}) + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{O}(3\text{P})$
24	$\text{O}(3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
25	$\text{O}\bullet^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3\bullet^-$
26	$\text{ClO}\bullet + \text{O}_3\bullet^- \rightarrow \text{O}_3 + \text{ClO}^-$

Table 4. Model equations for RG12 degradation in UV/chlorine system [14].

N°	Reaction	Rate constant, k	Ref.
1 #	$\text{OCl} + h\nu \rightarrow \text{O}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$	$(0.87-8.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	This study
2#	$\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	$\text{pK}_a = 11.5,$ $k_3 = 1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-3} = 1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
3#	$\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	1600 s^{-1}	[75]
4#	$\text{OH}^\bullet + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[76]
5#	$\text{OCl}^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{OH}^-$	$8.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[76]
6#	$\text{OH}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HOCl}^{\bullet-}$	$4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[77]
7#	$\text{HOCl}^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{Cl}^-$	$6.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	[77]
8#	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[78]
9#	$\text{Cl}^\bullet + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{ClO}^\bullet$	$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[79]
10#	$\text{Cl}^\bullet + \text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^\bullet$	$8.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[79]
11#	$\text{OCl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HOCl}$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
12#	$2 \text{ OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
13#	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$1.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
14#	$\text{H}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
15#	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
16#	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
17#	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^{\bullet-}$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
18#	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	$7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	[65]
19#	$\text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
20#	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
21#	$\text{OH}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
22#	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet$	$1.3 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
23#	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet$	$3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[65]
24#	$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
25#	$2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[80]
26#	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$9.7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[80]
27#	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl}^{\bullet-} + \text{H}^+$	$2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	[77]
28#	$\text{HOCl}^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[77]
29#	$\text{HOCl}^{\bullet-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[81]
30#	$\text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^-$	$6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[78]
31#	$2 \text{ Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$	$8.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[82]
32#	$2 \text{ Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ Cl}^-$	$9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[78]
33#	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[78]
34#	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + 2 \text{ Cl}^- + \text{HO}_2^\bullet$	$1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[83]

35#	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^- + \text{O}_2$	$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[84]
36#	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{O}_2$	$2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[85]
37#	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HOCl}^{\bullet-}$	$4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[81]
38#	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClOH}^{\bullet} + \text{Cl}^-$	$1.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	[86]
39#	$\text{HClOH}^{\bullet} \rightarrow \text{HOCl}^{\bullet} + \text{H}^+$	$1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	[86]
40#	$\text{HClOH}^{\bullet} \rightarrow \text{Cl}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	[82]
41#	$\text{HClOH}^{\bullet} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[86]
42#	$\text{Cl}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HO}_2^{\bullet}$	$2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[78]
43#	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[76]
44#	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	22 s^{-1}	[87]
45#	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[76]
46#	$\text{Cl}_2 + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[88]
47#	$\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[9]
48#	$\text{HOCl} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2 + \text{Cl}^{\bullet}$	$7.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[76]
49#	$\text{HOCl} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{Cl}^{\bullet}$	$7.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[76]
50#	$\text{Cl}^{\bullet} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl}^{\bullet-}$	$1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[79]
51#	$2 \text{ClO}^{\bullet} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	$2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[65]
52#	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	[89]
53#	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{OCl}^- + \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[65]
54#	$\text{ClO}^{\bullet} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[82]
55#	$\text{ClO}_2^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClO}_2^{\bullet} + \text{OH}^-$	$6.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[90]
56#	$\text{ClO}_2^{\bullet} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	$4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[90]
57#	$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{ClO}_2^{\bullet} + 2 \text{Cl}^-$	$1.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[90]
58#	$\text{ClO}_2^- + \text{ClO}^{\bullet} \rightarrow \text{ClO}_2^{\bullet} + \text{OCl}^-$	$9.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[91]
59#	$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}^{\bullet} \rightarrow \text{ClO}_2^{\bullet} + \text{Cl}^-$	$7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[89]
60#	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	[65]
61#	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[65]
62#	$\bullet\text{OH} + \text{RG12} \rightarrow \bullet\text{OH-Prod.}$	$1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[14]
63#	$\text{O}^{\bullet-} + \text{RG12} \rightarrow \text{O}^{\bullet-}\text{-Prod.}$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	This study
64#	$\text{Cl}^{\bullet} + \text{RG12} \rightarrow \text{Cl}^{\bullet}\text{-Prod.}$	$2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[14]
65#	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{RG12} \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}\text{-Prod.}$	$1.26 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[14]
66#	$\text{ClO}^{\bullet} + \text{RG12} \rightarrow \text{ClO}^{\bullet}\text{-Prod.}$	$6.12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[14]

Table 5. Contribution of main radicals in the overall degradation rate of RG12
 (conditions: $C_0 = 10.1 \mu\text{M}$, $[\text{chlorine}]_0 = 0.5\text{-}2 \text{ mM}$, $\text{pH}_i 13$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Hypochlorite conc.	$\bullet\text{OH}$	O^\bullet	ClO^\bullet
0.5 mM	40%	43%	17%
0.6 mM	40%	44%	16%
0.8 mM	41%	44%	15%
1.2 mM	39%	43%	18%
2.0 mM	32%	35%	33%

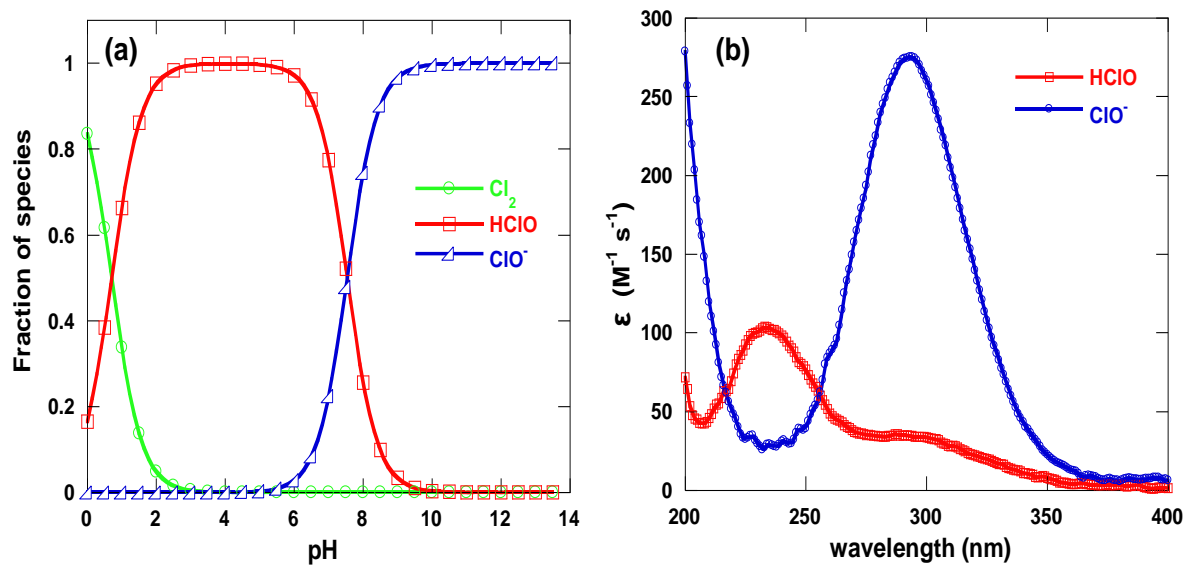


Fig. 1. Chlorine speciation in 0.5 mM of total chlorine solution **(a)**, and absorbivity of HOCl (pH 5) and OCl^- (pH 9) as a function of wavelength **(b)**. Modified from [14].

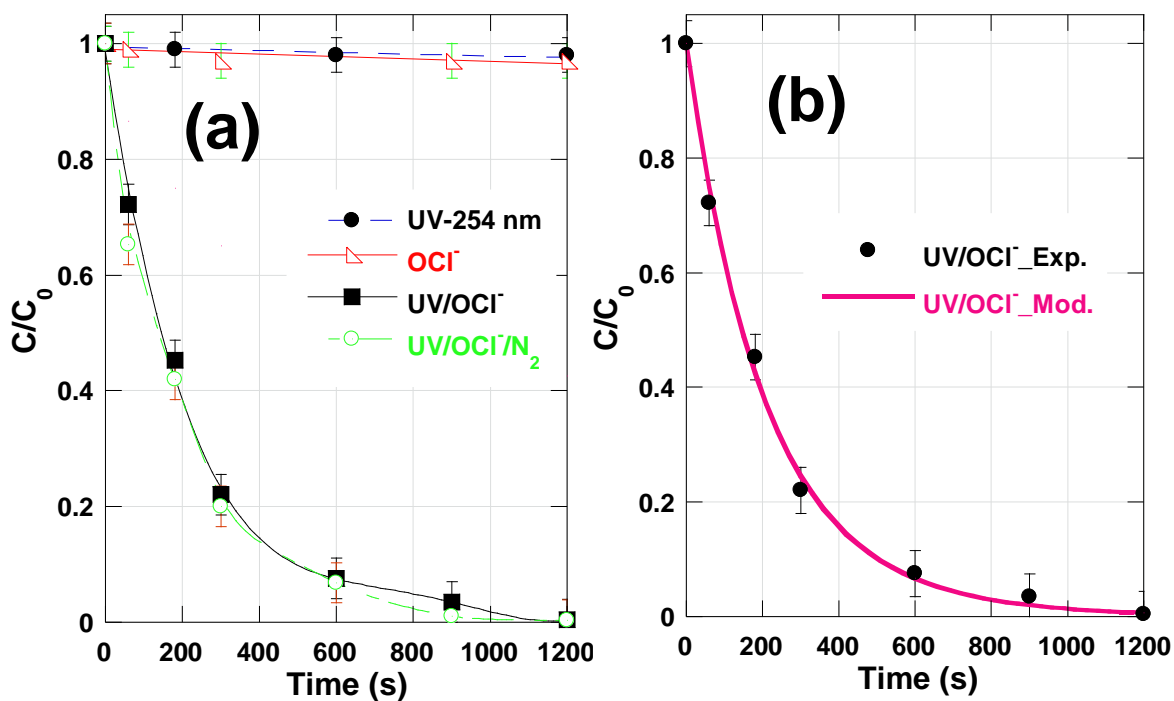


Fig. 2. (a) Experiment degradation profiles of RG12 upon UV light (254 nm), hypochlorite (OCl^-), UV/ OCl^- and UV/ OCl^-/N_2 systems at pH 13, and (b) confrontation between the experimental and predicting RG12's degradation profiles during the treatment by UV/ OCl^- . Conditions: $C_0 = 10.1 \mu M$, $[chlorine]_0 = 0.8 \text{ mM}$ and $Temp. = 25 \text{ }^\circ C$.

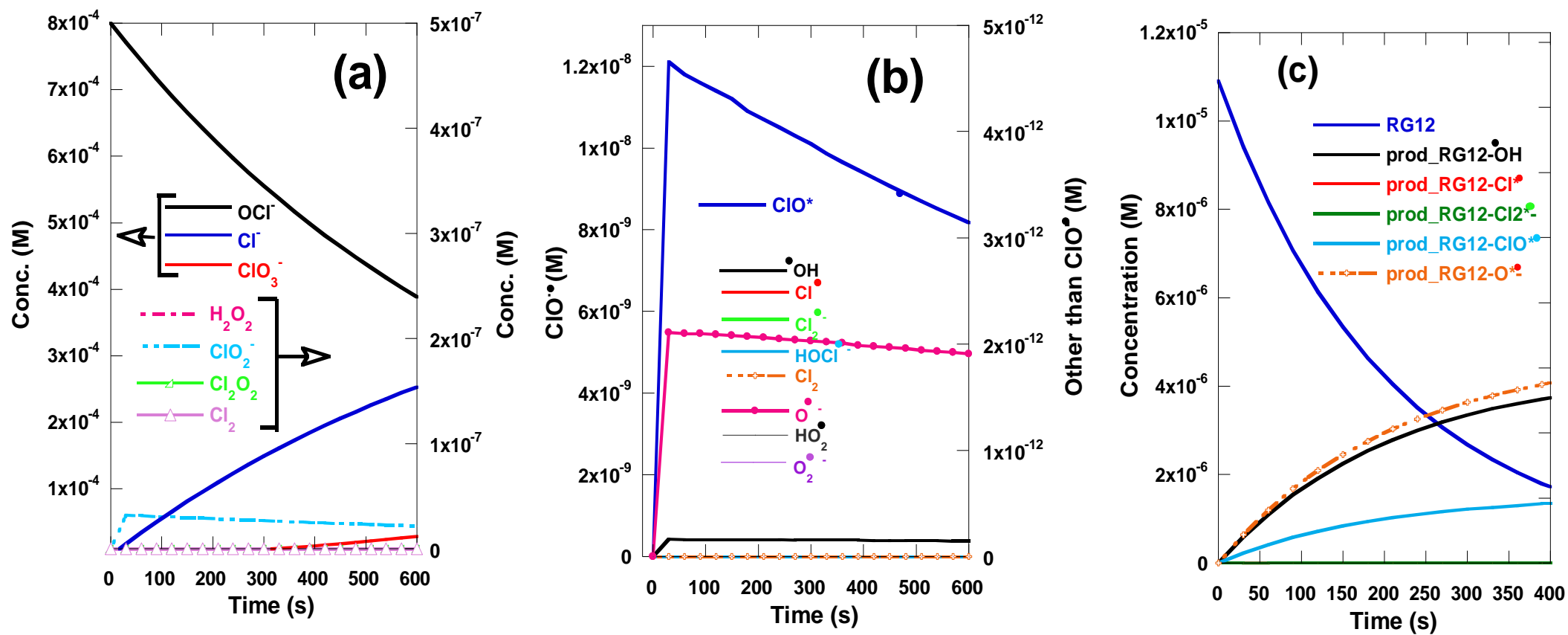


Fig. 3. Concentration profiles of the different species during the aqueous oxidation of RG12 by UV/CIO⁻ system at pH 13, under the conditions of Fig. 1(b).

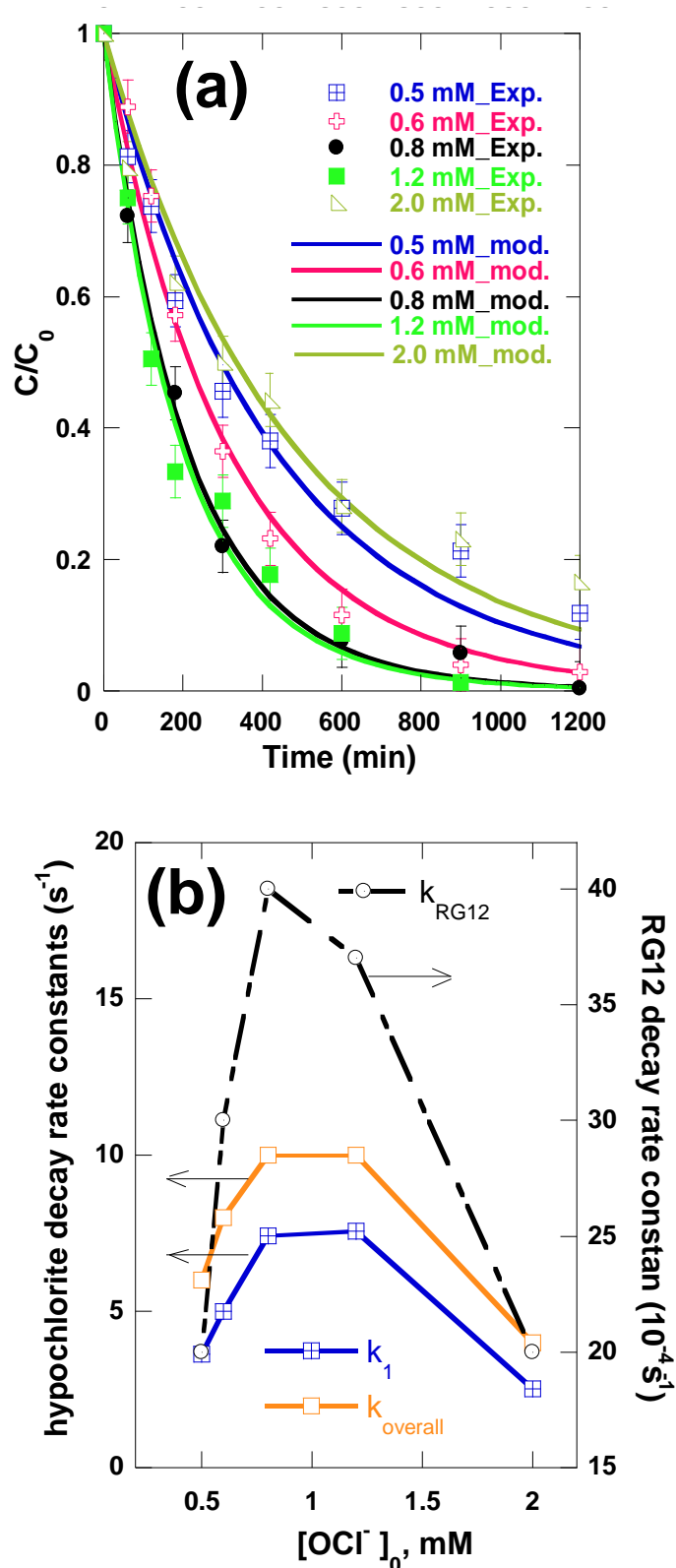


Fig. 4. (a) Experimental and predicted decay's profiles of RG12 upon UV/ OCl^- treatment for various hypochlorite concentration, and (b) the resulted first-order rate constants for chlorine and RG12 decays with respect to $[OCl^-]_0$. Conditions: $C_0 = 10.1 \mu M$, $[chlorine]_0 = 0.5-2 \text{ mM}$ and Temp = 25 °C.

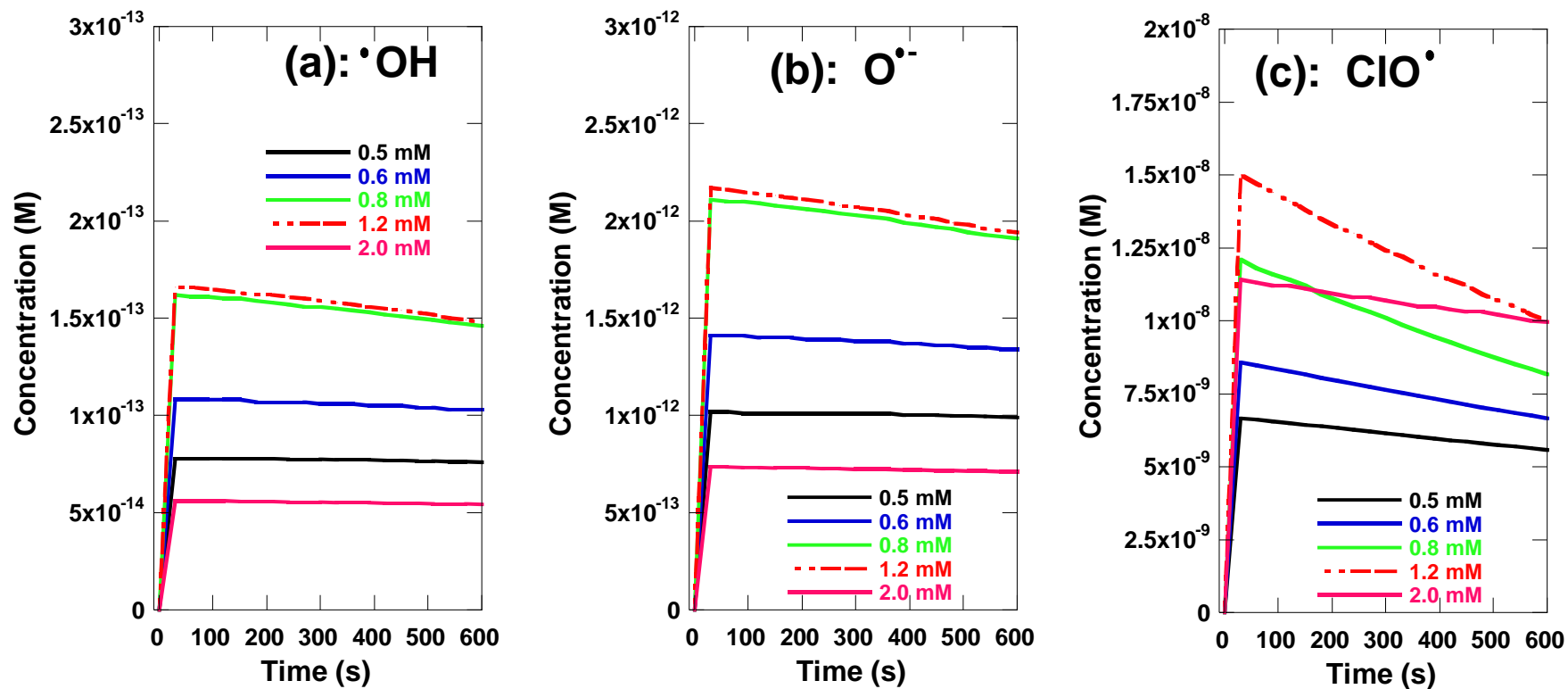


Fig. 5. Concentration profiles of the main radicals responsible for the degradation of RG12 ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{\bullet-}$, ClO^{\bullet}) for various initial hypochlorite concentrations, for the same conditions as in Fig. 4.



Nom et Prénom : Aouattef BELGHIT

Titre : Applications de Nouveaux Procédés d'Oxydation Avancés Pour La Dégradation
Des Polluants Organiques Modèles en Solutions Aqueuses

Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés, Option :
Génie Chimique

RESUME

Cette thèse porte sur l'application de nouveaux procédés d'oxydation avancés (POA), à savoir l'UV/chlore et le periodate/hydroxylamine (PI/HA), pour la destruction et la minéralisation de colorants textiles organiques réfractaires aux traitements physiques, chimiques et biologiques. La synergie résultante du couplage UV/chlore a été évaluée dans différentes conditions opératoires. L'impact des concurrents minéraux et organiques, ainsi que des matrices environnementales naturelles, sur la destruction du Reactive Green 12 (RG12) a été étudié expérimentalement. De plus, l'applicabilité du système dans des environnements fortement basiques a été examinée à la fois expérimentalement et par modélisation avancée, où des profils de radicaux ont été établis pendant la dégradation. Une étude complète a également été menée pour mieux comprendre le procédé PI/HA dans divers scénarios de traitement.

Les résultats ont montré que le traitement combiné UV et chlore pour la dégradation de RG12 était beaucoup plus synergique pour les concentrations moyennes de chlore et de RG12, à une température plus basse et dans la plage de pH de 5 à 10. Cependant, des conditions acides et des températures plus élevées affectent négativement l'effet synergique. De plus, une dose plus élevée de chlore réduit l'efficacité du procédé UV/chlore en consommant les radicaux générés pendant la photodissociation du chlore. L'étude a constaté que de faibles concentrations (1 mM) d'ions minéraux amélioraient le taux de dégradation du colorant, mais que leurs effets positifs diminuaient ou étaient même annulés à des concentrations élevées. Le procédé UV/chlore était très efficace pour dégrader les polluants dans les matrices sans matière organique, mais son potentiel diminuait dans les matrices riches en matière organique, comme les effluents d'eaux usées. Un modèle cinétique a été utilisé pour étudier la dégradation de RG12 à un pH fortement basique (pH 13) en utilisant des doses de chlore allant de 0,5 à 2 mM. Les radicaux primaires responsables de la dégradation ont été identifiés comme étant $O^{\bullet-}$, $\bullet OH$ et ClO^{\bullet} avec des contributions de 44%, 40% et 16%, respectivement. L'étude a montré que le modèle cinétique utilisé pouvait expliquer l'influence des concentrations de chlore sur les performances du procédé. Les résultats suggèrent que les polluants organiques persistants peuvent être efficacement oxydés dans un milieu fortement basique par le procédé UV/chlore.

Le procédé PI/HA a montré une capacité à éliminer plus de 50% de la concentration de colorant en seulement 10 secondes, avec une élimination de 80% atteinte en 10 minutes en utilisant un rapport molaire PI/HA de 1 (1,5/1,5 mM). Des ajustements supplémentaires pourraient entraîner une élimination de 100% en moins de 5 minutes. Le procédé réduit efficacement la matière organique, avec des réductions du carbone organique total (TOC) dépassant 80% à 60 minutes et ~90% à 120 minutes. La dégradation était plus efficace à un pH plus bas, à un rapport molaire PI/HA plus élevé et à une température liquide plus élevée. Le processus n'était pas affecté par de faibles concentrations d'anions minéraux et de tensioactifs, tandis que l'acide humique inhibait significativement le processus, comme cela a été observé lorsque les colorants étaient dégradés dans l'eau de rivière et les effluents d'eaux usées traitées. Cependant, des niveaux de dégradation plus élevés ont été observés dans l'eau minérale naturelle et l'eau de mer.

Mots clés : Traitement des eaux ; polluants persistants ; procédés d'oxydation avancés (POA);
UV/chlore ; periodate/hydroxylamine (PI/HA)

Directeur de thèse : Slimane MEROUANI, Université Salah Boubnider Constantine 3

Année Universitaire : 2022/2023