



Université de Constantine 3 Salah BOUBNIDER  
Faculté de génie des procédés  
Département génie pharmaceutique

**OXYDATION DE DEUX COLORANTS PHARMACEUTIQUES PAR PHOTOLYSE ET  
PHOTOCATALYSE DANS UN REACTEUR SOLAIRE EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE  
DES CATALYSEURS ET DES ADDITIFS**

THESE

Présentée pour l'Obtention du  
Diplôme de Doctorat troisième cycle en Génie des Procédés  
Option Génie Pharmaceutique

Par  
Hana BOUCHOUCHA

Année Universitaire  
2023-2024





Université de Constantine 3 Salah BOUBNIDER  
Faculté de génie des procédés  
Département génie pharmaceutique

N°deSérie:

N°d'Ordre:

## TITRE

# OXYDATION DE DEUX COLORANTS PHARMACEUTIQUES PAR PHOTOLYSE ET PHOTOCATALYSE DANS UN REACTEUR SOLAIRE EN ABSENCE ET EN PRESENCE DES CATALYSEURS ET DES ADDITIFS THESE

Présentée pour l'Obtention du  
Diplôme de Doctorat troisième cycle en Génie des Procédés  
Option Génie Pharmaceutique

Par  
Hana BOUCHOUCHA

### Devant le Jury Composé de:

Akila	BENAISSA	Présidente	Professeur	Université Constantine 3
Salim	BEKKOUCHE	Directeur	MCA	Université Constantine 3
Fouzia	CHIKHI	Examinatrice	MCA	Université Constantine 3
Sihem	BELAIDI	Examinatrice	MCA	Université Constantine 1
Hamza	FARKOUS	Examinateur	MCA	Université Annaba
Karroum	DARBAL	Examinateur	Professeur	ENP-Constantine
Mohammed	BOUHELASSA	Invité	Professeur	Université Constantine 3
Mohamed Habib	BELMAHI	Invité	MCA	Université Constantine 3

Année Universitaire  
2023-2024

## REMERCIEMENTS

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

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

Je remercie profondément mon Directeur de thèse, Monsieur BEKKOUCHE Salim, Maître de conférences à la faculté de génie des procédés université de Constantine 3, pour l'intérêt constant qu'il a réservé à ce travail, pour sa disponibilité permanente et pour ses orientations et remarques pointues, tout au long de cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur Slimane MEROUANI, professeur à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail. J'ai beaucoup apprécié ses qualités humaines, sa générosité, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

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

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Madame Fouzia CHIKHI Maître de conférences à la faculté de génie des procédés université de Constantine 3, Sihem BELAÏDI Maître de conférences à l'université de Constantine 1, Monsieur Karroum DARBAL, Professeur à l'ENP- Constantine, et Monsieur Hamza FERKOSS, Maître de conférences à l'université de ANNABA, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.



## Table des Matières

	<b>Page</b>
Liste des Figures .....	viii
Liste des Tableaux.....	xi
Liste Des Abréviations.....	xii
RESUME.....	xiv
Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
1.1 Pollution des eaux .....	4
1.1.1 Définition .....	4
1.1.2 Principaux polluants de l'eau.....	4
1.1.3 Sources de la pollution .....	5
1.1.4 Impact de la pollution.....	6
1.2 Les colorants .....	6
1.2.1 Classification des colorants .....	7
1.2.1 Répercussions des Colorants sur l'Environnement.....	8
1.3 Procédés de Traitement des Effluents .....	9
1.3.1 Procédés Physiques .....	10
1.3.2 Procédés Chimiques .....	10
1.3.3 Procédés Biologiques .....	10
1.4 Procédés d'Oxydation Avancés (POA).....	10
1.4.1 Définition et Fondement des procédés d'Oxydation Avancée.....	10
1.4.2 Les Oxydants réactifs.....	11
1.4.3 Les procédés photochimiques .....	13
1.4.5. Méthodes POA Hétérogènes .....	14
1.5 Conclusion.....	15
<b>CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES</b>	
2.1 Réactifs.....	19
2.2 LES COLORANTS MODELES UTILISES .....	20
2.3 Matériel .....	23
2.3.1 Montage Expérimental .....	23
2.4 Méthodologie .....	27

CHAPITRE III : Activation solaire du chlore pour une élimination efficace de la rhodamine B en pH basique fort : conditions de traitement, détection des radicaux et l'effet du nanocatalyseur TiO<sub>2</sub>

3.1 Introduction .....	32
3.2 Efficacité du Processus Solaire-Chlore en Milieu Basique .....	35
3.3 L'effet de la concentration initiale .....	38
3.4 Effet de la Température (T).....	40
3.5 Carbone Organique total .....	42
3.6 Analyse des Espèces Réactives Impliquées dans la Dégradation du RhB par le Processus Solaire-L/Chlore.....	43
3.7 Effet du nanocatalyseur TiO <sub>2</sub> .....	46
3.8 Conclusions .....	51

CHAPITRES VI : Oxydation d'un colorant pharmaceutique Carmoisine supra par différents procédés dans un réacteur solaire

4.1 Introduction .....	51
4.2. Procédé (Solaire-L/TiO <sub>2</sub> /KPS/Fe <sup>2+</sup> ) .....	52
4.3 Effets de quelques paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation de la Carmoisine Supa (CS) par le procédé (Solaire-L/TiO <sub>2</sub> /KPS/Fe <sup>2+</sup> ) .....	59
4.3.1 Effet de la concentration initiale du KPS .....	60
4.3.2 Effet du catalyseur hétérogène .....	61
4.3.3 Effet du pH .....	66
4.3.4 Effet de la température .....	67
4.3.5 Effet de concentration initiale du CS.....	70
4.3.6 Effet des ions Fe <sup>2+</sup> .....	71
4.4 Piégeage des radicaux libres.....	74
4.5 Effet des matrices .....	75
4.7 Conclusion.....	79
Conclusion générale .....	84
Références bibliographiques .....	85

## Liste des Figures

Figure	Page
1. 1Équilibre d'une solution de dichlore, d'acide hypochloreux et d'hypochlorite de sodium.....	13
1.3 Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le TiO <sub>2</sub> comme photocatalyseur .....	15
2.1 Carmoisine Supra (CS).....	20
2.2 Structure chimique de Carmoisine supra (CS).....	20
2.3 RHODAMINE B.....	22
2.4 Structure chimique de Rhodamine B (RhB).....	22
2.5 Schéma simplifié le Montage Expérimental employé dans cette étude .....	24
2.6 Spectre d'absorption UV-visible de la RB en solution aqueuse .....	28
2.7 Courbe d'étalonnage de Rhodamine B .....	29
2.8 Spectre d'absorption UV-visible de la CS en solution aqueuse .....	31
2.9 Courbe d'étalonnage du Carmoisine supra .....	31
3.1 Dégradation du RhB lors de (a) l'irradiation par la lumière solaire (Solaire-L), (b) l'utilisation de chlore, et (c) les systèmes Solaire-L/chlore (C <sub>0</sub> = 10 µM, pH 11, et température de 25 ± 2 °C .....	36
3.2 L'effet de la concentration initiale de RhB sur sa dégradation : (a) cinétique de la dégradation et (b) taux de dégradation initial, r <sub>0</sub> (C <sub>0</sub> = 5–25 µM, pH 11, et temp. 25 ± 2 °C .....	38
3.3 Effet de la température sur la dégradation du RhB par (a) le processus Solaire-L/chlore et (b) le processus chlore (C <sub>0</sub> = 10 µM, pH 11, et température 25-55 °C) .....	41
3.4 Évolution des (a) spectres UV-Vis du RhB et (b) réduction de la COT au cours du traitement par le processus Solaire-L/chlore (C <sub>0</sub> = 10 µM, pH 11 et température de 25 ± 2 °C .....	43
3.5 Tests de récupération utilisant BA, TBA, acide ascorbique et N2-saturation lors de la dégradation du RhB par le système Solaire-L/chlore à pH 11.....	45
3.6 Comparaison de différents processus photolytiques et photocatalytiques sur la dégradation de RhB (C <sub>0</sub> = 10 µM, pH 11 et température de 25 à 55 °C .....	45
4.1 Cinétique d'oxydation de la CS par différents systèmes (conditions : C <sub>0</sub> = 20µM, [KPS] <sub>0</sub> =50 ppm, [Fe <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> =0.65 g/L, [TiO <sub>2</sub> ] =1 g/L, pH=4. T = 25°C) .....	52
4.2 Variation de la vitesse initiale de différents procédés de dégradation du colorant Carmoisine Supra .....	54
4.3 Effet de concentration initiale du K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> sur la cinétique de dégradation de la Carmoisine Supra CS par la combinaison (Solaire-L/TiO <sub>2</sub> /KPS/ Fe <sup>2+</sup> ). CS (C <sub>0</sub> =20 µM) en présence KPS (0.1-1 g/L), pH = 4, Fe (II) (50ppm), TiO <sub>2</sub> =1 g/L et T= 25°C .....	60
4.4 Evolution de la Vitesse initiale de la dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS en fonction de la concentration de K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	61
4.5 Effet de la quantité initiale de TiO <sub>2</sub> sur la dégradation de la CS (C <sub>0</sub> =20µM) en présence KPS = 0.65 g/L, pH = 4, Fe <sup>2+</sup> = 50ppm, TiO <sub>2</sub> = 0.1- 1 g/L et T = 25°C.....	63
4.6.1 Effet du pH sur la vitesse initiale de dégradation des Carmoisine Supra CS.....	64



4.7 Influence du pH initial de la solution sur La dégradation de la CS ( $C_0 = 20 \mu\text{M}$ ) en présence $[\text{KPS}]_0 = 0.65 \text{ g/L}$ , $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$ et $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ .....	66
4.8 Influence de la température de la solution sur La dégradation de la CS ( $C_0 = 20 \mu\text{M}$ ) en présence $[\text{KPS}]_0 = 0.65 \text{ g/L}$ , $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$ et $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ .....	68
4.9 Effet de la température sur la vitesse initiale de dégradation des Carmoisine Supra CS .....	69
4.10 Effet de la concentration initiale de la CS sur la dégradation de la CS ( $C_0=20\text{-}200 \mu\text{M}$ ) en présence $\text{KPS} = 0.65 \text{ g/L}$ , $\text{pH} = 4$ , $\text{Fe}^{2+} = 50\text{ppm}$ , $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ , $T=25^\circ\text{C}$ .....	70
4.11 Effet de la concentration initiale des ions $\text{Fe}^{2+}$ sur la dégradation de la Carmoisine Supra CS = $20 \mu\text{M}$ , $\text{KPS} = 0.65 \text{ g/L}$ , $\text{pH} = 4$ , $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ , $T=25^\circ\text{C}$ .....	72
4.12 Evolution de la Vitesse initiale de la dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS en fonction de la concentration initiale du $\text{Fe}^{2+}$ .....	72
4.13 Influence des capteurs de radicaux spécifiques (Phénol et de Propanol-2) sur la cinétique de dégradation de la CS par le processus (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ / $\text{KPS}/\text{Fe}^{2+}$ ), CS = $20\mu\text{M}$ ; $\text{KPS} = 0.65 \text{ g/L}$ , $\text{pH} = 4$ , $\text{Fe}^{2+} = 50\text{ppm}$ , $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$ .....	74
4.14 Variation de la Vitesse initiale de dégradation de la Carmoisine Supra CS par le processus (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ / $\text{KPS}/\text{Fe}^{2+}$ ) en absence et présence des capteurs de radicaux le Phénol et le Propanol-2.....	75
4.15 Influence des Milieux complexes sur la dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS, CS = $20\mu\text{M}$ ; $\text{KPS} = 0.65 \text{ g/L}$ , $\text{pH} = 4$ , $\text{Fe}^{2+} = 50 \text{ ppm}$ , $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$ .....	76
4.16 Evolution de la Vitesse initiale de la dégradation de la Carmoisine Supra CS pour différent milieu.....	77
4.17 Evolution de minéralisation de la Carmoisine Supra CS par le processus (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ / $\text{KPS}/\text{Fe}^{2+}$ ), CS = $20\mu\text{M}$ ; $\text{KPS} = 0.65 \text{ g/L}$ , $\text{pH} = 4$ , $\text{Fe}^{2+} = 50\text{ppm}$ , $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$ .....	78

## Liste des Tableaux

Tableau	Page
1.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	7
2.1 Réactifs utilisés.....	19
2.2 Caractéristiques physiques et chimiques de la Carmoisine supra .....	21
2.3 Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B.....	23
2.4 Matériels et équipements de laboratoire utilisés.....	25
4.1 Pourcentage de dégradation du colorant Carmoisine Supra CS par ordre croissant pour différents systèmes de traitement.....	53
4.2 L'évaluation de la synergie S (%) .....	65
4.3 Principales caractéristiques de l'eau minérale et l'eau de mer.....	77

## Liste Des Abréviations

ADN : Acide Désoxyribose Nucléique.  
Asc .Ac : acide ascorbique  
ARN : Acide Ribot Nucléique.  
BA : Acide benzoïque  
BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Ion bromate  
C : Concentration du colorant à l'instant t (mg L<sup>-1</sup>)  
C<sub>0</sub> : Concentration initiale [mgL<sup>-1</sup>]  
ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> : Ion chlorite  
COT : Carbone organique total [mg L<sup>-1</sup>]  
CS : Carmoisine Supra  
DBO : Demande biologique en oxygène [mg L<sup>-1</sup>]  
DCO : Demande chimique en oxygène [mg L<sup>-1</sup>]  
EC : l'électrocoagulation  
EF : l'électro-Fenton  
EO : l'électro-oxydation  
ERC : Espèces Réactives Chlorées  
h<sup>+</sup> : Trou positif  
h<sub>v</sub>: Hight Voltrage.  
IO<sub>4</sub><sup>-</sup> : Ion periodate  
k<sub>i</sub>: Constante de vitesse [M-1s<sup>-1</sup>]  
KPS : Persulfate de Potassium.  
min : Minute  
POA : Procédés d'oxydation avancés.  
poll : Polluant  
pzc : point de charge nulle  
r<sub>0</sub> : Vitesse initiale de dégradation [mg L-1 min-1]  
RhB : Rhodamine B  
Solaire-L : lumière solaire  
SPC : Sous-produits de Chloration.  
T : température  
t : temps  
TBA : tert-butanol  
TiO<sub>2</sub> : dioxyde de titane  
UV : ultraviolet.  
V: volt.  
Vini : Vitesse initiale.  
E : absorptivité [m<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]  
ZnO : oxyde zinc.  
Λ : longueur d'onde  
Λ<sub>max</sub> : longueur d'onde d'absorption maximale  
μm : micro molaire.

## RESUME

Dans le cadre de cette étude, nous avons investigué deux systèmes innovants, Solaire-L/chlore/TiO<sub>2</sub> et Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>, dans le but de traiter deux colorants synthétiques, à savoir la Rhodamine B (RhB) et la Carmoisine Supra (CS). Le système Solaire-L/chlore a montré le processus de dégradation de la Rhodamine B (RhB) dans un environnement fortement basique (11) en utilisant le Solaire-L et le chlore. Il est apparu que ni la lumière solaire seule ni la chloration n'entraînaient de dégradation. En revanche, le processus Solaire-L/chlore s'est avéré efficace, permettant une élimination complète en seulement 30 minutes avec l'utilisation de 10<sup>3</sup> µM de ClO<sup>-</sup>. De plus, ce processus a entraîné une réduction significative de la COT, soit 60 % après 120 minutes et 80 % après 240 minutes. Ces résultats suggèrent que les espèces <sup>•</sup>OH/O<sup>-</sup> et les espèces réactives de chlore (ERC) ont participé au processus de dégradation. Les performances du processus se sont améliorées avec la diminution de la concentration initiale du colorant et l'augmentation de la température. L'ajout d'un photocatalyseur TiO<sub>2</sub> au système Solaire-L/chlore a amélioré l'efficacité de dégradation de la RhB de plus de 30 %. Il a été constaté que ni l'adsorption (sur TiO<sub>2</sub>) ni la photolyse Solaire-L/TiO<sub>2</sub> n'ont contribué à l'élimination du colorant par le système Solaire-L/TiO<sub>2</sub>. Au contraire, l'amélioration associée au système Solaire-L/chlore/TiO<sub>2</sub> a été liée à la participation de l'hypochlorite aux réactions photocatalytiques à la surface du catalyseur. Une discussion approfondie de l'effet du TiO<sub>2</sub> a été menée en fonction des propriétés physico-chimiques de la RhB et du catalyseur TiO<sub>2</sub> par rapport au pH de la solution. Le deuxième Système Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup> a exploré la dégradation du colorant Carmoisine Supra (CS) en utilisant un système combinant quatre procédés : Solaire-L, TiO<sub>2</sub>, KPS et Fe<sup>2+</sup>. Les principaux résultats indiquent que l'absence d'irradiation UV-visible entraîne une dégradation quasi-nulle pour les procédés KPS seul, TiO<sub>2</sub> seul et Fe<sup>2+</sup> seul, alors qu'une amélioration significative est observée lorsqu'ils sont combinés avec le procédé Solaire-L. La vitesse initiale de dégradation de CS augmente avec l'augmentation de la quantité de TiO<sub>2</sub>, la quantité optimale est de 1 g/L, et elle est proportionnelle à la concentration initiale en CS. Le pH 4 est favorable à la dégradation de CS, tandis que l'ajout d'ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> à une concentration optimale de 0,65 g/L accélère le processus. La présence d'ions Fe<sup>2+</sup> active la décomposition de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> en SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en HO<sup>•</sup> et OH<sup>-</sup>, favorisant ainsi l'oxydation de CS. De plus, la présence de piègeurs de radicaux, tels que le Phénol et le Propanol-2, confirme leur rôle dans la dégradation de CS. Il est également noté que la dégradation de CS est moins efficace dans des milieux d'eau minérale et d'eau de mer par rapport à l'eau distillée.

**Mots-clés :** Solaire-L; Chlore ; TiO<sub>2</sub> ; Rhodamine B; KPS ; Fe<sup>2+</sup> ; Carmoisine Supra CS.

## ABSTRACT

In this study, we investigated two innovative systems, Solar-L/chlorine/TiO<sub>2</sub>, and Solar-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>, with the aim of treating two synthetic dyes, Rhodamine B (RhB) and Carmoisine Supra (CS). The Solar-L/chlorine system revealed the degradation process of Rhodamine B (RhB) in a highly alkaline environment (pH 11) using Solar-L and chlorine. It became evident that neither solar light alone nor chlorination resulted in degradation. However, the Solar-L/chlorine process proved effective, achieving complete removal in just 30 minutes with the use of 10<sup>3</sup>μM ClO<sup>-</sup>. Furthermore, this process significantly reduced COT, with an 60% decrease after 120 minutes and an 80% reduction after 240 minutes. Our findings suggest that <sup>•</sup>OH/O<sup>-</sup> species and reactive chlorine species (ERC) played a role in the degradation process. Process performance improved with decreasing initial dye concentration and increasing temperature. The addition of TiO<sub>2</sub> to the Solar-L/chlorine system improved RhB degradation efficiency by more than 30%. It was found that neither adsorption (onto TiO<sub>2</sub>) nor Solar-L/TiO<sub>2</sub> photolysis contributed to dye removal in the Solar-L/chlorine/TiO<sub>2</sub> system. Instead, the enhancement in this system was linked to hypochlorite's involvement in the photocatalytic reaction on the catalyst's surface. A comprehensive discussion of TiO<sub>2</sub>'s effect was conducted based on the physicochemical properties of RhB and TiO<sub>2</sub> concerning solution pH. The second system, Solar-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>, explored the degradation of the pharmaceutical dye Carmoisine Supra (CS) using a combination of four processes: Solar-L, TiO<sub>2</sub>, KPS, and Fe<sup>2+</sup>. The primary results indicate negligible degradation in the absence of UV-visible irradiation for the KPS, TiO<sub>2</sub>, and Fe<sup>2+</sup> processes. However, a significant improvement was observed when they were combined with the Solar-L process. The CS degradation rate increased with the quantity of TiO<sub>2</sub>, the optimal quantity was 1 g/L, and it was proportional to the initial CS concentration. An acidic pH (4) favored CS degradation, while the addition of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions at an optimal concentration of 0.65 g/L accelerated the process. The presence of Fe<sup>2+</sup> ions activated the decomposition of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> into SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into HO<sup>•</sup> and OH<sup>-</sup>, enhancing CS degradation. Additionally, the presence of radical scavengers, such as Phenol and Propanol-2, confirmed their role in the photocatalytic degradation of CS. It is worth noting that CS degradation was less effective in mineral and seawater compared to distilled water.

**Keywords:** Solar-L; Chlorine; TiO<sub>2</sub>; Rhodamine B; KPS; Fe<sup>2+</sup>; Carmoisine Supra CS.

## ملخص

في هذه الأطروحة، قمنا بدراسة نظامين مبتكرين، النظام الأول اشعة الشمس/كلور/ثاني اوكسيد التيتان

و نظام (اشعة الشمس / ثاني اوكسيد التيتان/ مويساتوبلاي نائثتاتيربك / ديدحلا نويأ) ، بهدف معالجة اثنين من الصبغات الاصطناعية، وهما رودامين ب Rhodamine RhB و Carmoisine Supra CS. أظهر نظام الكلور عملية تحلل رودامين RhB في بيئة أساسية قوية (الرقم الهيدروجيني (11) باستخدام اشعة الشمس والكلور. وبعد نصف ساعة ظهر أن ضوء الشمس وحده أو الكلور لم يتسببا في أي تدهور. في المقابل، أثبتت عملية اشعة الشمس الكلور فعاليتها، مما يسمح بإزالة الكاملة خلال 30 دقيقة فقط باستخدام 1000 ميكرومتر  $\text{ClO}^-$  بالإضافة إلى ذلك، أدت هذه العملية إلى انخفاض كبير في COT، بنسبة 60% بعد 120 دقيقة و80% بعد 240 دقيقة. تشير نتائجنا إلى أن أنواع  $\text{OH}^-/\text{O}^-$  وأنواع الجذور الكلورية التفاعلية (ERC) شاركت في عملية التحلل. تم تحسين أداء العملية مع انخفاض تركيز الملوثات الأولي وزيادة درجة الحرارة (حتى 55 درجة مئوية). أدت إضافة المحفز الضوئي  $\text{TiO}_2$  إلى نظام اشعة الشمس الكلور إلى تحسين كفاءة تحلل RhB بأكثر من 30%. لقد وجد أنه لم يساهم أي من الامتزاز (على  $\text{TiO}_2$ ) أو التحلل الضوئي اشعة الشمس/ثاني اوكسيد التيتان في إزالة الصبغة. على العكس من ذلك، ارتبط التحسن المصاحب لنظام اشعة الشمس/كلور/ثاني اوكسيد التيتان بمشاركة الهيبوكلوريت في التفاعل التحفيزي الضوئي على سطح المحفز. تم إجراء مناقشة متعمقة لتأثير ثاني اوكسيد التيتان استناداً إلى الخواص الفيزيائية والكيميائية للصبغ RhB والمحفز الضوئي  $\text{TiO}_2$  فيما يتعلق بدرجة الحموضة للمحلول. النظام الثاني للاكسدة يمثّل في نظام اشعة الشمس/ثاني اوكسيد التيتان/ايون  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /ايون ديدحلا نويأ الذي يستخدمه اربعة أنظمة اكسدة لاصباغ من نوع Carmoisine Supra (CS) كل على حدا او مجموعين. النتائج المتحصل عليها تدل على انه لا توجد اكسدة في حالة غياب اشعة الشمس بالنسبة للنظام اشعة الشمس Solaire-L وحده او النظام/ثاني اوكسيد التيتان  $\text{TiO}_2$  وحده او نظام ايون  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  وحده او نظام ايون ديدحلا نويأ وحده. وقد لوحظ ان هناك تحسن ملحوظ في حالة جمع بين نظام اشعة الشمس مع كل نظام على حدا. السرعة الابتدائية للاكسدة تزداد بازدياد كمية ثاني اوكسيد التيتان والقيمة الفضلى وجدت تساوي 1 غ/ل و تزداد بازدياد التركيز الابتدائي للصبغ (Carmoisine Supra CS). احسن قيمة pH للاكسدة هي الرقم الهيدروجيني 4. بينما اضافة ايون مويساتوبلاي نائثتاتيربك بتركيز 0.65 غ/ل يسرع عملية الاكسدة. ووجود ديدحلا نويأ يحفز انقسام ايون مويساتوبلاي نائثتاتيربك الي الجذر الفعال  $\text{SO}_4^\bullet$  و جزيء  $\text{H}_2\text{O}_2$  الي الجذر الفعال  $\text{HO}^\bullet$  و ايون  $\text{OH}^-$  محسننا بذلك اكسدة CS. بالاضافة الى وجود صاندي الجذور الفعالة الفينول و البروبانول 2' يؤكد هوية الجذور الفعالة المسؤولة عن الاكسدة. كما انه لوحظ ان الاكسدة في وسط ماء معدني او ماء البحر اقل فاعلية من الاكسدة في وسط ماء مقطر.

الكلمات المفتاحية: اشعة الشمس , الكلور , ثاني اوكسيد التيتان , ايون ديدحلا , الاصبغة.

## ***INTRODUCTION GENERALE***

## *Introduction générale*

L'eau est un élément constitutif majeur des organismes vivants et un élément essentiel de toutes les formes de vie. Sa disponibilité et son abondance jouent un rôle important dans le développement et l'évolution des sociétés. Actuellement, l'eau douce représente moins de 1% de l'eau totale sur Terre. Du fait de nos rejets toujours croissants de substances toxiques dans les liquides, solides et gaz, la qualité des composants (0,1%) utilisables et potentiellement utilisables par l'homme se dégrade régulièrement, parfois de manière irréversible [1].

L'utilisation de l'eau génère un sous-produit appelé eaux usées ou eaux résiduelles. Les polluants présents dans l'eau proviennent de diverses sources, et leur rejet dans l'environnement naturel constitue la principale source de pollution affectant les cours d'eau et même l'écosystème tout entier [2]. Les colorants sont largement utilisés dans les produits d'impression, l'alimentation, les produits cosmétiques et cliniques, jouant un rôle prédominant dans l'industrie textile en raison de leur stabilité chimique et de leur facilité de synthèse [3].

Malgré les efforts considérables déployés pour traiter les eaux usées colorées, il est malheureusement estimé que seulement 60 % des eaux usées sont acheminées vers les stations de traitement, le reste étant rejeté dans l'environnement naturel [1]. De plus, des études ont révélé que certains colorants peuvent même être cancérigènes [4]. La complexité structurale et la toxicité de leurs molécules rendent ces composés non biodégradables, et ils ne peuvent souvent pas être éliminés par les méthodes conventionnelles de traitement de l'eau [5]. Les colorants sont largement utilisés dans l'impression, l'alimentation, les cosmétiques et les produits cliniques, en particulier dans les industries textiles en raison de leur stabilité chimique et de leur facilité de synthèse [3]. De nombreux processus chimiques ou physiques sont actuellement utilisés. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. Parmi les dernières avancées en matière de traitement de l'eau, le Processus d'Oxydation Avancée (POA) a suscité de l'intérêt. Initialement définis par Glaze et al. Comme des processus impliquant la génération de radicaux hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) en quantités suffisantes pour influencer la purification de l'eau [6].



Cependant, de nos jours, le terme "POA" est largement utilisé pour décrire les processus d'oxydation chimique utilisant des oxydants forts tels que les radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), les atomes de chlore ( $\text{Cl}^{\bullet}$ ), et d'autres, en plus de  $\text{HO}^{\bullet}$ . Selon les oxydants forts utilisés, les POA ont émergé comme des processus de dégradation prometteurs pour les composés organiques persistants biologiquement et/ou chimiquement. Divers types de POA ont été proposés, notamment le processus de Fenton, les POA à base d'ozone comme l'ozonation avec le peroxyde d'hydrogène ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ), et les POA à base d'irradiation ultraviolette (UV) [7].

- **Présentation du travail effectué**

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Le premier chapitre débute par une introduction sur les problèmes de pollution aquatique causée par les colorants, suivi d'une revue détaillée des procédés d'oxydation avancée utilisés pour lutter contre cette pollution.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes employées dans cette étude, comprenant la description des dispositifs, les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques.

Le troisième chapitre, Dans les résultats de la dégradation du colorant, la rhodamine B, en solution aqueuse sont présentés pour les deux systèmes : (solaire-L /rhodamine B/chlorure) et (solaire-L /rhodamine B/chlorure/ $\text{TiO}_2$ ). Les résultats paramétriques détaillent l'impact de divers facteurs sur les réactions de dégradation, tels que la concentration de la rhodamine B, le pH initial de la solution du polluant, la concentration en chlorure et l'ajout de pièges.

Le quatrième chapitre, se concentre principalement sur une étude de la dégradation photocatalytique du Carmoisine Supra par le procédé (Carmoisine Supra/persulfate de sodium/ $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$ ). Les cinétiques de décomposition de ce colorant ont été suivies en utilisant le spectre UV visible. De plus, le carbone organique total (COT), le système a été surveillés pendant la réaction de dégradation afin de déterminer leur niveau de minéralisation. L'étude des paramètres opérationnels tels que la concentration du colorant, des catalyseurs et des oxydants, le pH initial et l'ajout de pièges a été réalisée.

Enfin, une conclusion générale résumant les résultats majeurs de cette étude.

*CHAPITRE I*

*REVUE BIBLIOGRAPHIQUE*

## CHAPITRE I

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1.1 Pollution des eaux

##### 1.1.1 Définition

La pollution de l'eau se réfère à toute contamination d'origine humaine qui altère la qualité de l'eau, réduisant son utilité pour les êtres humains et les organismes naturels. Cette pollution peut également perturber l'environnement physique et limiter les opportunités de loisirs en plein air. Les sources de pollution peuvent inclure des micro-organismes, des produits chimiques et des déchets industriels, affectant les rivières, les eaux souterraines, les eaux saumâtres, ainsi que les précipitations, la rosée, la neige et la glace polaire [14].

Les eaux usées, quelles que soient leurs origines, contiennent des éléments indésirables qui, selon leur quantité et leur composition, présentent un danger réel pour l'environnement et pour ceux qui les utilisent. Le traitement de ces éléments toxiques nécessite une approche bien conçue. Cependant, avant de mettre en place un processus de traitement, il est essentiel de caractériser quantitativement et qualitativement l'effluent à traiter [15].

##### 1.1.2 Principaux polluants de l'eau

Il existe plusieurs classifications de la pollution, en fonction du type de polluant. On peut regrouper la pollution en trois catégories principales [13].

###### a. Pollution chimique

Elle provient généralement des déversements d'eaux usées contenant des produits d'entretien, des hydrocarbures et des métaux lourds [16].

###### b. Pollution physique

Il s'agit de la modification de la structure physique d'un environnement pollué par divers facteurs. Cela inclut la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique

(réchauffement de l'eau par des installations industrielles ou des eaux de refroidissement) et la pollution atomique (résidus d'installations nucléaires et accidents nucléaires) [16].

### **c. Pollution microbiologique**

Cette forme de pollution se développe en parallèle avec la pollution organique, entraînant la prolifération de germes d'origine humaine ou animale, dont certains sont hautement pathogènes. Les micro-organismes tels que les bactéries, les virus et les parasites sont présents dans les eaux polluées [17].

### **1.1.3 Sources de la pollution**

Il existe des sources naturelles de pollution de l'eau, telles que les sources toxiques, les fuites de pétrole, l'érosion et la sédimentation. Cependant, la majeure partie des discussions sur la pollution de l'eau est liée aux changements d'origine humaine qui affectent la qualité de l'eau et son utilisation [16].

On peut distinguer quatre principales sources d'eaux polluées [16]:

#### **a. Eaux usées domestiques**

Ces eaux résultent d'activités humaines telles que les excréments humains et les eaux grises. Elles contiennent généralement des matières organiques, de l'azote et du phosphore [17].

#### **b. Eaux usées industrielles**

Elles sont principalement composées de déchets organiques et de polluants chimiques tels que les hydrocarbures, les traces de métaux, les solvants et les colorants [19].

#### **c. Eaux usées agricoles**

Ces eaux proviennent de l'utilisation intensive d'engrais et de pesticides. L'utilisation répandue de ces produits est à l'origine de la présence de nitrates et d'oligo-éléments métalliques (zinc, cuivre, plomb, etc.) dans l'eau [17].

#### **d. Eaux pluviales**

Les eaux pluviales constituent une source naturelle majeure de pollution de l'eau, car elles dissolvent les polluants atmosphériques et emportent les particules avec elles [20].

#### **1.1.4 Impact de la pollution**

Le rejet non traité des eaux usées dans les milieux aquatiques peut entraîner des dommages irréversibles pour la santé des êtres vivants et pour les écosystèmes.

##### **a. Sur l'environnement**

Le rejet direct des eaux usées dans l'environnement présente de nombreux risques pour la survie et l'équilibre écologique des organismes. Par exemple, un excès d'azote et de phosphore peut provoquer un phénomène appelé eutrophisation, favorisant la prolifération végétale et réduisant la teneur en oxygène dissous, ce qui à long terme peut causer la mort de nombreux organismes aquatiques [16]. La qualité de l'eau a un impact direct sur les milieux aquatiques, altérant la température et le pH, perturbant le développement normal de la faune et de la flore [21].

##### **b. Sur la santé humaine**

L'eau est une ressource vitale pour l'humanité. La pénurie ou la mauvaise qualité de l'eau est à l'origine de nombreuses maladies dans le monde, en particulier dans les pays en développement, où 80 % des maladies sont attribuables à l'eau [17].

#### **1.2 Les colorants**

Un colorant peut être défini comme une substance fortement colorée qui interagit avec son milieu en se dissolvant et en se dispersant, entraînant une coloration. Généralement, les colorants sont des composés organiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Ils se composent principalement de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques conjuguées, telles que les cycles benzéniques, anthracène, etc. Chaque couleur correspond à une longueur d'onde spécifique [10]. Les colorants sont utilisés dans diverses industries telles que le textile, la tannerie, la production de matières plastiques (pigments), l'industrie pharmaceutique (colorants), l'agroalimentaire, la papeterie, les cosmétiques et les savonneries [22].

**Tableau 1.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [23]

Groupes Chromophores	Groupes auxochromes
Azo (- N= N -)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (- N= O) Carbonyle (>C=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Vinyle (-C==CH <sub>2</sub> ) ou méthine (>C=)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Hydroxyle (-OH) Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### 1.2.1 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés soit selon leur composition chimique (classification chimique), soit selon leurs méthodes d'application sur différents substrats (classification tinctoriale) [14].

La classification basée sur la structure chimique se fonde principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le cœur de la molécule colorante. Les auxochromes, quant à eux, définissent la classe tinctoriale

#### Classification chimique des colorants

- Les colorants azoïques : Cette classe de colorants est la plus répandue et largement utilisée dans divers domaines (représentant plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes). Les colorants azoïques se caractérisent par la présence d'un groupe azoté (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques au sein de la molécule [13].
- Les colorants anthraquinoniques : Ces colorants figurent parmi les plus importants après les colorants azoïques d'un point de vue commercial. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique auquel peut être attaché un groupement hydroxyle ou amino [12].
- Les colorants nitrés et nitrosés : Il s'agit d'une catégorie limitée et relativement ancienne de colorants. Ils sont encore utilisés en raison de leur coût modéré, dû à la simplicité de

leur structure moléculaire caractérisée par la présence de groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) adjacents au groupe donneur d'électrons (hydroxyle ou amino) [12].

- Les colorants phtalocyanines : Ces colorants possèdent une structure complexe basée sur un atome central de cuivre [12].

### 1.2.1 Répercussions des colorants sur l'environnement

L'industrie textile, en tant qu'une des plus anciennes et complexes du monde sur le plan technologique, requiert des quantités considérables d'eau et de colorants [25]. Néanmoins, les eaux usées textiles comptent parmi les plus polluantes dans divers secteurs [26].

#### a. Conséquences évidentes

- Eutrophisation : Les microorganismes libèrent des nitrates et des phosphates des colorants dans l'écosystème. L'excès de ces minéraux peut nuire à la vie aquatique et perturber l'approvisionnement en eau potable. La prolifération incontrôlée de plantes aquatiques due à une absorption excessive de nitrates et de phosphates épuise l'oxygène et entrave la photosynthèse dans les cours d'eau et les eaux stagnantes [27].
- Sous-oxygénation : Une soudaine injection de matière organique par choc électrique perturbe l'ajustement naturel et réduit l'apport d'oxygène par les bactéries [28].
- Aspect, Turbidité, Odeur : L'accumulation de matière organique peut générer des odeurs désagréables, une prolifération bactérienne, des odeurs nocives et une coloration inhabituelle. Outre l'aspect esthétique, les colorants perturbent la transmission lumineuse, affectant la photosynthèse aquatique [28].

#### b. Impacts à long terme

- Persistance : Les colorants synthétiques, surtout les azoïques, résistent à la dégradation naturelle [28].
- Bioaccumulation : Certains produits chimiques, comme les colorants peu dégradables, s'accumulent chez les organismes selon l'âge, la santé et l'environnement. Les substances peu dégradables, tels les colorants, persévèrent, entraînant une accumulation accrue [27].
- Cancer : Les colorants se transforment en sous-produits oxydés, incluant des amines azoïques cancérigènes et des dérivés incolores du triphénylméthane, avec des effets mutagènes et cancérigènes [27].

- Sous-produits de Chloration (SPC) : Le chlore réagit avec la matière organique, formant des trihalométhanes (THM) à l'origine de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau [27].

#### **c. Incidence environnementale**

De nombreux colorants sont visibles dans l'eau, même à faibles concentrations (<1 mg/L). Les eaux usées colorées engendrent des problèmes de pollution, libérant d'importantes quantités d'eaux usées. Le rejet de ces eaux usées perturbe les écosystèmes par contamination, eutrophisation et perturbations esthétiques. Il existe un risque de bioaccumulation, pouvant affecter les humains par la chaîne alimentaire [29].

#### **d. Toxicité des colorants azoïques**

La majorité des colorants azoïques ne sont pas hautement toxiques, sauf ceux contenant des groupes amines. La décomposition de ces colorants génère des amines aromatiques, reconnues pour leur caractère mutagène et cancérigène. Par exemple, la 1,4-phénylènediamine, la 1-amino-2-naphtol, la benzidine et les benzidines substituées comme l'o-toluidine. [42].

### **1.3 Procédés de traitement des effluents**

L'élaboration de méthodes de traitement pour les eaux usées contenant des colorants est essentielle pour réduire leur impact sur les milieux aquatiques, en tenant compte de l'efficacité et de la maîtrise des coûts. Deux grandes approches d'épuration émergent en fonction de leur mécanisme de décontamination [9].

- La première implique la séparation des effluents les plus chargés, qui subissent un prétraitement primaire spécifique (traitement physico-chimique éliminant les polluants particuliers et/ou dissous pour réduire la pollution au maximum). Les effluents moins colorés sont ensuite acheminés vers un traitement biologique secondaire pour une dépollution chimique [8].
- La deuxième méthode complète la première ligne de traitement traditionnelle par une étape additionnelle, appelée traitement tertiaire, qui propose diverses techniques. Parmi elles, les procédés d'oxydation avancée (POA) semblent les plus performants [9].



### **1.3.1 Procédés physiques**

Dans le domaine du traitement des eaux et de l'élimination des polluants, divers procédés physiques ont été largement utilisés. Ces méthodes reposent sur la séparation d'un ou plusieurs composés des effluents et sont souvent employées en pré ou post-traitement. Il est à noter que ces procédés transposent les contaminants d'une phase à une autre. Parmi les exemples, on peut citer la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou membrane), la flottation, l'extraction et l'adsorption [9].

### **1.3.2 Procédés chimiques**

Divers procédés chimiques sont appliqués au traitement des eaux usées. Ils peuvent être classés en deux catégories : ceux basés sur des réactions physicochimiques tels que la coagulation, la précipitation et la complexation, et ceux basés sur des réactions chimiques telles que la chloration et l'ozonation [34].

### **1.3.3 Procédés biologiques**

Ces méthodes tirent parti de l'activité de certaines bactéries pour éliminer les polluants des eaux usées. Les contaminants sont dégradés en composés moins toxiques ou minéralisés en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques par des micro-organismes. Les méthodes biologiques varient en fonction de la présence d'oxygène (aérobie) ou de son absence (anaérobie). La méthode la plus courante est le traitement par boues activées, bien que son efficacité soit limitée pour les eaux usées concentrées ou contenant des substances résistantes aux traitements biologiques [9].

## **1.4 Procédés d'oxydation avancés (POA)**

### **1.4.1 Définition et fondement des procédés d'oxydation avancée**

Les méthodes d'oxydation avancée permettent l'utilisation de puissants agents oxydants tels que l'ozone et les radicaux hydroxyles, ainsi que de sources de rayonnement ultraviolet (UV) et d'ultrasons. Ces méthodes visent à dégrader partiellement ou complètement les contaminants, notamment les polluants organiques. Bien que les procédés d'oxydation avancée présentent des performances prometteuses, leur mise en œuvre nécessite une consommation élevée d'énergie due à l'utilisation de générateurs d'ozone, de lampes UV et de dispositifs à ultrasons.[44]. Certains de ces procédés requièrent également une quantité substantielle de peroxyde

d'hydrogène et de sulfate ferreux (dans le procédé Fenton). Par ailleurs, les procédés électrochimiques permettent de produire des agents oxydants capables d'éliminer efficacement les contaminants.[44].

Le terme "POA" regroupe une gamme de processus d'oxydation caractérisés par la présence de radicaux libres. Ces processus sont couramment utilisés pour détruire des composés organiques complexes non biodégradables dans les produits finaux d'utilisation.[42].

#### 1.4.2 Les oxydants réactifs

Les radicaux Un radical libre est un fragment moléculaire obtenu par rupture homolytique d'une liaison covalente dans une molécule, ce qui conduit à la formation d'un électron célibataire non apparié (indiqué par  $\cdot$ ). Cette rupture de liaison partage les deux électrons impliqués dans la liaison de manière équitable, un électron pour chaque atome.

##### a. Les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\cdot$ )

Le radical hydroxyle est constitué d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, avec un électron non apparié (indiqué par  $\cdot$ ). Il s'agit d'un acide faible, avec un pKa de 11,9. Le radical hydroxyle existe sous forme de  $\cdot\text{OH}$  à des pH acides et neutres [8]. Il est l'un des agents oxydants les plus réactifs dans le traitement de l'eau, avec un potentiel d'oxydation variant de 2,8 V (à pH 0) à 1,95 V (à pH 14). Sa réactivité est non sélective et il réagit rapidement avec de nombreuses espèces, avec des constantes de vitesse dans la plage de  $10^8$  à  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [48].

Les radicaux hydroxyles attaquent les polluants organiques selon trois voies principales : l'addition de radicaux, l'arrachement d'atomes d'hydrogène et le transfert d'électrons. Leurs réactions avec les composés organiques conduisent à la formation de radicaux centrés sur le carbone ( $\text{R}\cdot$  ou  $\text{R}\cdot\text{OH}$ ) [48]. De plus, les radicaux hydroxyles ont une durée de vie très courte, ne sont pas toxiques et n'engendrent pas de pollution secondaire. Ils ne sont pas corrosifs pour l'équipement et sont faciles à produire et à utiliser. Ces caractéristiques ont favorisé leur utilisation à grande échelle dans le traitement des eaux [49].

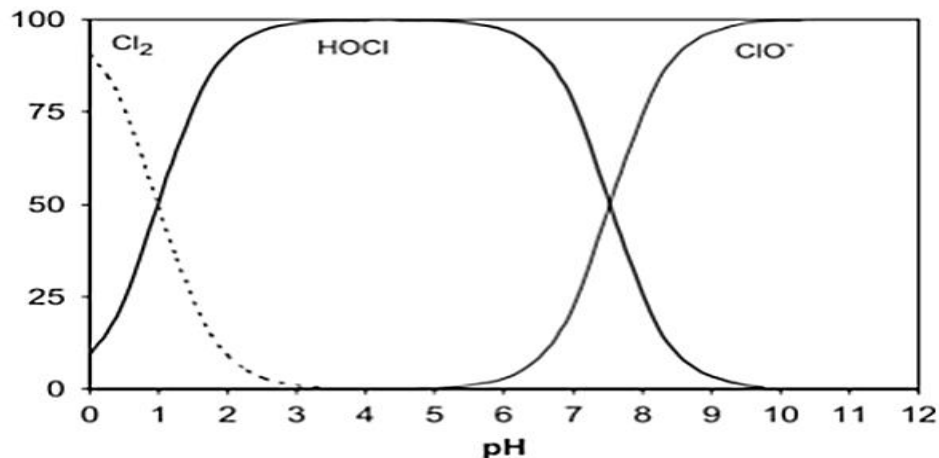
##### b. Espèces réactives chlorées (ERC)

Au cours de ces dernières années, les Espèces Réactives Chlorées (ERC) telles que  $\text{Cl}\cdot$ ,  $\text{Cl}_2\cdot^-$ ,  $\text{ClO}\cdot$ ,  $\text{HClO}\cdot^-$  ont été exploitées pour la dégradation des polluants organiques, où le chlore est activé par des rayonnements UV [49].

Les hypochlorites de sodium, de calcium et de lithium sont collectivement désignés comme "chlore". Tous les composés de "chlore" se décomposent dans l'eau pour former de l'acide hypochloreux HClO, avec un pKa de 7,49. Ce dernier peut à son tour partiellement se décomposer pour donner l'ion hypochlorite ClO<sup>-</sup>, qui possède un pH basique (pH > 7). Ces deux espèces forment ce que l'on appelle le chlore actif ou chlore libre, qui est responsable de l'oxydation des polluants [50].

Les radicaux générés par le HClO pourraient constituer un phénomène puissant en concurrence pour la dégradation des matières organiques à des niveaux élevés de chlore, tels que Cl<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, qui sont des oxydants puissants avec un potentiel standard de réduction E0 (Cl<sup>•</sup>/Cl<sup>-</sup>) = 2,43 V et E0 (Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>/Cl<sup>-</sup>) = 2,13 V, ainsi que 1,5-1,8 V pour ClO<sup>•</sup>[51,52].

Les ERC sont des oxydants sélectifs qui réagissent préférentiellement avec des molécules riches en électrons. Par exemple, Cl<sup>•</sup> est plus sélectif que HO<sup>•</sup> et a tendance à réagir avec les polluants aromatiques, les composés anilines, phénoliques et les amines secondaires, et tertiaires). Ces radicaux réagissent avec les matières organiques de manière similaire en impliquant des mécanismes tels que l'abstraction d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou l'addition à des liaisons non saturées [40,43]. Les constantes de vitesse de réaction de ces radicaux varient dans la plage de 10<sup>8</sup> – 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour Cl<sup>•</sup>, de 10<sup>7</sup> - 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour ClO<sup>•</sup> et de 10<sup>2</sup> - 10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> [53].



**Figure 1.1:** Équilibre d'une solution de dichlore, d'acide hypochloreux et d'hypochlorite de sodium à 25 °C [43].

### c. Les radicaux sulfurés $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Les radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  peuvent être produits par l'activation du persulfate PS :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Cette activation du PS est généralement effectuée par diverses méthodes telles que le chauffage, les micro-ondes, la catalyse par des métaux de transition (utilisation de  $\text{Fe}^{+2}$ ), les rayonnements UV et l'électrolyse [54]. De plus, cette activation peut se produire sur une large gamme de valeurs de pH [55]. L'ion persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) est un puissant oxydant avec un potentiel standard de 2,1 V, et les radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  générés ont un potentiel de 2,6 V. Cette réactivité a permis son utilisation efficace dans les POA pour l'élimination de la matière organique [56].

Les radicaux sulfates sont électrophiles, très réactifs et ont une durée de vie courte [56]. Ils ont une préférence pour l'arrachement d'électrons d'une molécule organique, conduisant à la formation d'un cation radicalaire organique [59]. Les constantes de vitesse de réaction des radicaux sulfates avec différentes substances organiques varient de  $10^6$  à  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [59].

## 1.4.3 Les procédés photochimiques

### a. Photolyse de l'eau (UV/ $\text{H}_2\text{O}$ )

Lorsque de l'eau liquide est exposée à des rayons UV de longueurs d'onde inférieures à 185 nm, l'absorption conduit principalement à la rupture homolytique des liaisons O-H, engendrant ainsi des radicaux hydroxyles.

### a. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Ce processus repose sur l'absorption de photons par le peroxyde d'hydrogène, ce qui provoque son excitation électronique et la coupure de la liaison O-O pour donner naissance à deux radicaux hydroxyles.

### b. Photolyse de l'ozone (UV/ $\text{O}_3$ )

L'ozone ( $\text{O}_3$ ) peut être activé davantage en utilisant des rayons ultraviolets pour générer plus de radicaux hydroxyles.

### c. (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ )

L'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  au processus (UV/ $\text{O}_3$ ) accélère la décomposition de l'ozone et entraîne une augmentation des radicaux hydroxyles.

**d. Photo-fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )**

Cette méthode couple le procédé de Fenton avec une source d'irradiation. La réaction de Fenton, catalysée par le fer en présence de peroxyde d'hydrogène, génère des radicaux hydroxyles.

**e. Photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{ZnO}/\text{UV}$ )**

L'usage de la lumière ultraviolette (ou visible) avec des catalyseurs, principalement du dioxyde de titane, favorise la dégradation des polluants organiques. [53].

**f. Procédé persulfate/ $\text{Fe}^{2+}$**

Ce procédé est activé par le fer a gagné en intérêt ces dernières années. L'activation du persulfate par le  $\text{Fe}^{+2}$  présente de nombreuses similitudes avec le processus de peroxyde d'hydrogène catalysé (Fenton modifié) [55]. Lorsque le  $\text{Fe}^{+2}$  est introduit dans la solution, cette étape est accompagnée d'une diminution significative de la concentration de persulfate, ce qui active le persulfate et favorise la formation de radicaux sulfates. Une fois que les radicaux sulfates sont générés, ils peuvent déclencher une série de réactions, impliquant la création d'autres espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) [55,56].

**g. Procédé UV/chlore**

La photolyse du chlore en présence d'une irradiation UV (à une longueur d'onde de  $\lambda=254$  nm) entraîne la formation de radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) ainsi que de divers composés chlorés réactifs (ERC) tels que  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  en tant que photo-produits primaires. En fin de compte, cette réaction conduit à la production d'ions chlorure et de chlorate en tant que produits finaux résultant de la décomposition photochimique du chlore [46]. En ce qui concerne les applications de traitement des eaux, des études ont révélé que le procédé UV/chlore possède un potentiel supérieur pour la génération de radicaux comparativement au procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ [49].

**1.4.5. Méthodes POA hétérogènes**

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits sont tous dans une seule phase. En revanche, en catalyse hétérogène, la réaction se déroule exclusivement à la surface d'un catalyseur solide en présence d'une phase liquide contenant les réactifs et les produits [60]. Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène repose sur deux processus distincts : l'un chimique et l'autre physique. Le processus chimique implique une décomposition chimique appropriée

des polluants organiques, tandis que le processus physique comprend le transfert à l'interface solide où se produit la transformation. Différents types de semi-conducteurs sont utilisés pour ces procédés, notamment  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , et autres [52].

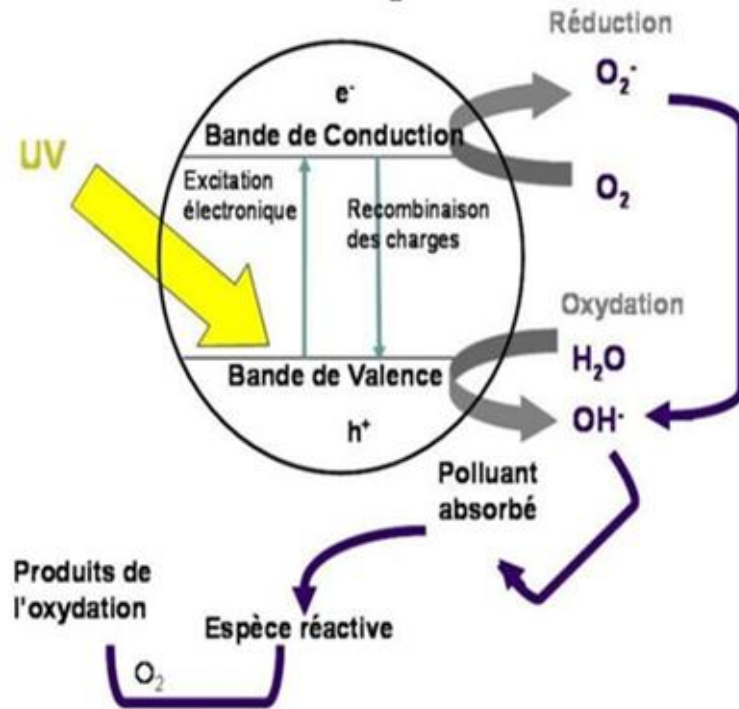


Figure 1.3 Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le  $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseur. [66]

## 1.5 Conclusion

Cette revue bibliographique démontre clairement que les colorants constituent parmi les agents les plus polluants des ressources en eau. Il existe divers types de colorants, se distinguant par leur structure chimique et leurs applications. Toutefois, le point commun entre tous ces colorants est qu'ils sont déversés dans l'environnement aquatique et qu'ils ne sont pas biodégradables. C'est pourquoi l'utilisation de méthodes de traitement efficaces s'avère essentielle.

Différentes approches de traitement des eaux, tant chimiques, physiques que biologiques, sont largement mises en œuvre. Cependant, il est évident que ces méthodes se révèlent souvent inefficaces pour parvenir à une dégradation complète des matières organiques colorantes. En

outre, ces méthodes ont tendance à être non destructives et à transférer les substances contaminantes d'une phase à une autre.

Cependant, une autre catégorie de méthodes, les Processus d'Oxydation Avancée (POA), répond aux critères requis en utilisant des oxydants puissants capables d'éliminer la couleur de la solution par la destruction des groupes chromophores. De plus, ces méthodes permettent de réduire le taux de matières organiques non biodégradables.

**CHAPITRE II**  
**MATERIEL ET METHODES**



## CHAPITRE II

### MATERIEL ET METHODES

#### Introduction

Ce chapitre rassemble toutes les manipulations effectuées dans le cadre de ce travail. Cette partie est divisée en deux, la première concerne les produits chimiques et le matériel utilisé, et la deuxième concerne les méthodes de préparation.

#### 2.1 Réactifs

Tous les réactifs utilisés dans cette étude sont regroupés dans le (Tableau 2.1)

**Tableau 2.1** : Réactifs utilisés

Produit	Formule Chimique	Masse molaire (g. mole <sup>-1</sup> )	Pureté (%)	Provenance
Acide Sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,079	96-98	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	98	Sigma Aldrich
Tert-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.12	99	Sigma- Aldrich
L'acide ascorbique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	176,12	99	Sigma- Aldrich
L'acide benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,12	98	Sigma- Aldrich
Hypochlorite de Sodium	NaOCl	74,44	Chlore disponible ~16%)	Henkel (Dély Ibrahim, Algérie)
Dioxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	79,9	Anatase 80 Rutile 20	Degussa Corporation
Propan-2-ol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,1	98	Sigma-Aldrich
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94,11	99	Sigma Aldrich.
Persulfate de potassium	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	270,32	96	Sigma Aldrich.
Sulfate ferreux	FeSO <sub>4</sub>	151,90	98	Sigma-Aldrich

## 2.2 LES COLORANTS MODELES UTILISES

### a. Carmoisine Supra (CS)

Dans le troisième chapitre, nous nous penchons sur l'utilisation de la Carmoisine Supra (CS), un colorant alimentaire rouge répertorié sous le numéro E122. Ce composé azoté est en réalité un sel disodique de l'acide hydroxy-1 (sulfo-4 naphtylazo) -2 naphthalène sulfonique-4. La Carmoisine Supra appartient à la famille des colorants azoïques, caractérisée par la présence d'une double liaison (-N=N-) dans leur structure chimique. Ce pigment organique est couramment utilisé dans divers domaines, notamment en tant qu'excipient pharmaceutique, mais également dans l'industrie alimentaire. On le retrouve fréquemment dans la fabrication de confiseries, de pâtisseries, de produits laitiers, de marmelades, de saucisses, de fromages fondus, de jus, ainsi que dans la production de produits alcoolisés et non alcoolisés [67].



Figure 2.1: Carmoisine Supra (CS)

- **Structure et propriété physico-chimique**

La structure du colorant Carmoisine Supra (CS) est représentée sur la figure (2.2) suivante [68]:

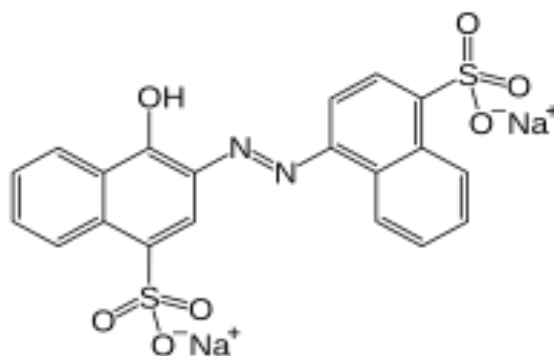


Figure 2.2 : Structure chimique de Carmoisine supra (CS).

**Tableau2.2** : Caractéristiques physiques et chimiques de la Carmoisine supra

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	Aspect	Solide poudre
		Couleur	rouge
		Odeur	Inodore
Abréviation	CS	Solubilité dans l'eau	$3gL^{-1}$
Nom IUPAC	di-sodique de l'acide hydroxy-1(sulfo-4 naphtylazo)-2 naphthalène sulfonique-4.	Solubilité dans l'éthanol	Parfaitement soluble
Masse moléculaire	502.4 g/mol	$\lambda_{max}$	516 nm

**b. Rhodamine B :**

La Rhodamine B est un composé chimique et un colorant couramment utilisé comme traceur dans l'eau pour mesurer la vitesse et la direction de l'écoulement et du transport. Il est hautement soluble dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. Il est important de noter que la Rhodamine B a tendance à être adsorbée par les plastiques, il est donc recommandé d'utiliser des verreries en verre lors de son utilisation [69].

En ce qui concerne son utilisation, la Rhodamine B est largement employée comme colorant rouge dans l'industrie textile, ainsi que comme pigment dans la préparation de produits pharmaceutiques et cosmétiques [70]. Elle a également été utilisée dans les lasers à colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique [71]. De plus, elle trouve des applications en tant qu'agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et comme marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, la teinture de tissus tels que la laine, la soie, le jute, le cuir et le coton [71].

Cependant, il est important de noter que la Rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et peut provoquer une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires en raison de ses effets sur la santé humaine. En raison de ses effets nocifs, certains pays ont interdit son utilisation. Aux États-Unis, par exemple, [71]. Par conséquent, son utilisation dans l'industrie cosmétique est également réglementée en raison de ses risques pour la santé. L'accumulation de cette substance dans le corps au fil du temps peut même entraîner des problèmes graves, y compris le cancer [72].



Figure 2.3: Rhodamine B [74]

- Structure et propriété physico-chimique

La structure de la rhodamine B (RhB) est représentée sur la figure suivante [74]:

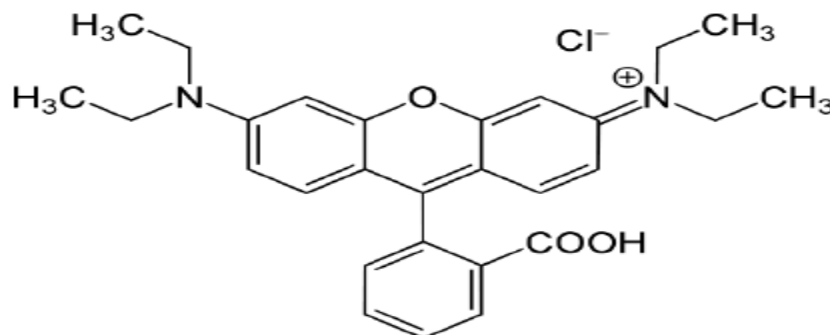


Figure 2.4: Structure chimique de Rhodamine B (RhB).

**Tableau 2.3:** Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aspect	Solide poudre
		Couleur	poudre rouge à violet
		Odeur	Inodore
Abréviation	RhB	Solubilité dans l'eau	50 g·L <sup>-1</sup> à 20 °C dans l'eau
Nom IUPAC	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium	Solubilité dans l'éthanol	Parfaitement soluble
Masse moléculaire	479.01 g/mol	λ <sub>max</sub>	554nm

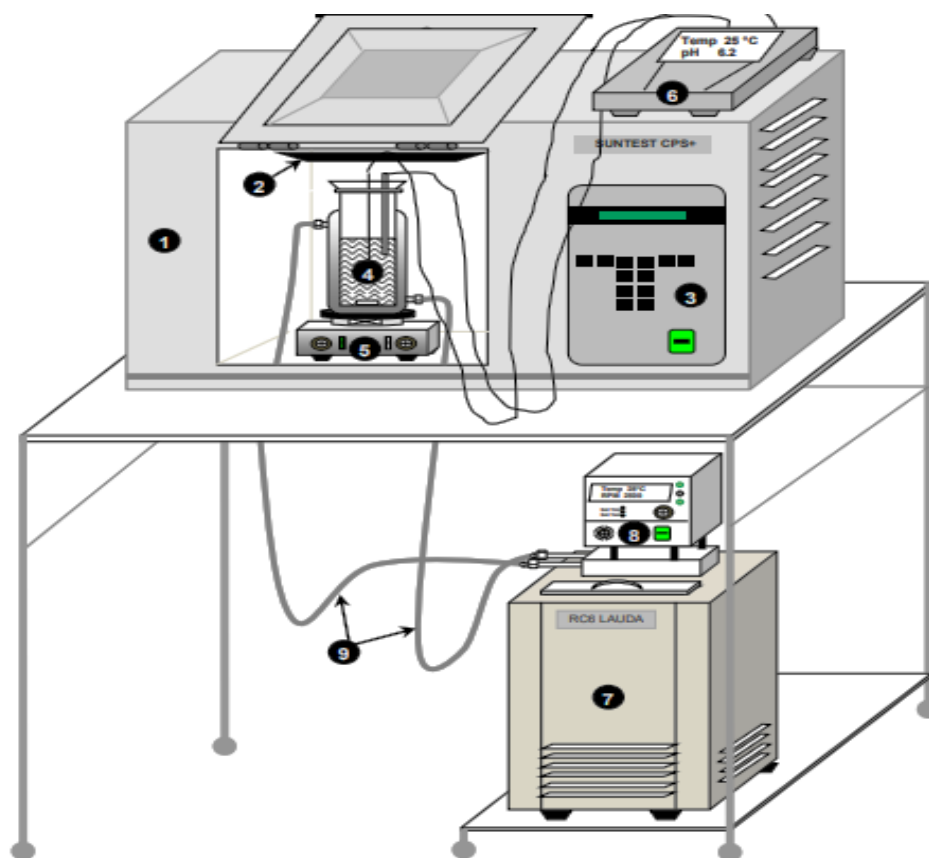
## 2.3 Matériel

### 2.3.1 Montage expérimental

- **Installation**

Le dispositif expérimental, comme le montre la figure 2.5, consistait en un Pyrex à chemise d'eau réacteur en verre (250 ml) situé dans une chambre d'un simulateur Suntest commercial (Suntest CPS<sup>+</sup>, Atlas, Mount Prospect, Illinois, États-Unis). Ce simulateur était équipé d'une lampe à arc Xe avec une plage d'émission limitée aux longueurs d'onde comprises entre 280 et 800 nm, et une irradianance de 500 W a été maintenue. La lampe avait une distribution spectrale d'environ 0,5 % des photons émis à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm et environ 7 % entre 300 et 400 nm. Le spectre d'émission entre 400 et 800 nm suivait le spectre solaire. La distance entre la surface de la solution et la source de lumière a été fixée. Les expériences ont été réalisées dans la plage de température de 25 à 55 °C, la température étant surveillée par un

thermocouple immergé dans le milieu réactionnel et maintenu à la valeur souhaitée en faisant circuler l'eau d'un bain thermostatique (RC6 Lauda, Abcoude, Pays-Bas) à travers une veste entourant la cellule. Le pH de la solution a été surveillé pendant la réaction, en utilisant un pH-mètre (Jenway 3505- Keison Products, Chelmsford, UK).



**Figure 2.5 :** Schéma simplifié le montage expérimental employé dans cette étude.

- (1) Simulateur solaire 'Suntest CPS<sup>+</sup>'.
- (2) lampe d'irradiation
- (3) panneau de commande.
- 4) réacteur en verre à chemise d'eau.
- (5) plaque d'agitation magnétique.
- (6) pH-mètre.
- (7) bain thermostatique.

(8) contrôleur de débit/chaleur.

(9) tuyauterie de raccordement.

**Tableau 2.4:** Matériel et équipements de laboratoire utilisés

<p><b>NOM ET REFERENCE DU MATERIEL</b></p>	<p><b>IMAGES</b></p>	<p><b>UTILITE</b></p>
<p>SUNTEST CPS+.</p>		<p>Permet une irradiation qui simule au mieux le rayonnement avec une gamme de longueur d'onde de 290 à 800 nm.</p>
<p>Réacteur double enveloppe</p>		<p>Unité en verre borosilicaté, cylindrique, à double paroi, pour la circulation de l'eau de refroidissement du système</p>
<p>Spectrophotomètre UV-Visible « JASCOV-730 » avec cuves en quartz</p>		<p>Mesure l'absorbance des échantillons</p>

<p>Bain-thermostaté</p>		<p>Régler la température de la solution</p>
<p>Balance de précision « <b>KERNALS220-4N</b> »</p>		<p>Mesure de la masse du réactif chimique</p>
<p>Agitateur magnétique « <b>DLAB, MS-H-Pro<sup>+</sup></b> »</p>		<p>Chauffer et Agiter la solution</p>
<p>pH mètre « HANNA instruments HI 2211 »</p>		<p>Mesure et ajustement du pH des solutions préparées.</p>





## 2.4 Méthodologie

### 2.4.1 Activation solaire du chlore pour une élimination efficace de la rhodamine B en milieu fortement basique

#### a. Préparations des solutions

Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Des expériences de dégradation par lots ont été réalisées dans différentes conditions, avec un volume de solution constant de 250 ml. Des solutions mères de Rhodamine B (RhB) à 10 mM et de chlore à 10 mM ont été préparées et conservées à l'abri de la lumière à 4°C. Les concentrations opérationnelles requises ont été obtenues par dilution de ces solutions mères.

#### b. Mode opératoire

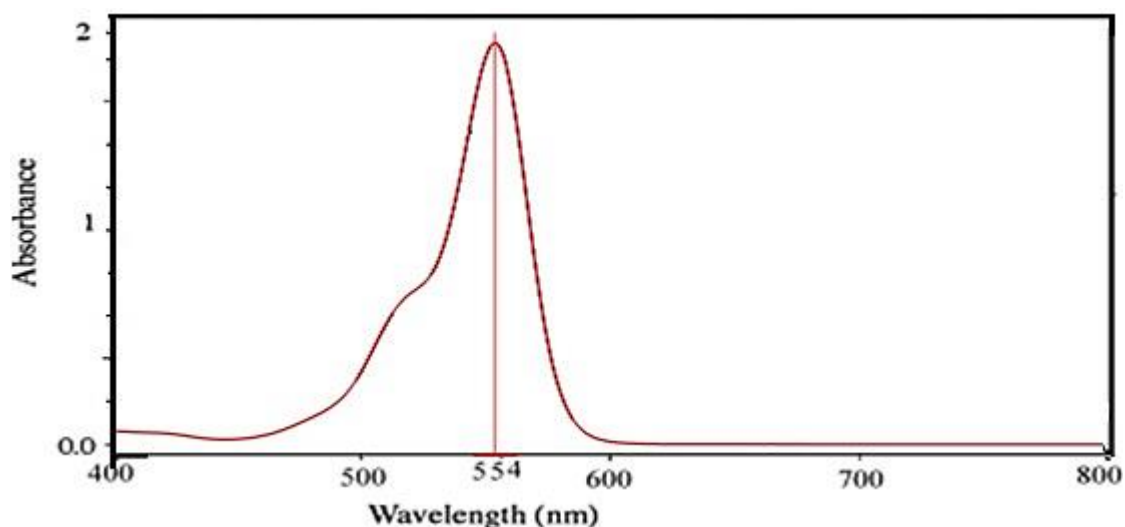
Dans toutes les expériences photocatalytiques, du  $\text{TiO}_2$  a été ajouté à la solution RhB, et la suspension a été laissée à l'équilibre d'adsorption/désorption du polluant dans l'obscurité sous agitation pendant 15 minutes. Après cette période, des quantités spécifiques de chlore ont été ajoutées au réacteur, et la lampe Suntest a été activée pour marquer le début de la réaction. La suspension a été continuellement agitée à une vitesse modérée (~ 300 tr/min) à l'aide d'un agitateur magnétique.

Des échantillons de 3 ml ont été prélevés à différents intervalles de temps, filtrés à travers des filtres millipores de 0,45  $\mu\text{m}$  (non adsorbants de RhB),

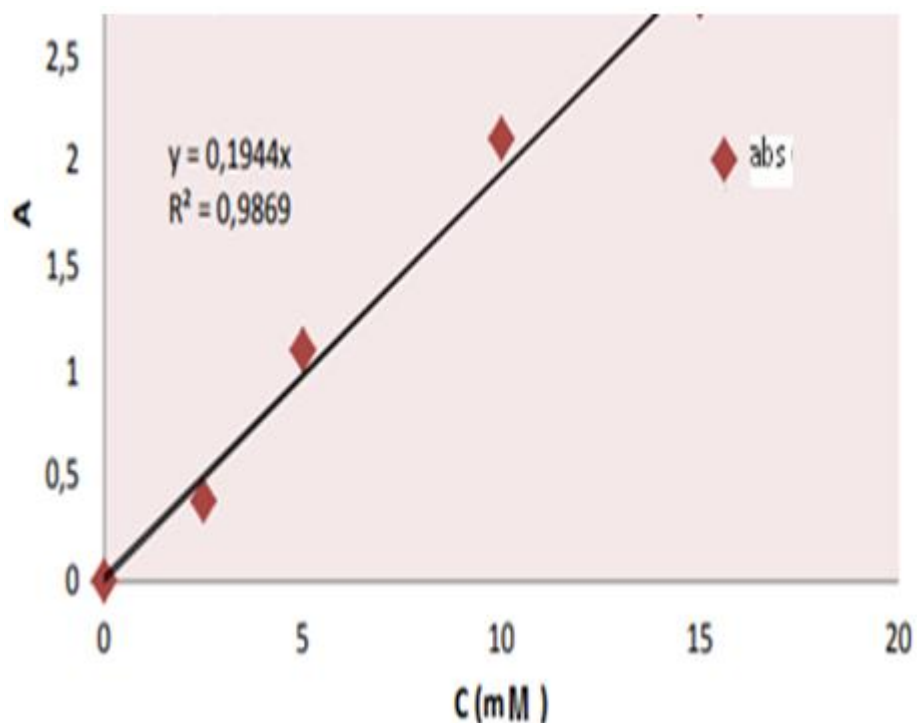
### c. Méthode d'analyse

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Jasco V-730, Tokyo, Japon) équipé de cuvettes en quartz avec un trajet optique de 1 cm. La concentration de RhB a été mesurée à 550 nm, correspondant à la longueur d'onde d'absorption maximale dans la bande visible. Cette longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) à 554 nm a ensuite été utilisée pour établir la courbe d'étalonnage, probablement dans le but de quantifier la concentration de CS dans d'autres échantillons en mesurant leur absorption à cette longueur d'onde spécifique.

Le pH de la solution a été ajusté à pH 11 en utilisant de l'hydroxyde de sodium. Chaque expérience a été répétée trois fois pour garantir la reproductibilité des résultats, et les données ont été moyennées.



**Figure 2.6:** Spectre d'absorption UV-visible de la rhodamine B en solution aqueuse.



**Figure 2.7:** Courbe d'étalonnage de la rhodamine B ( $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$ ).

#### 2.4.2 Oxydation d'un colorant pharmaceutique Carmoisine supra par différents procédés dans un réacteur solaire

Concernant la deuxième partie procédée : Solaire-L /  $\text{Fe}^{2+}$  / KPS /  $\text{TiO}_2$  :

Toutes les solutions de l'expérimentation ont été préparées dans l'eau distillé et ils ont été conservées à l'abri de la lumière à  $4^\circ\text{C}$  pour éviter les risques de dégradation.

##### a. Préparation des solutions :

Une solution mère de Carmoisine Supra (CS) a été préparée à une concentration de (20 mM) avec un pH naturel, cette solution a été soigneusement agitée magnétiquement pour assurer une dissolution complète et l'homogénéisation de la solution. Les concentrations opérationnelles requises ont été obtenues par dilution de la solution mère. Le volume opérationnel est 250 ml.

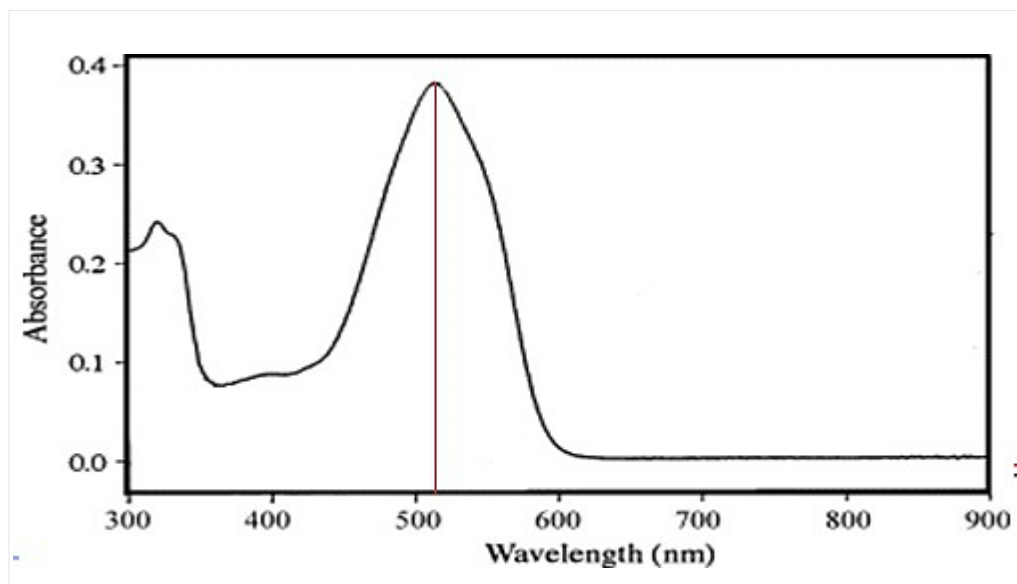
La solution analysée a été préparée en utilisant Carmoisine Supra (CS) à une concentration de 20  $\mu\text{M}$ , en ajoutant du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) à une concentration de 1 gramme par litre (g/l), de ( $\text{Fe}^{2+}$ ) à une concentration de 50 (ppm), et de persulfate de sodium (KPS) à une concentration de 0,65 (g/l). Le pH de cette solution a été ajusté à 4.

### **b. Mode opératoire**

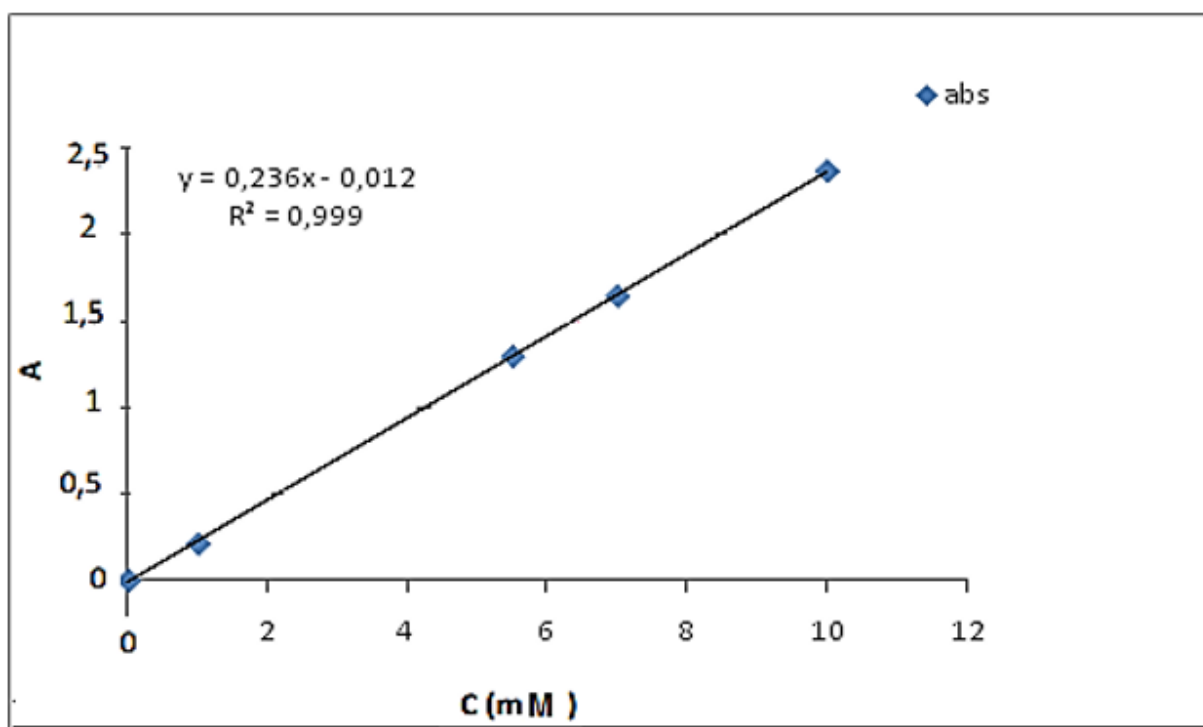
Dans chaque expérience de photocatalyse, nous avons incorporé du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dans la solution contenant la Carmoisine Supra (CS). Après avoir mélangé ces suspensions pendant 15 minutes dans l'obscurité, nous avons atteint un équilibre d'adsorption/désorption du polluant. Par la suite, nous avons introduit avec précision l'oxydant ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ainsi que le catalyseur (persulfate de potassium KPS), dans le réacteur. La réaction a été initiée en allumant la lampe Suntest (Suntest CPS<sup>+</sup>, Atlas, Mount Prospect, Illinois, États-Unis). Les suspensions ont été constamment agitées à une vitesse modérée (environ 300 tr/min) à l'aide d'un agitateur magnétique. Des échantillons de 3 ml ont été prélevés à différents moments, filtrés à travers des filtres millipores de 0,45  $\mu\text{m}$  (qui n'adsorbent pas la CS), Le pH des solutions a été ajusté en utilisant de l'hydroxyde de sodium. Chaque expérience a été répétée trois fois pour garantir la reproductibilité des résultats, et les données ont été moyennées, avec les barres d'erreur représentant l'intervalle de confiance à 95 %.

### **c. Méthode d'analyse**

Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible en utilisant un spectrophotomètre JASCO V-730. La concentration de CS a été mesurée à 516 nm, la longueur d'onde d'absorption maximale dans la plage visible. Pour effectuer des scans spectraux. Ces analyses nous ont permis de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale de la CS dans la plage visible, qui s'est avérée être de 516 nanomètres (nm). Cette longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) à 516 nm a ensuite été utilisée pour établir la courbe d'étalonnage, probablement dans le but de quantifier la concentration de CS dans d'autres échantillons en mesurant leur absorption à cette longueur d'onde spécifique.



**Figure2.8:** Spectre d'absorption UV-visible de la CS en solution aqueuse.



**Figure2.9 :** Courbe d'étalonnage du Carmoisine supra ( $\lambda_{\max} = 516 \text{ nm}$ ).

**CHAPITRE III**

**ACTIVATION SOLAIRE DU CHLORE POUR UNE**

**ELIMINATION EFFICACE DE LA RHODAMINE B A pH**

**BASIQUE FORT**

## **Chapitre III**

### **Activation solaire du chlore pour une élimination efficace de la rhodamine B en milieu fortement basique**

#### **3.1 Introduction**

L'objectif principal de ce travail était d'investiguer l'efficacité du processus Solaire-L/chlore pour la dégradation et la minéralisation de la Rhodamine B (RhB) dans des conditions fortement basiques. Les conditions expérimentales et les tests de capture de radicaux ont été étudiés pour déterminer les espèces réactives primaires impliquées dans le processus de dégradation (Solaire-L/chlore à pH fortement basique). De plus, les performances du processus ont été évaluées en introduisant un photocatalyseur TiO<sub>2</sub> afin de déterminer l'amélioration potentielle de la dégradation des polluants en combinant la photolyse Solaire-L/chlore et la photocatalyse TiO<sub>2</sub> dans des conditions fortement basiques.

La photolyse du chlore peut produire un groupe d'oxydants hautement réactifs, notamment  $\cdot\text{OH}$  et des espèces réactives au chlore (RCS :  $\text{ClO}\cdot$ ,  $\text{Cl}\cdot$ , et  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ), capables de dégrader des polluants organiques dans l'eau [11]. Par exemple, la photolyse de HClO peut principalement produire des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{Cl}\cdot$  via  $\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Cl}\cdot$  [14].

On s'attend à ce que  $\cdot\text{OH}$  et RCS soient les principaux oxydants qui jouent un rôle significatif dans le système UV/chlore, en particulier à des pH naturels de l'eau (pH 6–9) [85]. Donc La photolyse du chlore représente est une approche prometteuse pour la dégradation des polluants organiques de l'eau, bien que sa chimie complexe nécessite une considération attentive pour optimiser son utilisation dans les applications de traitement de l'eau.

Bien que le processus UV/chlore ait démontré son efficacité pour la dégradation des polluants organiques réfractaires dans des milieux légèrement acides à légèrement basiques ( $3 \leq \text{pH} \leq 10$ ), son efficacité dans des milieux fortement basiques a rarement été abordée.

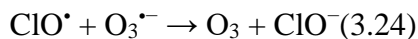
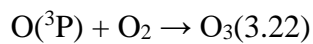
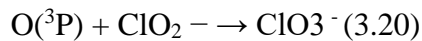
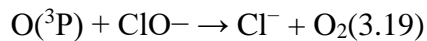
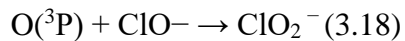
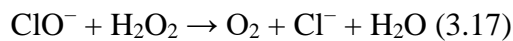
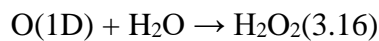
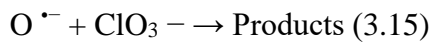
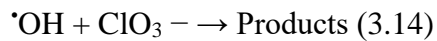
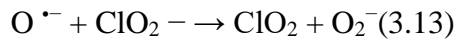
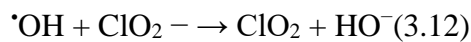
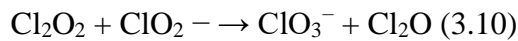
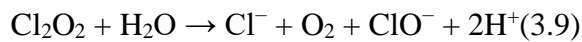
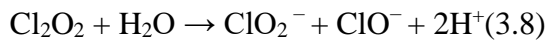
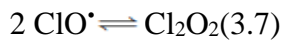
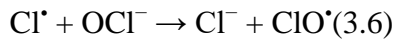
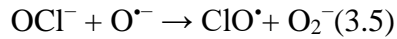
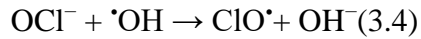
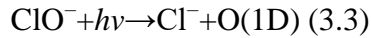
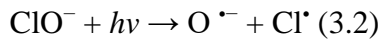
Les premières expériences de photolyse éclair par Buxton et Subhani [88] ont montré que l'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) produit des ions chlorure,  $^{\bullet}\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , et  $\text{O}(3\text{P})$  comme ses principaux photoproduits à 253,7, 313, et 365 nm lorsque le milieu est basique.

Bien que  $\text{O}(1\text{D})$  ait été produit à 253,7 nm et 313 nm, il n'a pas été observé à 365 nm [88]. Une fois formés, les photoproduits primaires de  $\text{ClO}^-$  commencent à se dégrader en espèces instables et transitoires telles que  $\text{ClO}^{\bullet}$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , et  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ , ainsi qu'en produits stables tels que  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , et  $\text{ClO}_4^-$ , avec la formation d'oxydants secondaires tels que  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et  $\text{ClO}_2$ .

Buxton et Subhani [88] ont proposé une série de réactions pour expliquer comment  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , et  $\text{O}_3$  sont produits par la photolyse de  $\text{ClO}^-$  (Réactions 1-24). Les espèces réactives générées en tant que photoproduits primaires de  $\text{ClO}^-$  initient la réaction en chaîne. L'ion hypochlorite est oxydé par  $^{\bullet}\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$  et  $\text{Cl}^{\bullet}$  pour former  $\text{ClO}^{\bullet}$  (Réactions 4–6), qui se dimérise rapidement pour former  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  (Réaction 7).

Étant donné que la majorité des AOP sont inefficaces dans des milieux fortement basiques [15], nous aimerions étudier la viabilité du processus UV/chlore dans ces conditions. En fait, plusieurs processus industriels génèrent des effluents fortement alcalins qui nécessitent un traitement de neutralisation spécifique avant l'oxydation [90]. De plus, l'utilisation de la lumière solaire (Solaire-L) comme source d'énergie pour le processus UV/chlore présente plusieurs avantages par rapport aux sources de lumière artificielle traditionnelles. La lumière solaire est abondante et renouvelable, et son utilisation peut réduire considérablement les coûts d'exploitation et l'impact environnemental. Par conséquent, l'étude de l'efficacité du processus UV/chlore sous l'irradiation solaire dans des milieux fortement alcalins peut avoir des implications importantes pour le développement de technologies durables et économiques de traitement des eaux usées.



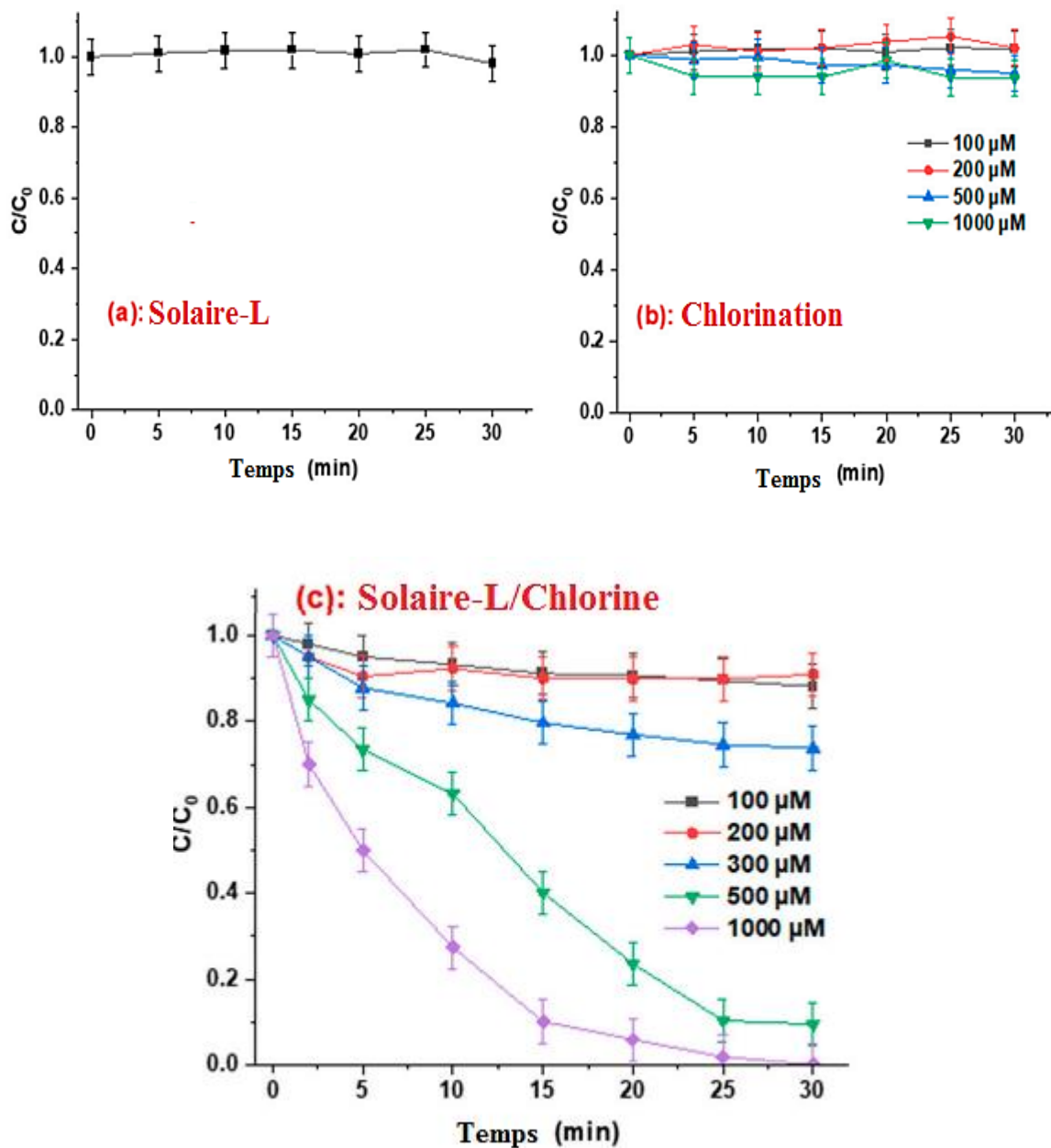


### **3.2 Efficacité du processus solaire-chlore en milieu basique**

La dégradation du RhB à un pH de 11 a été étudiée en utilisant uniquement l'irradiation solaire, uniquement du chlore (sous forme d'ions hypochlorite), et une combinaison d'irradiation solaire et de chlore. Les cinétiques de dégradation ont été suivies en fonction du temps pendant 30 minutes. Les résultats sont présentés dans la Figure au-dessous.

Aucune dégradation n'a eu lieu avec la lumière solaire et le chlore (à des doses différentes) séparément, mais une élimination complète a été obtenue en combinant les deux systèmes (avec 1000  $\mu\text{M}$  de chlore) en 30 minutes, avec une décroissance exponentielle de la concentration du colorant au fil du temps, reflétant une loi cinétique pseudo-premier ordre ( $C/C_0 = e^{-kt}$ ). Le  $t_{1/2}$  pour le système combiné était de 4 minutes et de 13 minutes pour 500 et 1000  $\mu\text{M}$  de chlore, respectivement, avec des constantes de vitesse pseudo-premier ordre de  $k = 0,077$  et  $0,174 \text{ min}^{-1}$ , respectivement. Cependant, le système combiné était peu significatif à de faibles doses de chlore (inférieures à 300  $\mu\text{M}$ ), où une élimination maximale du RhB de moins de 20% a été obtenue. Cela suggère que le système dépend d'une concentration seuil de chlore pour atteindre une dégradation efficace du RhB. L'effet bénéfique du système combiné lumière solaire/chlore était certainement attribué à la formation des espèces réactives (hydroxyle et RCS) lors de la photolyse du chlore par la partie UV du spectre solaire. Le modulateur Suntest utilisé dans cette étude génère un rayonnement UV avec des longueurs d'onde entre 290 et 400 nm (partie UVB et UVA du spectre solaire), ce qui représente environ 7% du spectre solaire global. Dans l'ensemble, ces résultats démontrent le potentiel du processus solaire UV/chlore pour la dégradation du RhB (et de colorants textiles persistants similaires) dans un milieu fortement alcalin.

Les résultats sont présentés dans les figures suivantes :

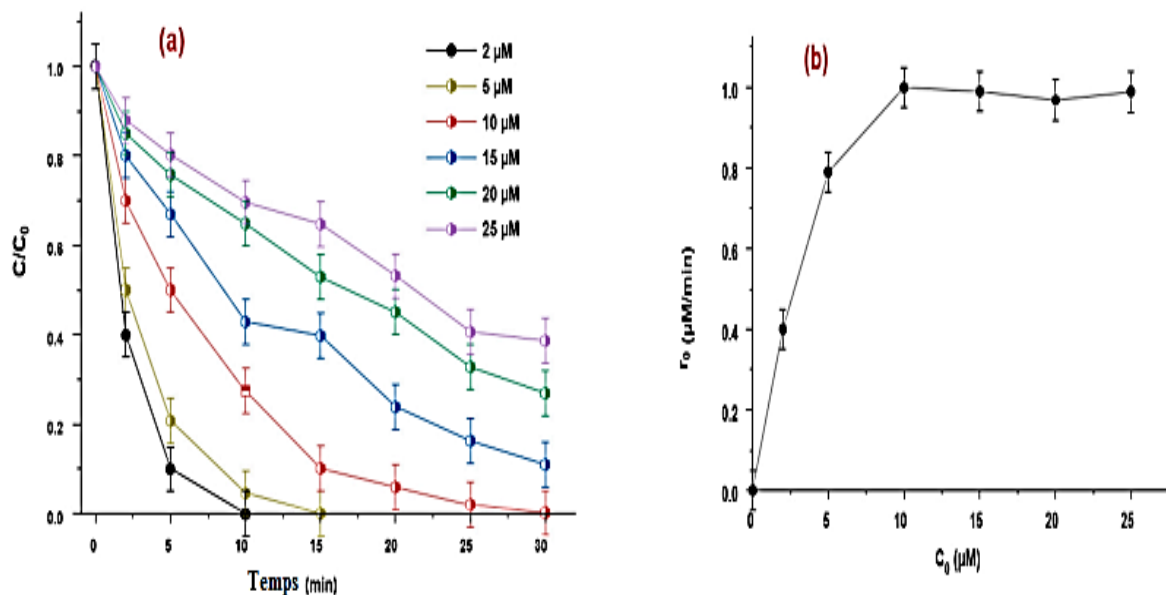


**Figure 3.1 :** Dégradation du RhB lors de (a) l'irradiation par la lumière solaire (Solaire-L), (b) l'utilisation de chlore, et (c) les systèmes Solaire-L/chlore ( $C_0 = 10 \mu\text{M}$ , pH 11, et température de  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Les Figures (3.1.a &b) montrent qu'aucune dégradation de la RB n'a eu lieu avec l'irradiation solaire ou le chlore (même à différentes doses) utilisés séparément.

La Figure (3.1.c) montre l'effet de la concentration initiale de chlore sur la cinétique d'élimination de la RhB ( $C_0 = 10 \mu\text{M}$ ) par le système chlore avec un pH 11. Le taux d'élimination du colorant augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration de  $[\text{chlore}]_0$  dans la plage de 100 à 1000  $\mu\text{M}$ . L'élimination de la RB après 30 min est passée de 8% à 100 et 200  $\mu\text{M}$  de chlore à 23%, 98% et 100% pour 300, 500 et 1000  $\mu\text{M}$ , respectivement.

### 3.3 L'effet de la concentration initiale



**Figure 3.2 :** L'effet de la concentration initiale de RhB sur sa dégradation : (a) cinétique de la dégradation et (b) taux de dégradation initial,  $r_0$  ( $C_0 = 5\text{--}25 \mu\text{M}$ , pH 11, et temp.  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

L'efficacité du processus combiné solaire-L/chlore en fonction de la concentration initiale de RhB a été examinée. La concentration initiale de RhB variait de 2 à 25  $\mu\text{M}$ , tandis que la concentration de chlore était maintenue constante à 1000  $\mu\text{M}$ . Les cinétiques de dégradation et le taux de dégradation initial en fonction de la concentration initiale de RhB ont été tracés sur la Figure 3.2.a et 3.2.b, respectivement. Les résultats ont montré que la cinétique de dégradation de RhB diminuait avec l'augmentation de sa concentration initiale (Figure 3.2.a). La constante de vitesse de dégradation ( $k$ ) est passée de  $0,309 \text{ min}^{-1}$  à 5  $\mu\text{M}$  et de  $0,174 \text{ min}^{-1}$  à 10  $\mu\text{M}$ ,  $0,072 \text{ min}^{-1}$  à 15  $\mu\text{M}$ ,  $0,043 \text{ min}^{-1}$  à 20  $\mu\text{M}$  et  $0,033 \text{ min}^{-1}$  à 25  $\mu\text{M}$ . Le  $t_{1/2}$  a également diminué de 21 minutes à 25  $\mu\text{M}$  à 16, 8, 5 et 2 minutes à 20, 15, 10 et 5  $\mu\text{M}$ , respectivement. Cependant, le taux de dégradation initial de RhB par rapport à la concentration initiale de RhB (Figure 3.2.b) est passé de  $0,4 \mu\text{M}/\text{min}$  à 2  $\mu\text{M}$  à  $0,79 \mu\text{M}/\text{min}$  à 5  $\mu\text{M}$ , atteignant un seuil de  $1 \mu\text{M}/\text{min}$  à 10, 15, 20 et 25  $\mu\text{M}$  de RhB.

Ces observations indiquent que le processus combiné Solaire-L/chlore est plus efficace à de plus faibles concentrations initiales de RhB et peut dégrader efficacement le RhB à des concentrations aussi faibles que 2  $\mu\text{M}$ .

Il est important de noter que le premier effet (baisse de concentration relative avec l'augmentation de la concentration initiale de RhB) et le deuxième effet (augmentation de la vitesse initiale de RhB avec l'augmentation de la concentration initiale de RhB) ne sont pas contradictoires. Le premier effet est le résultat de sites actifs limités pour la réaction et d'un effet de filtre dû à la concentration plus élevée des molécules de colorant, tandis que le deuxième effet est dû à la concentration plus élevée des molécules de RhB disponibles pour réagir avec les radicaux générés. Ensemble, ces effets contribuent à la cinétique globale de dégradation observée dans le système. Les deux cas, en ce qui concerne la concentration initiale de contaminant, ont été rapportés pour plusieurs AOP [82,92,99,102-108].

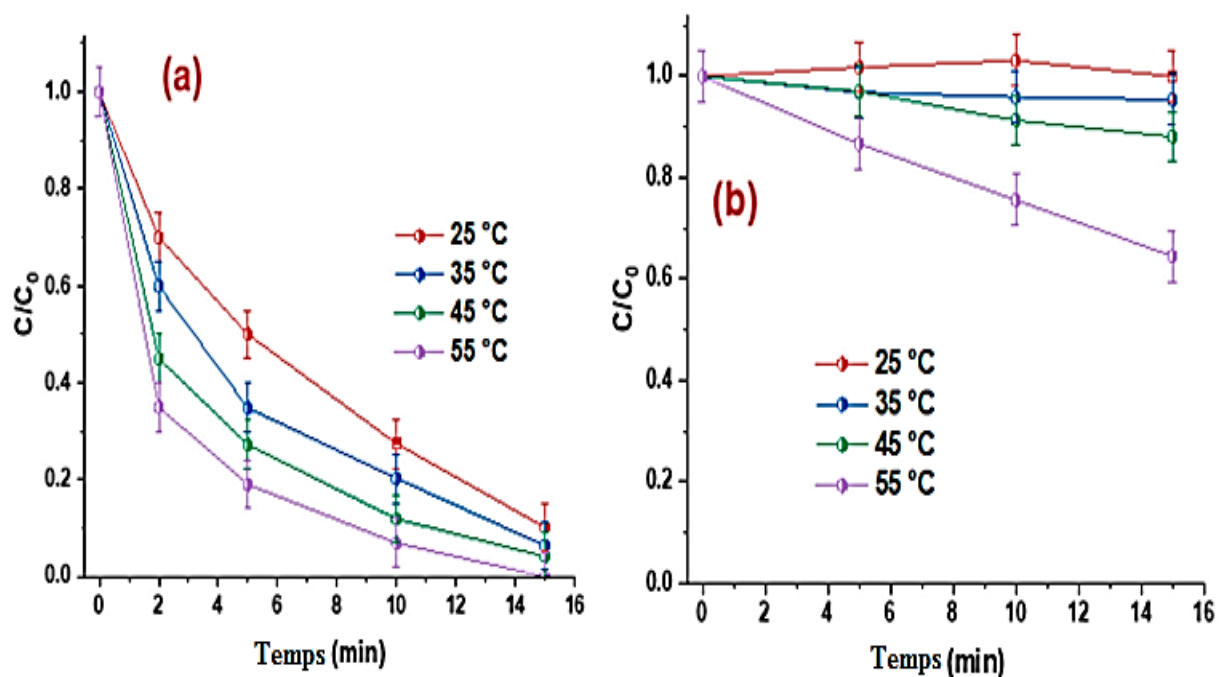
La diminution de la constante de vitesse de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale de RhB (Figure 3.2.a) indique que le système suit une cinétique pseudo-premier ordre. Selon ce modèle cinétique, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du colorant. Par conséquent, à mesure que la concentration initiale du colorant augmente, le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction devient limité, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de réaction. De plus, à mesure que la concentration initiale de RhB augmente, les molécules de colorant deviennent plus concentrées dans le mélange réactionnel, ce qui provoque un effet de filtre. Cet effet se produit lorsque les molécules de colorant bloquent le rayonnement solaire incident d'atteindre les ions hypochlorite, réduisant ainsi la vitesse de photolyse des ions hypochlorite et, par conséquent, la production d'espèces réactives. De plus, la compétition entre les molécules de colorant et leurs intermédiaires de dégradation pour les radicaux disponibles peut également contribuer à l'effet observé. À des concentrations plus élevées de RhB, un plus grand nombre d'intermédiaires sont formés, augmentant la compétition pour la réaction avec les radicaux.

À de faibles concentrations de RhB, il y a moins de molécules de RhB disponibles pour réagir, ce qui entraîne une vitesse de dégradation plus lente. Cependant, à mesure que la concentration de RhB augmente, plus de molécules de RhB sont disponibles pour réagir, ce qui entraîne une vitesse de dégradation plus rapide.

Le seuil observé dans la Figure 3.2.b suggère que la réaction a atteint sa vitesse maximale, et une augmentation supplémentaire de la concentration de RhB n'entraîne pas une augmentation supplémentaire de la vitesse de dégradation. [82,92,99-106].

### **3.4 Effet de la température (T)**

L'effet de la température du liquide sur la dégradation de RhB (10  $\mu\text{M}$ ) par le processus Solaire-L/chlore a été étudié à des températures de 25, 35, 45 et 55 °C, en utilisant du chlore à 1000  $\mu\text{M}$ . Les résultats de dégradation sont présentés dans la Figure 3.3.a, tandis que l'effet de ces mêmes températures sur la chloration du colorant est montré dans la Figure 3.3.b. Les résultats de la Figure 3.3.a montrent que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la température. En comparant les constantes de taux de dégradation à différentes températures avec celles à 25 °C, on constate que l'augmentation de la constante de taux de dégradation est assez significative, notamment entre 45 et 55 °C. La constante de taux de dégradation est passée de 0,174  $\text{min}^{-1}$  à 25 °C à 0,184  $\text{min}^{-1}$  à 35 °C (augmentation de 5,7%), 0,218  $\text{min}^{-1}$  à 45 °C (augmentation de 25,3%) et 0,33  $\text{min}^{-1}$  à 55 °C (augmentation de 89,6%). L'effet bénéfique de la température était plus prononcé au début du traitement. De plus, le  $t_{1/2}$  a diminué de manière significative avec l'augmentation de la température. De plus, la valeur de  $t_{1/2}$  est passée de 5 min à 25 °C à 3, 1,8 et 1,2 min à 35, 45 et 55 °C, respectivement. Ces résultats mettent en évidence l'effet significatif de la température de la solution sur le traitement Solaire-L/chlore de RhB. Il convient de noter que la contribution de la chloration directe à l'effet de haute température est marginale jusqu'à 45 °C, car aucun effet du chlore seul sur l'élimination de RhB n'a été observé (Figure 3.3.b). Cependant, à 55 °C, la chloration directe peut aider à accélérer l'élimination de RhB dans le système combiné, car le processus de chloration des micropolluants peut être renforcé à des températures plus élevées. Dans notre cas, environ 35 % du Rhodamine B a été éliminé après le traitement de chloration (Figure 3.3.b).



**Figure 3.3 :** Effet de la température sur la dégradation du RhB par (a) le processus Solaire-L/chlore et (b) le processus chlore ( $C_0 = 10 \mu\text{M}$ , pH 11, et température 25-55 °C).

L'effet de la température du liquide est relativement complexe. D'une part, le rendement quantique de la photolyse du chlore peut être affecté par les variations de température, bien que cela dépende principalement du pH plutôt que de la température. À un pH basique, la photolyse du chlore se produit principalement par photolyse directe, ce qui implique la dissociation de l'acide hypochloreux en hypochlorite et en radicaux hydroxyle et chlore. Ce rendement de ce processus est connu pour être élevé, généralement dans la plage de 0,3 à 0,7 à des valeurs de pH supérieures à 8 [85]. Cependant, Bendjama et al. [109] ont rapporté que l'intensité de la lumière UV 254 nm absorbée en solution aqueuse augmentait avec l'augmentation de la température du liquide, fournissant ainsi des preuves que l'utilisation du chlore en photolyse (en utilisant Suntest UV-A et B) dans des milieux basiques peut être augmentée avec la température du liquide. Dans l'ensemble, nos résultats montrent que la température du liquide joue un rôle significatif dans l'accélération de la dégradation du RhB en combinant la photolyse Solaire-L et le chlore dans un milieu basique fort.



### **3.5 Carbone organique total**

La dégradation du RhB a été confirmée en analysant les spectres UV-Vis et la réduction de la Teneur en Carbone Organique Total (COT) lors du traitement du RhB à un pH de 11.

Les changements dans les spectres UV-Vis et les résultats de la réduction de la COT sont présentés dans la Figure 3.4.a (traitement de 60 minutes) et la Figure 3.4.b (traitement de 250 minutes), respectivement. Le spectre initial du RhB ( $t = 0$ ) présentait deux pics avec des maxima à 550 et 290 nm. Au cours du traitement, le pic à 550 nm a disparu après 30 minutes, tandis que l'absorbance à 290 nm est passée de 0,6 à 0,164 (une réduction de 72%) et a continué de diminuer jusqu'à 0,084 pendant plus de 45 minutes. D'après la Figure 2b, la COT a diminué de 6% à 15 minutes, de 16% à 30 minutes, de 43% à 60 minutes, de 60% à 120 minutes, de 73% à 180 minutes, et de 80% à 240 minutes.

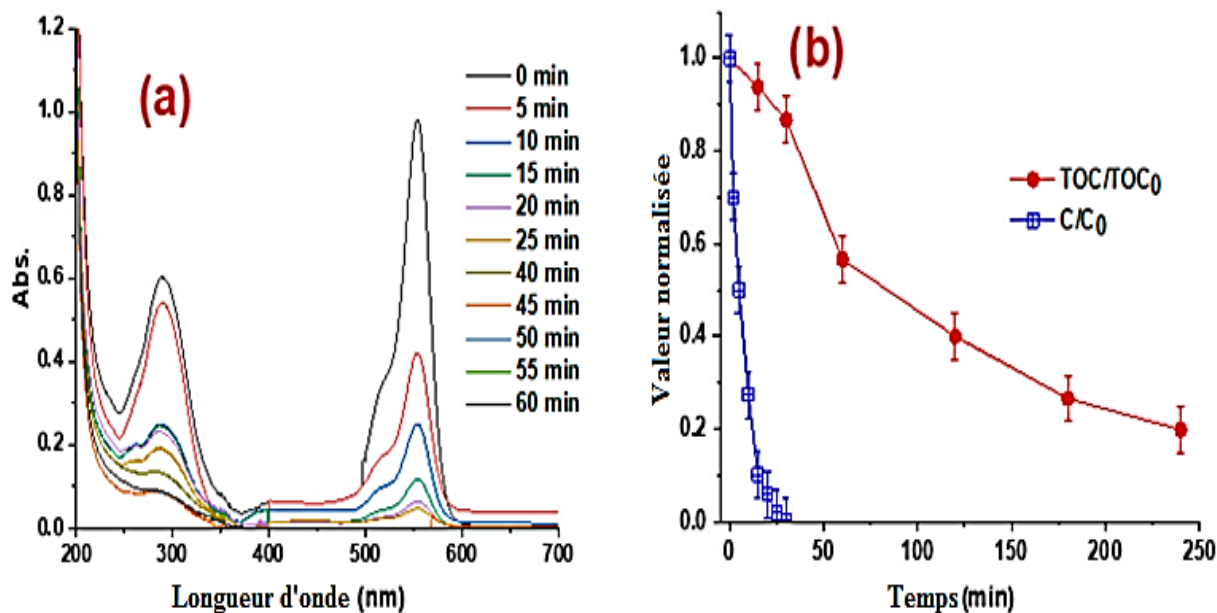
La disparition du pic à 550 nm est attribuée à la dégradation du groupe chromophore. Le pic à 290 nm est associé au groupe aromatique ou naphtéinique, et sa disparition s'explique par la formation d'intermédiaires capables d'absorber à cette longueur d'onde ou par la formation de molécules plus petites qui ne possèdent pas ce chromophore.

La décroissance du pic à 290 nm a été plus lente que celle du pic à 550 nm en raison de la préférence des radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), des anions superoxyde ( $\text{O}^{\cdot-}$ ) et des composés réactifs (RCS) à réagir principalement avec le groupe chromophore plutôt qu'avec les cycles aromatiques du colorant. Cependant, la décroissance du pic à 290 nm indique fortement la dégradation (destruction) du RhB, et non simplement sa décoloration, fournissant ainsi une preuve de la minéralisation, confirmée par les résultats de la COT présentés dans la Figure (3.4.b).

Cependant, l'élimination de la COT a pris plus de temps car elle est liée non seulement à la dégradation des molécules du colorant, mais aussi à la dégradation des sous-produits qui sont présents avec le colorant dans la solution (les sous-produits de dégradation).

En résumé, cette expérience montre que la Rhodamine B a été dégradée sous l'effet du traitement, ce qui est confirmé par les changements dans les spectres UV-Vis et la réduction du COT. La disparition des bandes caractéristiques dans les spectres UV-Vis suggère la

dégradation du groupe chromophore et la formation d'intermédiaires. Les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$ ) et les espèces réactives de chlore (RCS) jouent un rôle majeur dans ce processus de dégradation.



**Figure 3.4 :** Évolution des (a) spectres UV-Vis du RhB et (b) réduction de la COT au cours du traitement par le processus Solaire-L/chlore ( $C_0 = 10 \mu\text{M}$ , pH 11 et température de  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.6 Analyse des espèces réactives impliquées dans la dégradation du RhB par le processus Solaire-L/chlore

Lorsque l'hypochlorite aqueux est exposé à l'irradiation avec des longueurs d'onde entre 300 et 400 nm à un pH basique, cela conduit à la formation d'espèces réactives telles que  $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$ , RCS ( $\text{Cl}^{\bullet}$ ,  $\text{ClO}^{\bullet}$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ) et  $\text{O}_3$  par photolyse. Ces espèces jouent un rôle critique dans la dégradation des contaminants de l'eau par le processus UV/chlore [11,13].

Pour déterminer les rôles spécifiques de ces radicaux, des agents de piégeage des radicaux tels que l'acide ascorbique, l'acide benzoïque (BA), le tert-butanol (TBA) et la saturation en  $\text{N}_2$  ont été utilisés.

La saturation en  $\text{N}_2$  a été utilisée pour éliminer l'oxygène dissous, responsable de la production d' $\text{O}_3$  via les Réactions 22-24. Ainsi, la saturation en  $\text{N}_2$  fournit des informations sur le rôle de l'ozone dans la vitesse de dégradation globale du colorant. L'acide ascorbique est bien

connu en tant que réducteur commun (piégeur) de tous les oxydants [25,26]. Il a été utilisé pour confirmer la voie des radicaux libres dans la dégradation du RhB. En revanche, le TBA peut piéger  $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$  ( $k = 6,0 \times 10^8/5,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),  $\text{Cl}\cdot$  ( $k = 3,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et  $\text{ClO}\cdot$  ( $k = 1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), avec un effet négligeable sur  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  ( $k = 7 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et  $\text{O}_3$  ( $k \leq 3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), ce qui permet de mieux comprendre le rôle plausible de  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  [27]. Le BA peut piéger  $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$  ( $k \sim 1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et  $\text{Cl}\cdot$  ( $k = 3,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), mais il a un effet négligeable sur  $\text{ClO}\cdot$  [ $k = (0,2-1,8) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] et  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  ( $k < 3,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), permettant de déterminer la contribution de  $\{\text{ClO}\cdot + \text{Cl}_2^{\cdot-}\}$  [101].

Enfin, les contributions ont été calculées en comparant les constantes de dégradation de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) en l'absence et en présence de piégeurs de radicaux. Ces constantes sont calculées comme suit :

$$k_{\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}} = k_{\text{TBA}} \quad (3.25)$$

$$k_{\text{O}_3} = k_{\text{control}} - k_{\text{N}_2} \quad (3.26)$$

$$k_{(\text{ClO}\cdot + \text{Cl}_2^{\cdot-})} = k_{\text{BA}} \quad (3.27)$$

$$k_{(\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}\cdot)} = k_{\text{control}} - k_{\text{BA}} - k_{\text{O}_3} \quad (3.28)$$

où  $k_{\text{Cl}_2^{\cdot-}}$ ,  $k_{\text{O}_3}$ ,  $k_{(\text{ClO}\cdot + \text{Cl}_2^{\cdot-})}$  et  $k_{(\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}\cdot)}$  sont les constantes de vitesse de dégradation spécifiques ( $\text{min}^{-1}$ ) du RhB avec  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\{\text{ClO}\cdot + \text{Cl}_2^{\cdot-}\}$  et  $\{\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}\cdot\}$ , respectivement ;  $k_{\text{BA}}$ ,  $k_{\text{TBA}}$  et  $k_{\text{N}_2}$  sont les constantes de vitesse de dégradation calculées en présence de BA, TBA et la purge en  $\text{N}_2$ . Les contributions des radicaux sont calculées comme suit :

$$\text{Contribution de } \text{Cl}_2^{\cdot-} (\%) = 100 \times k_{\text{Cl}_2^{\cdot-}} / k_{\text{control}} \quad (3.29)$$

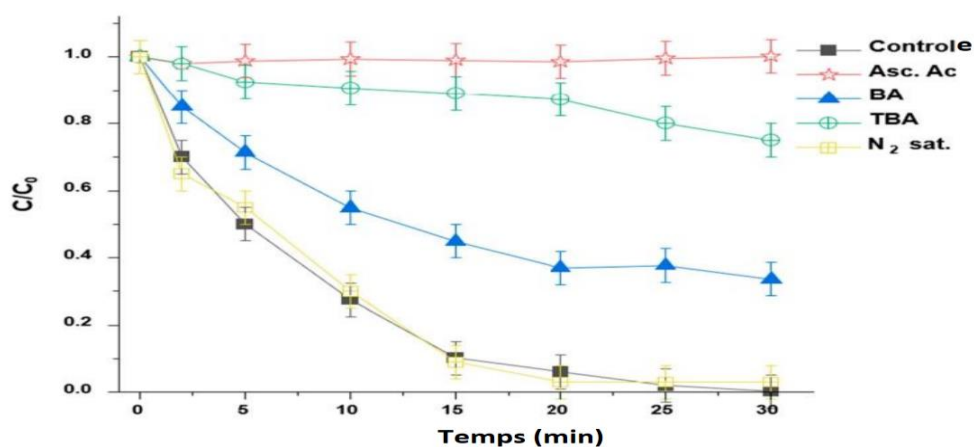
$$\text{Contribution de } \text{O}_3 (\%) = 100 \times k_{\text{O}_3} / k_{\text{contrôle}} \quad (3.30)$$

$$\text{Contribution de } \text{ClO}\cdot (\%) = 100 \times [k_{(\text{ClO}\cdot + \text{Cl}_2^{\cdot-})} - k_{\text{Cl}_2^{\cdot-}}] / k_{\text{contrôle}} \quad (3.31)$$

Contribution de  $\{\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}^{\cdot}\} / k_{\text{contrôle}} (\%) = 100 \times k_{(\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}^{\cdot})} / k_{\text{contrôle}} . (3.32)$

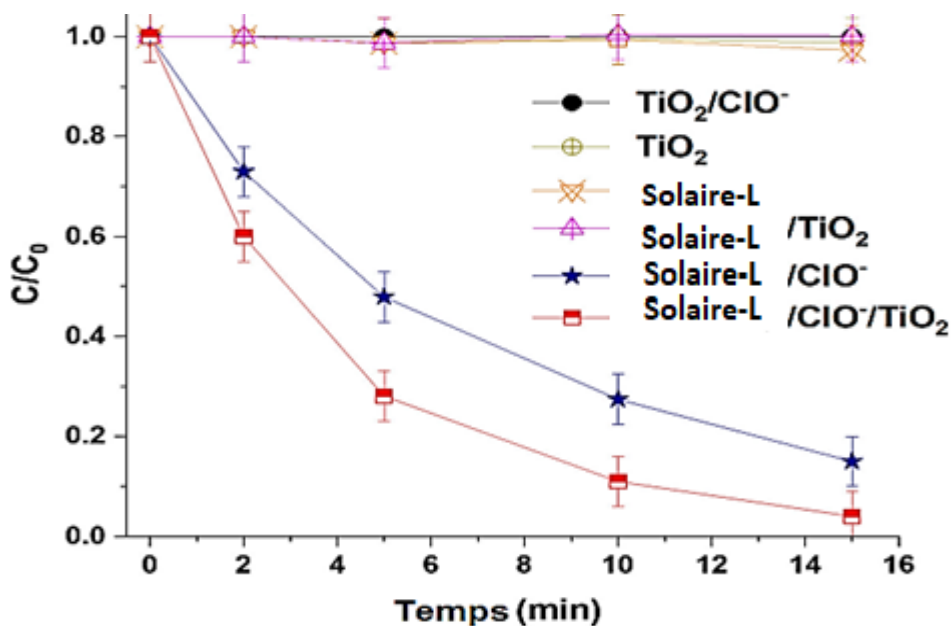
La photodégradation du RhB par le procédé Solaire-L/chlore a été étudiée en présence et en absence d'acide ascorbique, BA et TBA, avec  $1000\mu\text{M}$  chlore et concentrations fixes de  $1\text{ mM}$  pour l'acide ascorbique et BA et  $100\text{ mM}$  pour TBA. Ces concentrations des piègeurs étaient largement supérieures aux  $10\mu\text{M}$  RhB utilisé. Les résultats, présentés dans la figure suivante, indiquent que les piègeurs ont réduit de manière significative le taux d'élimination du colorant, avec une extinction complète observée avec l'acide ascorbique, confirmant la voie radicalaire du RhB.

Le taux de désactivation a augmenté de BA à TBA, mais la dégradation n'a pas été affectée par saturation en  $\text{N}_2$ . BA a réduit la dégradation du RhB dans une moindre mesure que TBA. Les constantes de taux de pseudo-premier ordre calculées étaient  $k_{\text{contrôle}} = 0,0174\text{ minutes}^{-1}$ ,  $k_{\text{N}_2} = 0,173\text{ minutes}^{-1}$ ,  $k_{\text{BA}} = 0,045\text{ minutes}^{-1}$ , et  $k_{\text{TBA}} = 0,009\text{ minutes}^{-1}$ . Ces valeurs suggèrent un rôle insignifiant pour  $\text{O}_3$ , une contribution de 5% pour  $\text{Cl}^{\cdot}$ , 20,7% pour  $\text{ClO}^{\cdot}$ , et une contribution de 74,3% pour  $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$  et  $\text{Cl}^{\cdot}$  ensemble. Par conséquent, les radicaux hydroxyle et chlore réactif sont impliqués dans le processus de dégradation efficace du RhB à l'aide de l'hypochlorite activé par les rayons solaires.



**Figure 3.5 :** Effets de piègeurs utilisant BA, TBA, acide ascorbique et  $\text{N}_2$ -saturation lors de la dégradation du RhB par le système Solaire-L/chlore à pH 11 (conditions :  $C_0 = 10\mu\text{M}$ ,  $[\text{chlore}]_0 = 100\mu\text{M}$ ,  $[\text{Asc.A}]_0 = [\text{BA}] = 1\text{ mM}$ ,  $\text{N}_2$ saturation 10 min avant le démarrage jusqu'à la fin du fonctionnement (30 min),  $T 25^\circ\text{C}$ ).

### 3.7 Effet du nanocatalyseur TiO<sub>2</sub>

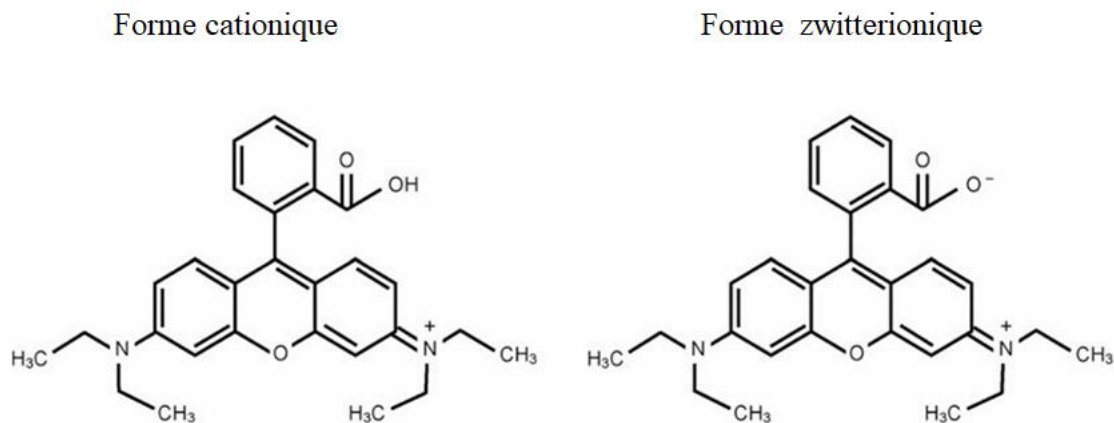


**Figure 3.6 :** Comparaison de différents procédés photolytiques et photocatalytiques sur la dégradation de RhB (C<sub>0</sub> = 10 μM, pH 11 et température de 25 à 55 °C).

La figure 3.6 montre une combinaison de plusieurs systèmes simples et binaires, ternaire, Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/chlore comprenant Solaire-L/TiO<sub>2</sub>, Solaire-L/chlore, TiO<sub>2</sub>/chlore et TiO<sub>2</sub> seul.

L'effet de l'ajout d'un nanocatalyseur TiO<sub>2</sub> (taille moyenne des particules : 30 nm) au système réactionnel (Solaire -L/chlore/RhB) a été évalué à pH 11 et à température ambiante (25 °C). Le système résultant Solaire -L/TiO<sub>2</sub>/chlore est une combinaison de plusieurs systèmes simples et binaires, comprenant Solaire-L/TiO<sub>2</sub>, Solaire -L/chlore, TiO<sub>2</sub>/chlore et TiO<sub>2</sub> seul. Par conséquent, afin de démontrer l'effet net du chlore sur le processus de photolyse (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>), une comparaison des différents systèmes en termes d'élimination du RhB est nécessaire, comme le montre la Figure 3.5. Sur la base des résultats présentés dans la Figure 6, on peut conclure que ni TiO<sub>2</sub> seul ni TiO<sub>2</sub>/chlore ne peuvent dégrader efficacement le RhB, ce qui indique que l'adsorption du RhB sur TiO<sub>2</sub> est négligeable. Ceci peut être attribué aux forces électrostatiques répulsives entre les molécules de RhB et la surface de TiO<sub>2</sub> à un pH basique de 11. Le point de charge nulle (pzc) du TiO<sub>2</sub> utilisé dans cette étude (Degussa P25) est à un pH de 6,8 [36], ce qui signifie que la surface de TiO<sub>2</sub> est chargée positivement en milieu acide (pH <

pzc) et chargée négativement en milieu alcalin ( $\text{pH} > \text{pzc}$ ). Le RhB existe sous deux formes, cationique ( $\text{RhB}^+$ ) et zwitterionique ( $\text{RhB}^\pm$ ), comme illustré dans la Figure 3.6.1.



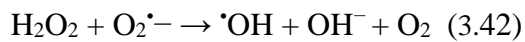
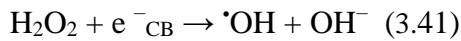
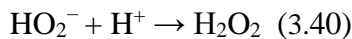
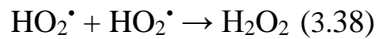
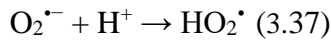
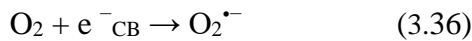
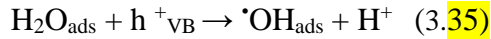
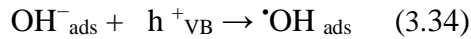
**Figure 3.6.1** : Les deux formes de la rhodamine B dans une solution aqueuse.

À des valeurs de pH supérieures au  $\text{pK}_a$  du RhB, c'est-à-dire 3,70 [18], la forme zwitterionique domine, en particulier à un pH fortement basique (pH 11). Par conséquent, le  $\text{TiO}_2$  et le RhB étaient principalement chargés négativement, ce qui peut expliquer la force répulsive entre eux.

D'un autre côté, tout comme les premiers résultats, la photolyse avec 100 mg/L de  $\text{TiO}_2$  n'a pas d'effet significatif sur la dégradation du RhB. Cela est probablement dû au fait que les molécules de colorant sont éloignées de la surface du catalyseur (forces répulsives), où les radicaux oxydants sont générés par l'excitation de la surface du catalyseur. Il a été confirmé dans [34] que la lumière solaire peut efficacement générer une activité photocatalytique sur la surface du  $\text{TiO}_2$ . Cependant, l'efficacité de cette activité dépend de divers paramètres, tels que le pH de la solution (un facteur influent majeur), la concentration initiale du colorant, la quantité de catalyseur utilisée, etc.

Dans le cas de 100 mg/L de  $\text{TiO}_2$ , l'absence de dégradation du RhB dans le processus photocatalytique solaire s'explique par le fait que les molécules de RhB sont positionnées à une certaine distance de la surface du catalyseur (en raison de forces répulsives), où des radicaux se

forment à la suite de la création d'électrons ( $e^{-CB}$ ) et de trous ( $h^+$ ) lors de la photo-excitation ( $\lambda < 400$  nm) du semi-conducteur  $TiO_2$  (Réactions 33–42).



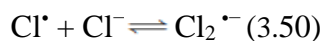
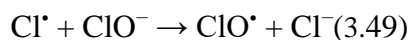
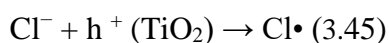
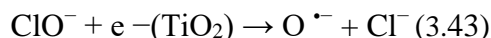
Notez que, dans la série de réaction ci-dessus, les équations (3.34) et (3.35) ont été proposées comme la voie principale pour la photogénération de radicaux  $\cdot OH$  sur la surface du  $TiO_2$  [111].

Alternativement, comme précédemment démontré (Figure 3.1.a), l'irradiation par la lumière solaire seule est insignifiante pour l'élimination du RhB. Cependant, lorsqu'elle est couplée à l'hypochlorite, elle devient efficace (Figure 3.1.c) ; le colorant a été éliminé en 30 minutes avec un taux de réaction de pseudo-premier ordre de  $0,174 \text{ min}^{-1}$ .

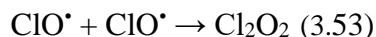
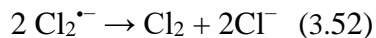
L'ajout de  $TiO_2$  au système solaire L/C a augmenté le taux de dégradation du RhB, le ratio du taux de dégradation initial ( $r_0$ , en  $\mu M/\text{min}$ ) avec et sans  $TiO_2$  étant de  $2,0/1,35 \approx 1,48$ . La constante de taux de dégradation ( $k$ ) en présence de  $TiO_2$  est de  $0,23 \text{ min}^{-1}$  par rapport à

0,174 min<sup>-1</sup> sans TiO<sub>2</sub>. Le ratio de k est de 0,23/0,174 ≈ 1,321. Cela signifie que l'ajout de TiO<sub>2</sub> a amélioré le taux initial d'élimination du colorant (r<sub>0</sub>) de 48 % et la constante de taux de dégradation (k) de 32 %.

L'effet bénéfique du système ternaire Solaire-L/ClO<sup>-</sup>/TiO<sub>2</sub> pourrait être attribué à la participation de l'hypochlorite aux réactions photochimiques se déroulant à la surface du catalyseur (Réactions 33–42). En fait, ClO<sup>•</sup> peut atteindre la surface du catalyseur même en présence de forces répulsives entre la surface du catalyseur (négative à pH 11) et les anions d'hypochlorite en raison du dosage trop élevé de ClO<sup>•</sup> aqueux (1000 μM). À la surface du catalyseur, ClO<sup>•</sup> peut réagir avec e<sup>-</sup> et <sup>•</sup>OH selon les Réactions 43–44. Un certain nombre d'autres réactions subséquentes peuvent se produire, conduisant à la formation d'autres espèces réactives telles que Cl<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, ainsi que des produits chlorés tels que Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Réactions 43–53). Il convient de noter que ces espèces de chlore, en particulier Cl<sup>•</sup>, ClO<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, peuvent générer de nombreuses réactions secondaires à la surface du TiO<sub>2</sub>, mais ce qui nous intéresse, c'est la réactivité de ces espèces réactives avec notre substrat (RhB) dans les conditions de fonctionnement d'un milieu fortement basique (pH 11).







La recombinaison rapide des paires électron/trou ( $h^+_{\text{VB}} + e^-_{\text{CB}} \rightarrow h\nu$ , 1 ps [38]) est un inconvénient majeur dans l'application de la photocatalyse à base de  $\text{TiO}_2$  dans le traitement de l'eau. Cela s'explique par le fait que le processus de recombinaison limite la disponibilité de radicaux capables de réagir avec les molécules de RhB. Cependant, l'hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) peut être utilisé comme un accepteur d'électrons efficace pour empêcher la recombinaison  $e^-/h^+$ , comme le montre l'équation (43), et augmenter la concentration de radicaux dans la solution aqueuse. Des effets similaires ont été observés avec d'autres oxydants, tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le persulfate [113–118]. De plus, la Réaction 44 peut remplacer les  $^{\bullet}\text{OH}_{\text{ad}}$  inactifs par  $\text{ClO}^{\bullet}$ , qui est susceptible de se diffuser largement dans la solution pour réagir avec les molécules de RhB et améliorer leur dégradation. En fait, les espèces réactives au chlore ont une durée de vie plus longue que  $^{\bullet}\text{OH}$  (c'est-à-dire, 5  $\mu\text{s}$  pour  $\text{Cl}^{\bullet}$  [45] et des fractions de millisecondes pour  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  [119] par rapport à  $\sim 1$  ns pour  $^{\bullet}\text{OH}$ ), ce qui les rend plus efficaces pour dégrader les contaminants [120]. De plus, les ions chlorure, le principal produit de la photolyse de l'hypochlorite en solution [88], peuvent agir comme des pièges à  $h^+$  (Réaction 45), empêchant la recombinaison  $e^-/h^+$  et générant un excès de radicaux de chlore dans le milieu réactionnel. Dans l'ensemble, l'hypochlorite peut considérablement améliorer la réactivité du photocatalyseur, même en présence de forces répulsives causées par l'alcalinisation élevée du milieu.

Il est important de souligner qu'à la fin de cette section, l'effet du  $\text{TiO}_2$  a été évalué pour différentes concentrations initiales de RhB (5–25  $\mu\text{M}$  avec 100 mg/L de  $\text{TiO}_2$ ) et des charges de  $\text{TiO}_2$  variables (jusqu'à 500 mg/L avec 10  $\mu\text{M}$  de RhB). Dans tous les cas, les tendances rapportées et discutées précédemment (et dans la Figure 3.5) ont été observées. L'amélioration induite par le  $\text{TiO}_2$  de la dégradation du RhB dans le système Solaire-L/chlore à pH 11 était constamment comprise entre 30 et 35 %, sans effet significatif de Solaire -L/ $\text{TiO}_2$  sur le processus de dégradation. Cela suggère que l'effet des forces répulsives électrostatiques entre la surface du catalyseur (négative) et la forme zwitterionique du RhB a été maintenu même avec une charge variable de  $\text{TiO}_2$  ou une concentration initiale de RhB. Par conséquent, le seul

mécanisme d'amélioration est la participation de l'hypochlorite dans la réactivité photocatalytique à la surface du photocatalyseur, comme discuté précédemment.

### **3.8 Conclusions**

1. Ni le  $\text{TiO}_2$  seul ni le  $\text{TiO}_2$ /chlore n'ont dégradé efficacement le RhB. Cela suggère que l'adsorption du RhB sur le  $\text{TiO}_2$  était insignifiante en raison des forces électrostatiques répulsives entre les molécules de RhB et la surface du  $\text{TiO}_2$  à pH basique 11. Cette répulsion est due au fait que le RhB et le  $\text{TiO}_2$  étaient principalement chargés négativement à ce pH.
2. La photolyse à la lumière solaire (Solaire-L) avec 100 mg/L de  $\text{TiO}_2$  n'a pas non plus eu d'effet significatif sur la dégradation du RhB. Cela peut s'expliquer par le fait que les molécules de colorant étaient positionnées à une certaine distance de la surface du catalyseur  $\text{TiO}_2$  (en raison des forces répulsives) où les radicaux sont générés pendant la photocatalyse du  $\text{TiO}_2$ .
3. Cependant, lorsque le  $\text{TiO}_2$  a été ajouté au système Solaire-L/chlore, il a augmenté le taux de dégradation du RhB. L'ajout de  $\text{TiO}_2$  a amélioré le taux initial de dégradation du colorant ( $r_0$ ) de 48 % et la constante de taux de dégradation ( $k$ ) de 32 %.
4. L'effet bénéfique du système ternaire Solaire-L/ $\text{ClO}^-$ /  $\text{TiO}_2$  a été attribué à la participation de l'hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) dans les réactions photocatalysées se déroulant à la surface du catalyseur. L'hypochlorite peut agir comme un accepteur efficace d'électrons, empêchant la recombinaison des paires électron/trou (ce qui constitue une limitation majeure dans la photocatalyse à base de  $\text{TiO}_2$ ). Cela augmente la concentration de radicaux dans la solution, améliorant la dégradation du RhB. Le  $\text{ClO}^-$  peut également remplacer les radicaux hydroxyle inactifs ( $\cdot\text{OH}$ ) à la surface du  $\text{TiO}_2$  par le  $\text{ClO}\cdot$  qui est susceptible de se diffuser et de réagir avec les molécules de RhB.
5. L'amélioration de la dégradation du RhB était constamment comprise entre 30 % et 35 %, ce qui indique que le mécanisme principal d'amélioration était la participation de l'hypochlorite à la réactivité photocatalytique à la surface du  $\text{TiO}_2$ .

En résumé, l'ajout de  $\text{TiO}_2$  au système solaire-L/chlore/RhB a amélioré la dégradation du RhB, principalement en raison de la participation de l'hypochlorite pour prévenir la recombinaison des paires électron/trou et augmenter la concentration de radicaux réactifs dans la solution. Cette étude fournit des informations sur l'utilisation de la photocatalyse à base de

TiO<sub>2</sub> pour l'élimination du Rhodamine B et de contaminants similaires de l'eau dans des conditions spécifiques.

**Chapitre IV**  
**Oxydation d'un colorant pharmaceutique carmoisine supra par**  
**différents procédés**

## **Chapitre VI**

### **Oxydation d'un colorant pharmaceutique carmoisine supra par différents procédés**

#### **4.1 Introduction**

Cette étude s'est principalement concentrée sur la dégradation d'un colorant pharmaceutique à savoir la Carmoisine Supra (CS) en utilisant un système de traitement qui combine : Solaire-L ; TiO<sub>2</sub> ; KPS et Fe<sup>2+</sup>.

Nous avons examiné l'efficacité de dégradation du colorant par :

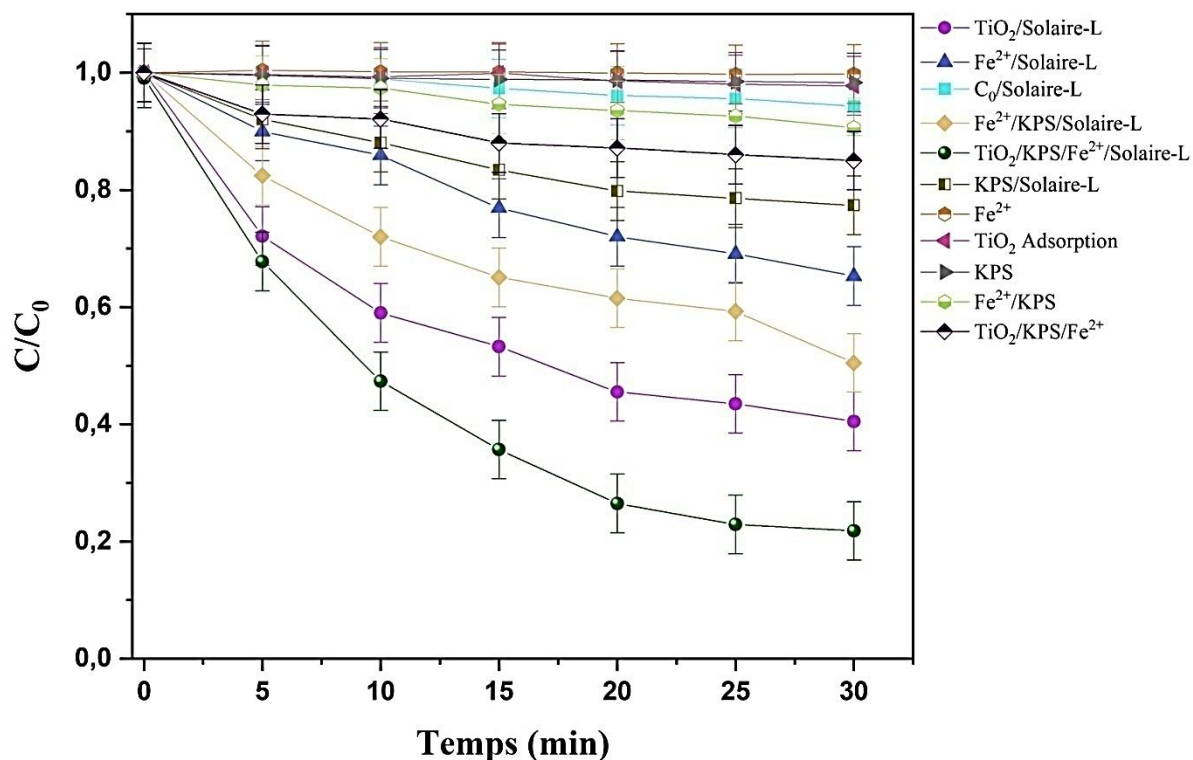
- Photolyse (Solaire-L) dans un Suntest CPS+, un dispositif expérimentale équipé par une lampe émettant des irradiations dans le spectre solaire.
- Photocatalyse (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>) dans une suspension aqueuse de TiO<sub>2</sub>, de forme anatase, dans un Suntest CPS+.
- Dans le but d'examiner l'effet de synergie, nous avons testé l'oxydation du colorant par la combinaison suivante : (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS) c'est-à-dire, photocatalyse en présence d'un oxydant puissant tel que le KPS et cela par l'ajout des ions persulfates S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> à la combinaison (TiO<sub>2</sub>-Solaire-L).
- Enfin, par combinaison (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>) en ajoutant des espèces minérales en occurrence, les ions Fe<sup>2+</sup> à la combinaison (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS) pour la dégradation de notre polluant, un domaine qui a été relativement peu exploré jusqu'à présent.

Entre autres, d'autres systèmes ont été testé tels que :

- Adsorption du colorant à la surface du TiO<sub>2</sub> ;
- Oxydation par les ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ;
- Oxydation par les ions Fe<sup>2+</sup>.
- Photolyse en présence de persulfate (Solaire-L/KPS) ;
- Photolyse en présence des ions Fe<sup>2+</sup> (Solaire-L/ Fe<sup>2+</sup>) ;
- Persulfate en présence des ions Fe<sup>2+</sup> (KPS/ Fe<sup>2+</sup>) ;
- Photolyse en présence des ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> et Fe<sup>2+</sup> (Solaire-L/KPS/ Fe<sup>2+</sup>) ;
- Finalement, oxydation par les ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> en présence des ions Fe<sup>2+</sup> dans une suspension aqueuse de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>).

#### 4.2. Procédé (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/Fe<sup>2+</sup>)

Un système de traitement combine quatre procédés d'oxydation à savoir le : Solaire-L ; TiO<sub>2</sub> ; KPS et Fe<sup>2+</sup> est examiné pour la dégradation d'un colorant la Carmoisine Supra CS. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessus.



**Figure 4.1** : Cinétique d'oxydation de la CS par différents systèmes (Conditions : C<sub>0</sub>= 20μM, [KPS]<sub>0</sub>=50 ppm, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=0.65 g/L, [TiO<sub>2</sub>] =1 g/L, pH=4. T = 25°C).

D'après la figure présentée, plusieurs observations importantes peuvent être faites concernant la dégradation du colorant par différents procédés en absence et présence d'irradiation UV-visible (Solaire-L).

Les résultats montrent que, pour un temps de contact de 30 minutes, le pourcentage de dégradation varie selon le procédé d'oxydation avec un taux de dégradation allant de 0.25% jusqu'à 79.01% pour le procédé Fe<sup>2+</sup> et le procédé (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>), respectivement. Ces valeurs indiquent l'efficacité relative de chaque système dans la dégradation du colorant en

absence et en présence d'irradiation UV-visible. Le tableau ci-dessous regroupe les pourcentages de dégradation :

**Tableau 4.1:** Pourcentage de dégradation du colorant Carmoisine Supra CS par ordre croissant pour différents systèmes de traitement

Différents Procédés d'oxydations	Pourcentage de dégradation %
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.25
<b>KPS</b>	1.68
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2.23
<b>Solaire-L</b>	5.75
<b>Fe<sup>2+</sup> / KPS</b>	9.40
<b>TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup></b>	14.99
<b>KPS/ Solaire-L</b>	22.62
<b>Fe<sup>2+</sup> /Solaire-L</b>	34.70
<b>KPS/ Fe<sup>2+</sup>/Solaire-L</b>	49.47
<b>TiO<sub>2</sub>/Solaire-L</b>	59.54
<b>KPS/ Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/Solaire-L</b>	79.01

❖ **Vitesse initiale de l'oxydation du colorant Carmoisine Supra CS**

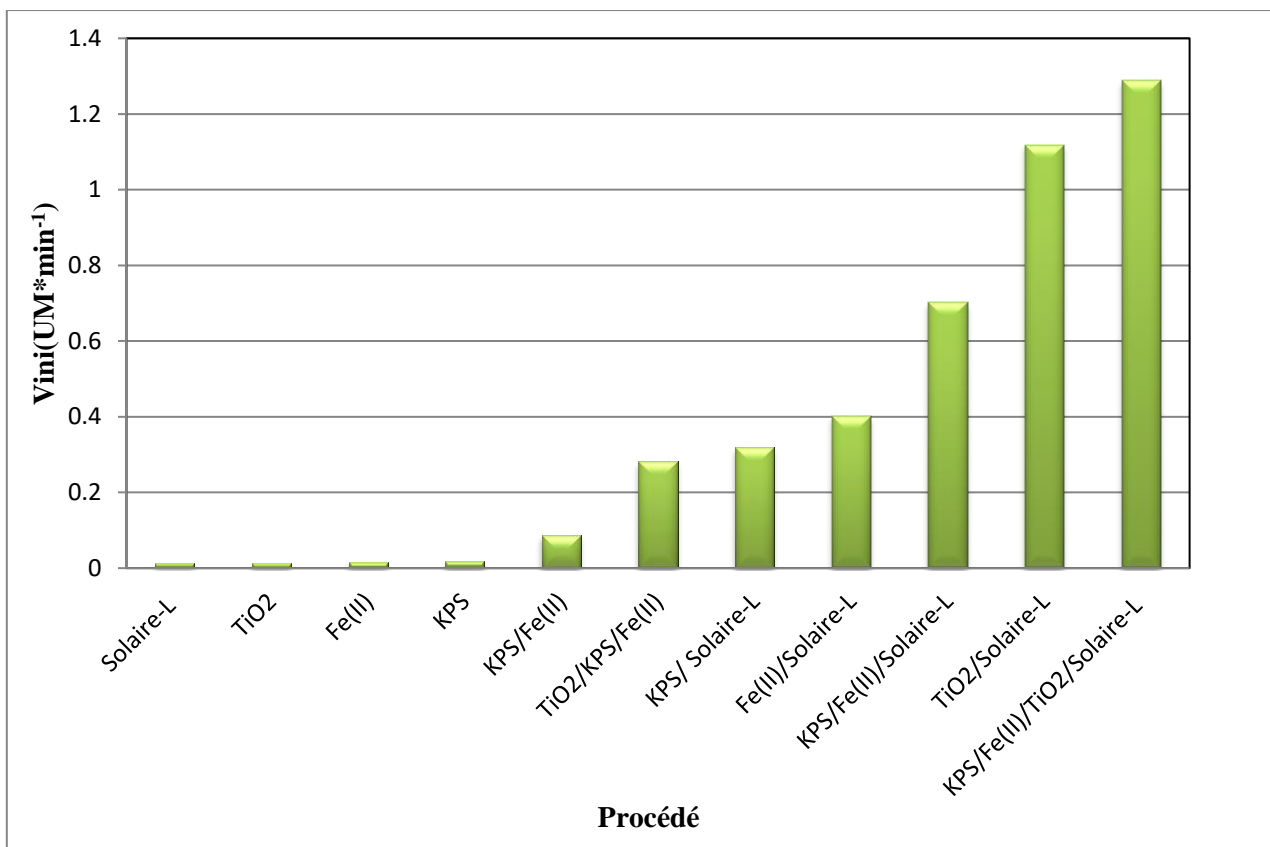
La vitesse initiale est donnée par l'équation suivante :

$$V_{ini} = -dC(t)/dt \tag{4.1}$$

Avec :  $V_{ini}$  : Vitesse initiale de réaction ( $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

$C$  : Concentration du colorant Carmoisine Supra CS à  $t=5\text{min}$ , ( $\mu\text{M}$ ).

La représentation graphique de  $-dC(t)/dt$  pour différent système de dégradation est donnée par des histogrammes de la figure (4.2).



**Figure 4.2** : Variation de la vitesse initiale de différents procédés de dégradation du colorant Carmoisine Supra.

La dégradation du Carmoisine Supra CS par photolyse a été examinée, dans le but de vérifier la contribution de ce phénomène dans le processus de la photocatalyse. En effet, Il est connu que les rayonnements UV sont susceptibles d'exciter les molécules organiques à des longueurs d'onde adéquate (supérieur à l'énergie de liaison) ; le résultat est une rupture homolytique conduisant dans certains cas à des radicaux, espèces très réactives pouvant dégrader la molécule [121]. Cependant, Un taux de dégradation de 5.75% a été trouvé en appliquant la photolyse du colorant CS dans le Suntest CPS+. Par conséquent, le système (Solaire-L) seul n'a pas abouti à une dégradation efficace du Carmoisine Supra CS, ce résultat est similaire à ceux obtenus par de [122].

En absence d'irradiation UV-visible (Solaire-L), une dégradation du colorant CS quasi nulle a été observée dans le cas des systèmes CS/KPS, CS/ Fe<sup>2+</sup>, des résultats similaires à nos résultats [122].

Entre autres, dans la photocatalyse hétérogène, les phénomènes principaux se produisent à la surface du photocatalyseur et l'adsorption des composés organiques sur la surface des grains



du photocatalyseur représente l'étape clé du processus de la photocatalyse hétérogène [123]. L'adsorption du colorant Carmoisine Supra CS à la surface du TiO<sub>2</sub> a été examinée. Dans ce système une quantité négligeable du colorant CS a été éliminée par adsorption et donc, il n'y a pas une grande affinité entre les molécules du colorant et celles du TiO<sub>2</sub>. De tels résultats sont attribués aux phénomènes de répulsion entre les molécules, chargées positivement à pH 4, du colorant d'un côté et ceux de la surface du TiO<sub>2</sub> de l'autre côté.

Tandis que, le système (CS/ Fe<sup>2+</sup>/KPS) un faible taux de dégradation égale à 9.4% a été constaté, cette inefficacité est principalement due au fait que les réactions de dégradation photocatalytique dépendent de l'activation par la lumière UV-visible, qui excite les électrons des catalyseurs (comme le fer, le TiO<sub>2</sub> ou le persulfate) [124].

L'explication de ces résultats repose sur la production des radicaux hautement réactifs dans chaque système sous irradiation UV-visible. Les radicaux  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ...etc. sont responsables de l'oxydation du colorant et de sa dégradation [125].

Chaque système génère ces radicaux d'une manière différente :

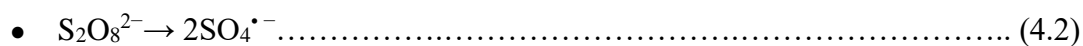
- **Procédé KPS/Solaire-L**

Sans activation, le persulfate peut réagir avec certains composés organiques, mais il est moins efficace dans ce processus que le persulfate activé [126]. Dans le 1<sup>ier</sup> système, le procédé (CS/KPS), après 30 minute de traitement, le K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> à 25°C ne joue aucun rôle dans l'efficacité de dégradation, alors que dans le 2<sup>ème</sup> système, le procédé (KPS/Solaire-L), la dégradation est rapide avec irradiation, en comparaison avec le 1<sup>ier</sup> système la dégradation est due à la présence des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  selon la réaction suivante [127].



Cette augmentation d'efficacité de dégradation peut s'expliquer par le potentiel d'oxydation plus élevé du sulfate  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $E_0 = 2,60 \text{ V}$ ) [127].

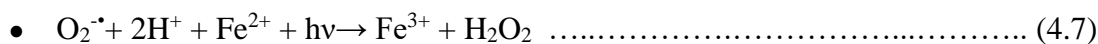
Il convient de noter qu'en plus du  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , d'autres espèces radicalaires très réactives, notamment, le radical hydroxyle  $\text{HO}\cdot$ , est toujours présente dans le système persulfate activé en raison de la réaction entre l'eau et le  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [1].



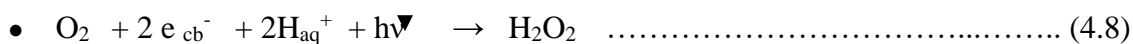


- **Système (Solaire-L/ Fe<sup>2+</sup>)**

En milieu acide, le Fe<sup>2+</sup> réagit avec les radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup> pour produire à la fois du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et du Fe<sup>3+</sup>, réactions (4.6) et (4.7) [128].



Par ailleurs, les molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont formées aussi par la réduction de l'oxygène selon la réaction suivante :

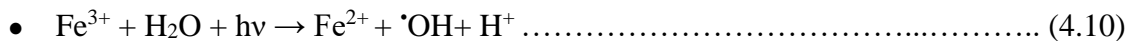


**R. Cai et coll.** trouvent que la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'est pas détectée en absence d'O<sub>2</sub> et d'irradiation UV. Ces deux derniers facteurs sont indispensables pour la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La réaction de Fenton se produit rapidement lorsque le Fe<sup>2+</sup> réagit avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour générer des radicaux HO•.



La réaction photo-Fenton entraîne également la génération de radicaux hydroxyles supplémentaires.



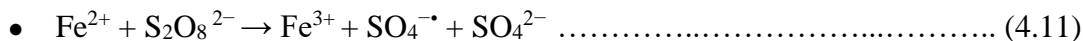
L'avantage principal du procédé (**Fe<sup>2+</sup>/Solaire-L**) réside dans sa sensibilité à la lumière, notamment, aux longueurs d'onde ≤ 600 nm. Cette sensibilité favorise une excellente pénétration de la lumière, assurant ainsi un contact intime entre les polluants et l'agent oxydant en raison de la phase homogène [129].

- **Système Solaire-L/KPS/ Fe<sup>2+</sup>**

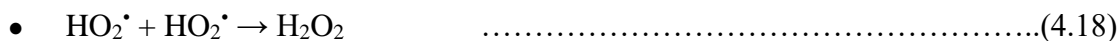
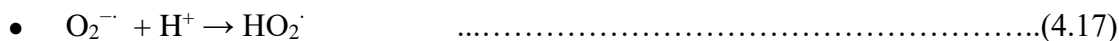
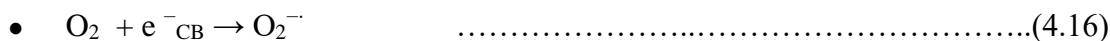
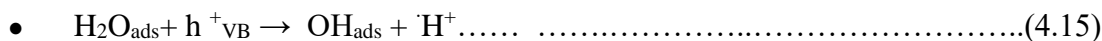
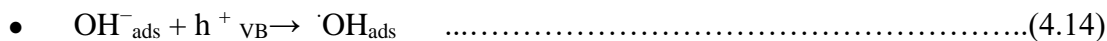
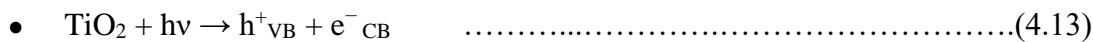
Le persulfate activé par Fe<sup>2+</sup> présente beaucoup de similitudes avec le peroxyde d'hydrogène catalysé (Fenton modifié), réactions (4.11) [124].

Quand Fe<sup>2+</sup> est ajouté dans une solution contenant les ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, ce processus s'est accompagné d'une diminution significative de la concentration de persulfate ce qui va activer le persulfate et favoriser la formation de radicaux sulfatés [124]. Une fois le radical sulfaté généré, il peut propager une suite de réactions impliquant la formation d'autres espèces actives

HO<sup>•</sup>[124,130]. La présence d'ion Fe<sup>2+</sup> dans le milieu réactionnel permet de transformer l'anion S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et en radicaux sulfates SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et hydroxyles <sup>•</sup>OH, selon les réactions :



- **Système Solaire-L/TiO<sub>2</sub>**



- **Système Solaire-L/TiO<sub>2</sub> /KPS/ Fe<sup>2+</sup>**

Parmi les différentes méthodes d'oxydation avancée (AOP), la photocatalyse hétérogène est une technique prometteuse qui utilise généralement du TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur en raison de sa forte activité photocatalytique, de sa résistance à la photocorrosion, de son inertie biologique et de son faible coût [130-131]. De plus, le TiO<sub>2</sub> présente l'avantage considérable de pouvoir être activé par le rayonnement solaire, ce qui réduit les coûts et les risques liés à l'utilisation de sources UV synthétiques, notamment dans le cas de réacteurs photocatalytiques à grande échelle [132]. Les principes fondamentaux de cette méthode sont bien établis. Le rayonnement proche de l'UV ( $\lambda < \lambda_c$  (Éq. 16 et 17)). HO<sub>2</sub><sup>•-</sup> et <sup>•</sup>OH, formés par les Éq. 14 et 15. L'électron de conduction modérément réducteur (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) (E<sup>0</sup> = -0,5 V) peut dans certains cas réagir directement avec les composés cibles, ou dans la plupart des cas agir via la formation de radicaux, tels que O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (400 nm) sur le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> génère des électrons de bande de conduction (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) et des trous de bande de valence (h<sup>+</sup><sub>VB</sub>) (Éq. 4.13). Ces porteurs de charge restent soit à l'intérieur du cristal, soit migrent à la surface pour réagir avec les adsorbants

disponibles, tels que  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (Éq. 14 et 15). Le trou de valence hautement oxydant ( $h^+_{\text{VB}}$ ) peut réagir directement avec les molécules organiques adsorbées à la surface ou se trouvant à l'interface solide-liquide, ou oxyder indirectement les composés organiques via la formation des radicaux [128].

Parmi les facteurs affectant la photocatalyse hétérogène, on cite : le pH, la concentration initiale, l'intensité lumineuse, les accepteurs d'électrons tel l'oxygène dissous, la présence de semiconducteurs, la présence des donneurs d'électrons et l'ajout des réactifs (KPS et l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ ). Les équations (4.14) et (4.15) ont été proposées comme étant la voie principale pour la génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$  sur la surface du  $\text{TiO}_2$ [134]. L'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en tant que photocatalyseur pose un problème pratique lié à la recombinaison indésirable des paires électron-trou ( $h^+_{\text{VB}} + e^-_{\text{CB}} \rightarrow h\nu$ ) qui, en l'absence d'un accepteur d'électrons adéquat, est extrêmement rapide (de 1 ps à 10  $\mu\text{s}$  [134]). Cette recombinaison représente la principale étape de gaspillage d'énergie, limitant ainsi le rendement quantique atteignable. L'accepteur d'électrons de base connu est l'oxygène ( $\text{O}_2$ ), et plusieurs études ont montré que l'augmentation de la concentration en oxygène dissous était accompagnée d'une concentration accrue de radicaux  $\bullet\text{OH}$  et d'un taux d'oxydation photocatalytique [132,135-138]. L'ajout d'accepteurs d'électrons plus efficaces que l'oxygène peut être bénéfique. Dans cette optique, l'ajout d'oxydants inorganiques tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  a montré un effet significatif d'amélioration du taux de photocatalyse du  $\text{TiO}_2$  pour plusieurs composés organiques [138–143].

Les résultats de Bekkouche et al[1]. Ont montré une amélioration significative du taux d'oxydation d'un colorant la Safranine O (SO) dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  dans un Suntest CPS+ en présence du KPS avec une synergie positive [1]. Wang et Hong [127] ont effectué une comparaison entre les systèmes (UV/ $\text{TiO}_2$ ), (UV/KPS) et leur combinaison pour la dégradation du 2-chlorobiphényle. Leurs résultats ont montré une amélioration significative du taux lors de l'utilisation du système combiné par rapport au système UV/ $\text{TiO}_2$ , mais une synergie négative entre les systèmes binaires a été signalée. Une conclusion similaire a été rapportée par Saien et al. [143] pour la dégradation du surfactant Triton X-100 et par Madhavana et al. [144] qui ont étudié la dégradation du colorant acide rouge 88. Cependant, l'effet d'amélioration du taux de KPS dans le système (UV/ $\text{TiO}_2$ /KPS), rapporté par de nombreux chercheurs, était basé

sur la comparaison de la photocatalyse du  $\text{TiO}_2$  en présence et absence de KPS, car le KPS dans ces travaux n'était étudié que comme paramètre. À notre connaissance, la littérature portant sur des études systématiques sur la combinaison (UV/ $\text{TiO}_2$ /KPS) est très limitée en nombre et en contenu. De plus, l'efficacité de la combinaison (UV/ $\text{TiO}_2$ /KPS) pour la dégradation de polluants organiques dans les eaux naturelles a été peu étudiée.

Les ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (KPS), le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , et l'irradiation UV-visible (Solaire-L) produisent simultanément des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) et des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), ce qui augmente encore l'efficacité de dégradation des polluants organiques.

- $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+$  ..... (4.24)
- $\text{TiO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{OH}$ ..... (4.25)
- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-}$  ..... (4.26)
- $\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$ ..... ..(4.27)
- $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$  ..... (4.28)

En résumé, ces systèmes photocatalytiques exploitent la production de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) et les radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) pour dégrader des polluants organiques en présence d'irradiation UV-visible, mais chaque système a sa propre méthode de génération de ces radicaux, ce qui explique les différences dans leur efficacité de dégradation.

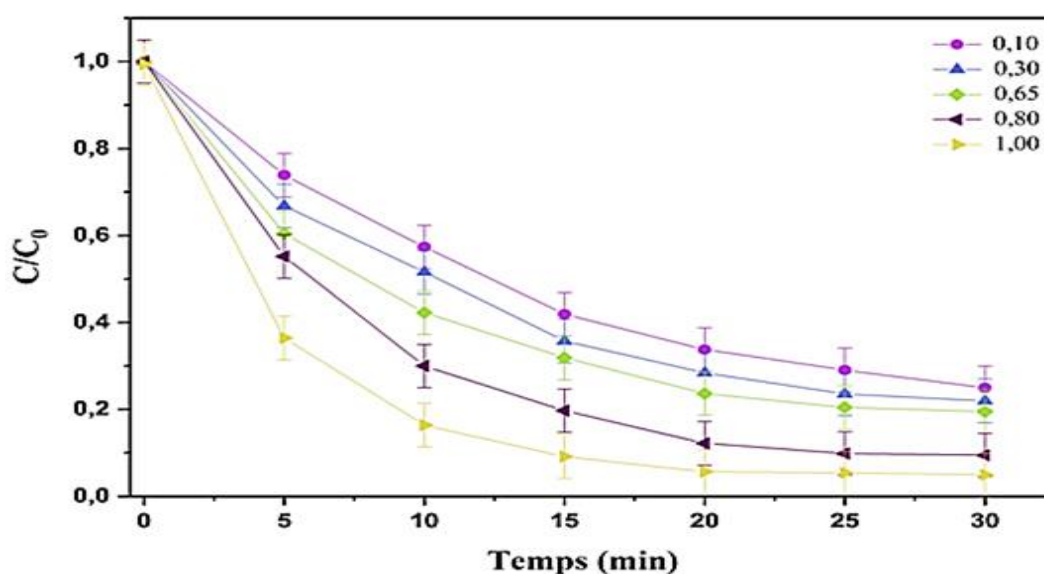
### **4.3 Effets de quelques paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation de la Carmoisine Supa (CS) par le procédé (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ /KPS/ $\text{Fe}^{2+}$ )**

Dans la perspective d'effectuer une interprétation correcte des résultats lors de l'étude de la dégradation d'une molécule organique telle que le colorant Carmoisine supra CS, une connaissance exacte des conditions opératoires est primordiale, puisque ces dernières ont un effet sur la dégradation des molécules en question.

Nous avons examiné plusieurs paramètres opérationnels, notamment les concentrations initiales du KPS,  $\text{TiO}_2$ , Colorant, et  $\text{Fe}^{2+}$ , ainsi que le pH de la solution. En outre, pour mieux évaluer l'applicabilité de ce système dans des conditions réelles, des expériences de dégradation ont été menées dans des matrices environnementales telles que de l'eau minérale et de l'eau de mer. Entre autres une minéralisation de la combinaison (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ /KPS/  $\text{Fe}^{2+}$ ) a été examinée.

### 4.3.1 Effet de la concentration initiale du KPS

L'ion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. L'effet de l'ion persulfate sur la cinétique de dégradation du Carmoisine Supra (CS) dans une suspension aqueuse de  $TiO_2$ , de forme anatase, a été étudié en fixant la concentration du colorant à  $20 \mu M$  renfermant une suspension de particules du  $TiO_2$  à  $1 \text{ g/L}$  et les concentrations en  $K_2S_2O_8$  ont été variées de  $0.1$  à  $1 \text{ g/L}$ , par irradiation à température ambiante ( $25^\circ C$ ), la variation de la cinétique de dégradation de Carmoisine Supra CS en fonction  $K_2S_2O_8$  est représentée sur la figure (4.3).

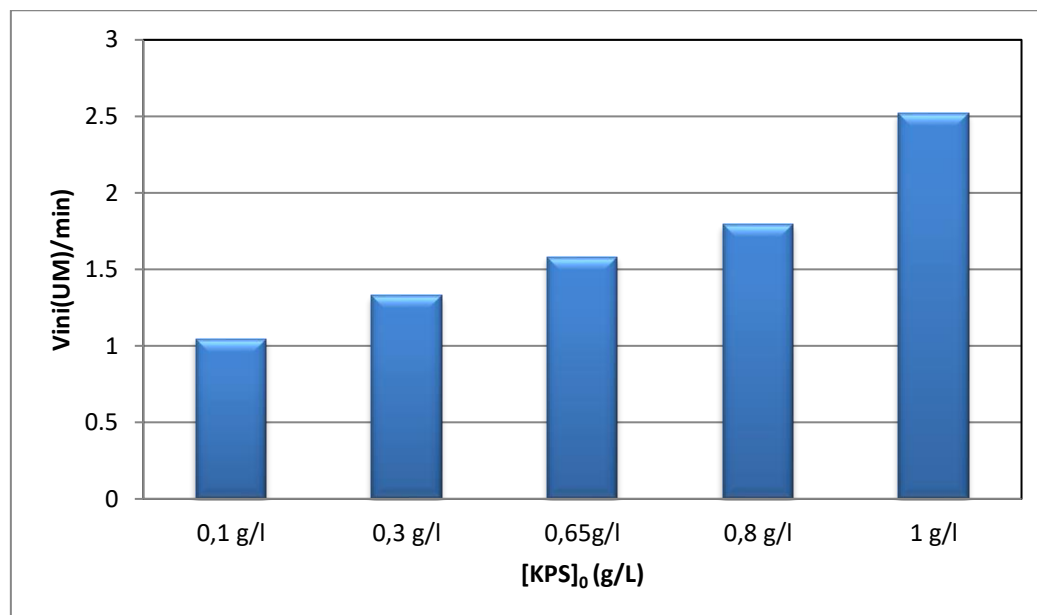


**Figure 4.3 :** Effet de concentration initiale du  $K_2S_2O_8$  sur la cinétique de dégradation de la Carmoisine Supra CS par la combinaison (Solaire-L/ $TiO_2$ /KPS/ $Fe^{2+}$ ). CS ( $C_0=20 \mu M$ ) en présence KPS ( $0.1-1 \text{ g/L}$ ),  $pH = 4$ ,  $Fe^{2+}$  ( $50 \text{ ppm}$ ),  $TiO_2 = 1 \text{ g/L}$  et  $T = 25^\circ C$ .

Le taux de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de KPS. Le meilleur rendement été obtenu à une concentration de  $1 \text{ g/L}$  avec un rendement de  $96\%$ , Ces résultats peuvent être expliqués par les faits suivants : la quantité de KPS décomposée augmente en augmentant la concentration initiale du KPS ce qui provoque une libération importante des radicaux  $SO_4^{\cdot-}$  et par la suite les  $HO^{\cdot}$  dans la solution menant à une amélioration de la vitesse de la dégradation du colorant [133,143].

La représentation graphique de  $-dC(t)/dt$  en fonction de concentration du  $K_2S_2O_8$  est

donnée par des histogrammes de la figure (4.4).



**Figure 4.4 :** Evolution de la Vitesse initiale de la dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS en fonction de la concentration de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

D’après la figure ci-dessus, la vitesse initiale de dégradation du Carmoisine Supra (CS) par le système (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/Fe<sup>2+</sup>) augmente proportionnellement avec la dose appliquée en S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Cette accélération de la dégradation du colorant est le résultat d’une réduction du phénomène de recombinaison trou/électron par capture des électrons de la bande de conduction en produisant ainsi d’autres espèces oxydantes selon la réaction (4. 29) .

En revanche, la présence des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> augmente la vitesse de dégradation du colorant, les ions sulfates sont adsorbés à la surface du TiO<sub>2</sub> et par conséquent réagissent avec les trous positifs, photo-induits (h<sup>+</sup>) selon la réaction (4.30) [122].

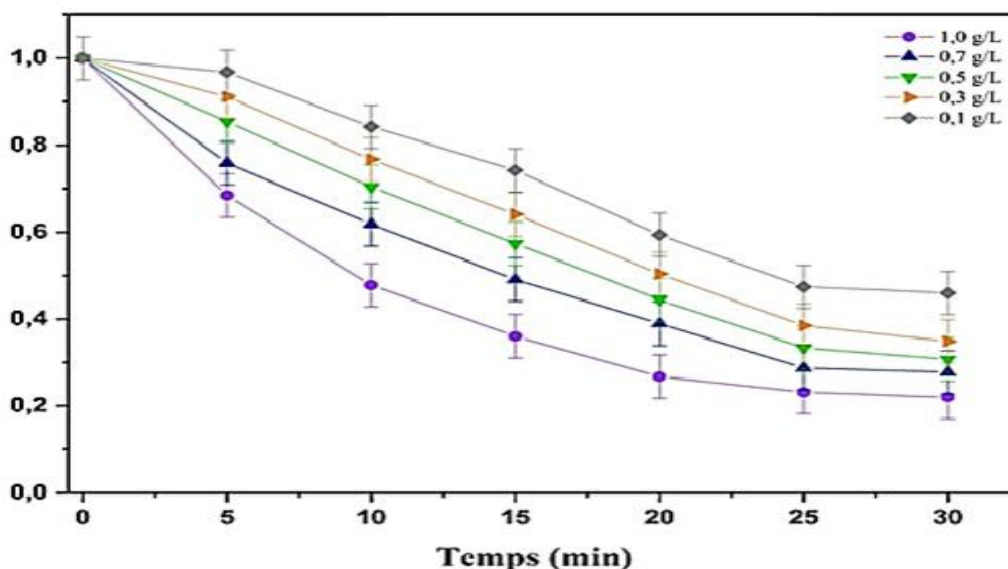


### 4.3.2 Effet du catalyseur hétérogène

Un des paramètres expérimentaux influant sur la vitesse de génération des radicaux hydroxyles est la quantité du catalyseur utilisé. Dans la photocatalyse hétérogène, La quantité du catalyseur en suspension est un paramètre important. Trop peu des particules n'absorberont qu’une faible quantité de lumière UV, la quantité de paires électron/trous est insuffisante par

conséquent celle des radicaux  $\text{OH}^\circ$  photogénérés, alors que trop de particules diffuseront la lumière UV (effet d'écran et augmentation de la turbidité), d'autre part l'agglomération des particules est favorisée diminuant l'aire interfaciale offerte à la réaction. Aussi, la plupart des études de photocatalyse [138, 139, 146, 147] mettent en évidence une concentration optimale de photocatalyseur et la situe entre 0,15 et 2,5 g/l.

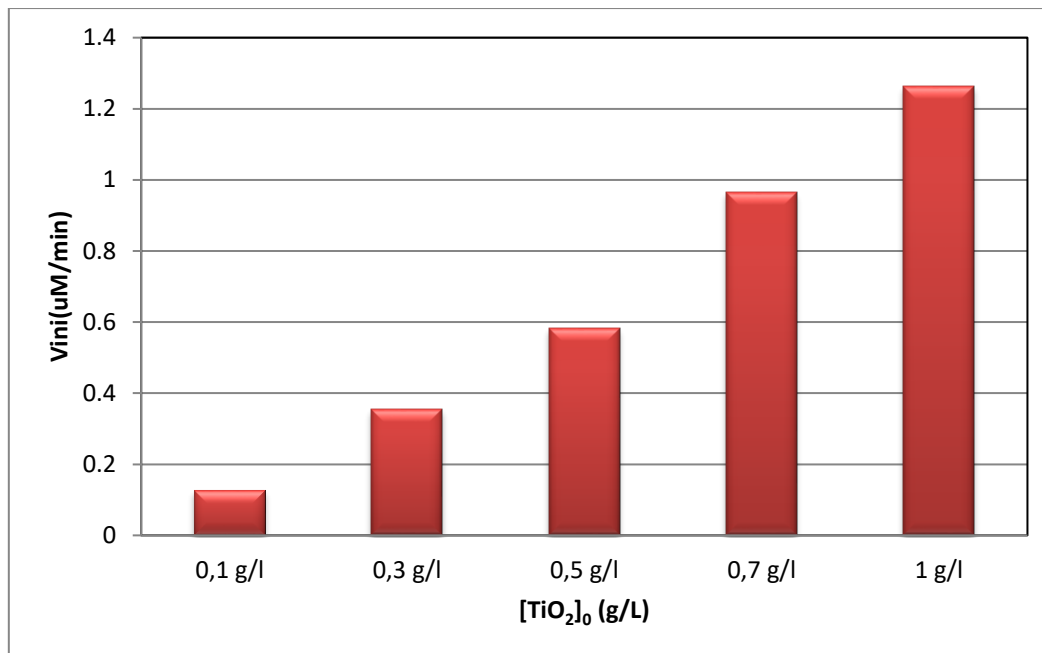
Dans notre cas, la concentration de  $\text{TiO}_2$  varie de 0.1 jusqu'à 1 g/L, en gardant par ailleurs toutes les autres conditions opératoires constantes tels que la  $[\text{CS}]_0 = 20 \mu\text{M}$ ,  $[\text{KPS}]_0 = 0.65 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$ , et  $T = 25^\circ\text{C}$ . Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la figure (4.5).



**Figure 4.5 :** Effet de la quantité initiale de  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation de la CS ( $C_0 = 20 \mu\text{M}$ ) en présence  $\text{KPS} = 0.65 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $\text{Fe}^{2+} = 50 \text{ ppm}$ ,  $\text{TiO}_2 = 0.1 - 1 \text{ g/L}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ .

La représentation graphique de  $-\text{dC}(t)/\text{dt}$  en fonction de la quantité initiale de  $\text{TiO}_2$  est donnée par des histogrammes de la figure (4.6).





**Figure 4.6 :** Effet du TiO<sub>2</sub> sur la vitesse initiale de dégradation des Carmoisine Supra CS.

La figure (4.6) représente la variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration de TiO<sub>2</sub> (g/L). La vitesse initiale de la photocatalyse du colorant la Carmoisine Supra CS, en présence des ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> et des ions Fe<sup>2+</sup>, augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale de TiO<sub>2</sub> de 0.1 à 1 g/l. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de TiO<sub>2</sub> et la possibilité de la pénétration de la lumière dans toute la surface du catalyseur dans la solution en plus la présence de persulfate qui convertit les radicaux SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> en radicaux HO<sup>•</sup> [122] causant une augmentation du nombre des radicaux HO<sup>•</sup> qui peuvent participer à la dégradation du Carmoisine Supra CS.

➤ **Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)**

Le modèle de L-H est souvent appliqué pour décrire les réactions photocatalytiques, en effet ces réactions se déroulent à la surface du grain de TiO<sub>2</sub> où sont générés les radicaux réactifs.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) est représenté ainsi par l'équation suivante :

$$➤ r = - (dc/dt) = k [KC / (1 + KC)] \dots\dots\dots (4.2)$$

Où :

$r$  = vitesse de réaction, avec  $r = dC/dt$  [ $\mu\text{mol/l.min}$ ]

$K$  = Constante d'adsorption de Langmuir. [ $l/\text{mol}$ ]

$C$  = concentration de la solution du phénol [ $\mu\text{mol. L}^{-1}$ ].

La vitesse initiale peut s'écrire alors :

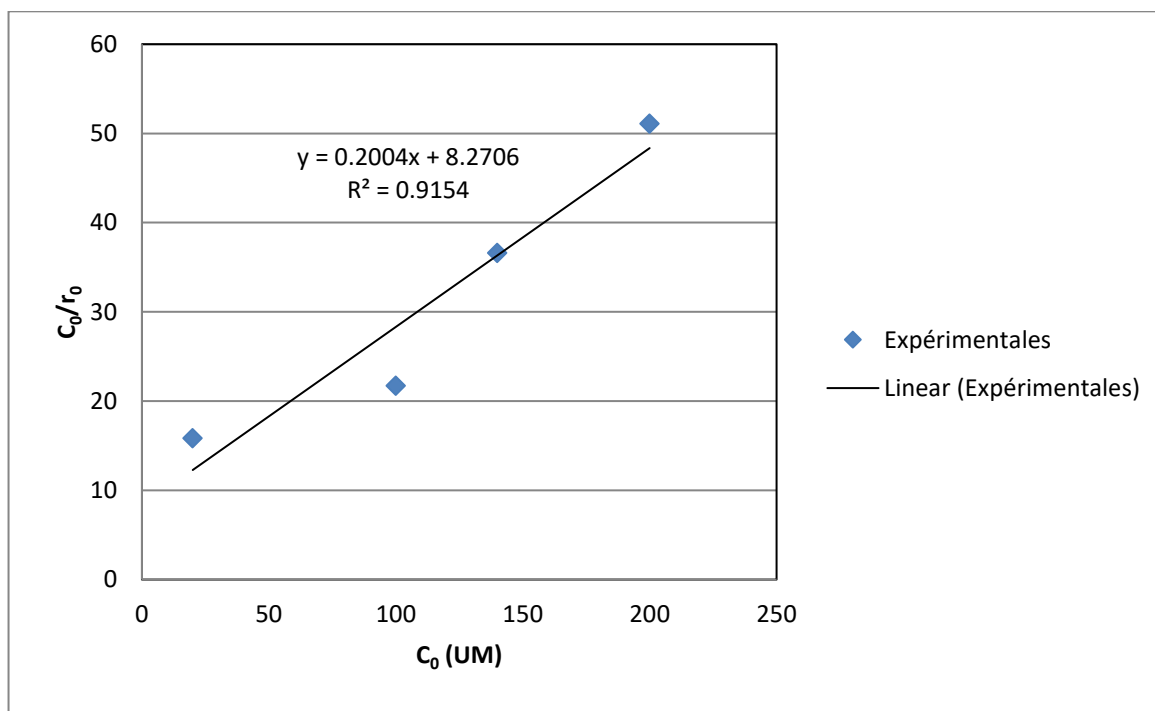
$$r_0 = \frac{kK C_0}{1 + K C_0}$$

Et linéarisée sous la forme suivante :

$$\triangleright C_0/r_0 = 1/kK + (1/k) C_0 \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

Avec  $C_0$  : concentration initiale du colorant

En portant  $C_0/r_0$  en fonction de  $C_0$  pour toutes les concentrations initiales considérées, on doit obtenir une droite de pente  $(1/k)$  et d'ordonnée à l'origine  $1/kK$ .



**Figure 4.6.1** : Variation de  $C_0/r_0$  en fonction de  $C_0$ .

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure (4.6.1), la droite obtenue et de linéarité peu satisfaisante avec un coefficient de détermination 0,91.

Les constantes k et K déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont égales à 0,02423 (min<sup>-1</sup>) et 4,990 l/mmol, respectivement. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus dans le cas du système CS/TiO<sub>2</sub> où nous avons trouvé un faible taux d'adsorption du colorant à la surface du TiO<sub>2</sub>.

➤ **Effet de Synergie**

L'évaluation d'une synergie ou non apportée par le couplage de la photocatalyse et le système KPS/ Fe<sup>2+</sup> a été évaluée par la relation suivante :

$$S(\%) = \frac{[V_{ini}(Combinaison) - (V_{ini}(photocatalyse) + V_{ini}(KPS/Fe^{2+}))]}{V_{ini}(Combinaison)} * 100 \dots\dots\dots(4.4)$$

Pour une concentration initiale donnée :

- V<sub>ini</sub> (combinaison) : Vitesse initiale de la dégradation par le système : (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>).
- V<sub>ini</sub> (photocatalyse) : Vitesse initiale de la dégradation par photocatalyse seule.
- V<sub>ini</sub> (KPS/Fe<sup>2+</sup>) : Vitesse initiale de la dégradation par l'ion persulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> et l'ion Fe<sup>2+</sup>.

Si S égale à 1 la combinaison est dite additive et si S est supérieur ou inférieur à 1, la combinaison est Synergique ou antagoniste, respectivement.

Pour une solution en Carmoisine Supra CS de concentration initiale 20µM à un pH = 4 et une température de 20°C dans une suspension aqueuse de TiO<sub>2</sub> de 1 g/L, en présence de l'ion persulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> de concentration 0.65 g/L, et l'ion Fe<sup>2+</sup> de concentration 50 ppm, une synergie supérieure à 1 est obtenue (Tableau : 4.2).

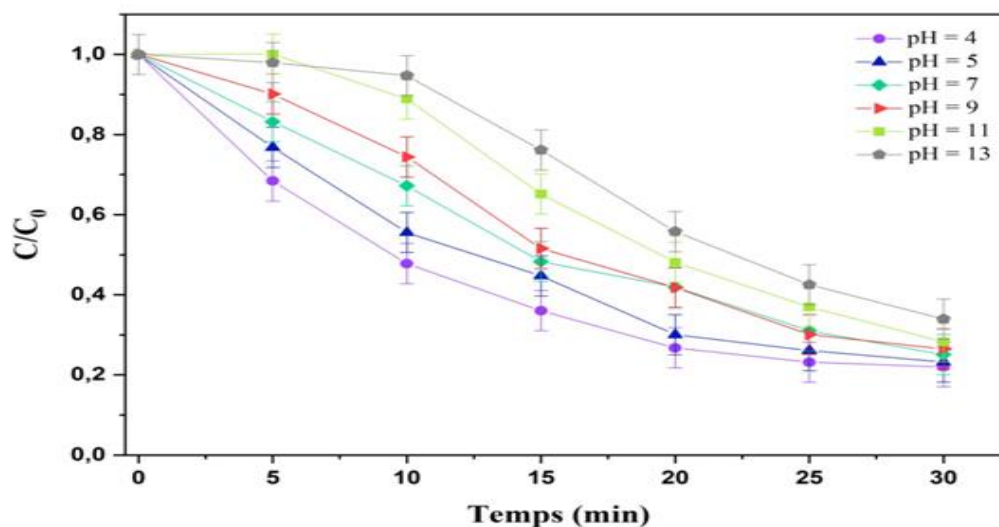
**Tableau 4.2:** L'évaluation de la synergie S (%)

<b>[Carmoisine Supra CS]<sub>0</sub></b>	<b>V<sub>ini</sub> (Combinaison)</b>	<b>V<sub>ini</sub> (Photocatalyse)</b>	<b>V<sub>ini</sub> (KPS/ Fe<sup>2+</sup>)</b>	<b>Synergie</b>
20 µM	1,289	1,117	0,085	<b>6.67</b>

### 4.3.3 Effet du pH

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux. Dans les procédés d'oxydation avancée, la valeur du pH est aussi l'un des facteurs qui influent sur le taux de dégradation notamment dans le cas de dégradation des colorants. Il peut changer la structure du colorant et affecter la réactivité du photocatalyseur. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle du photocatalyseur, ainsi que sa structure. D'autre part, il peut changer la structure de la molécule et affecter la réactivité du photocatalyseur.

Dans ce contexte, l'effet du pH sur la photocatalyse du Carmoisine Supra CS, dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  en présence des ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sous irradiation Solaire dans le Suntest CPS<sup>+</sup> a été effectuée dans un intervalle de pH allant de 4 jusqu'à 13 (4,5,7,9,11,13), par l'ajout soit d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pour les pH acides soit par l'ajout de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les valeurs basiques, en gardant par ailleurs toutes les autres conditions opératoires constantes à savoir, CS ( $C_0=20 \mu\text{M}$ ) en présence KPS (0.65 g/l),  $\text{Fe}^{2+}$  (50ppm),  $T = 25^\circ\text{C}$ , et  $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ . Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la figure (3.7).



**Figure 4.7:** Influence du pH initial de la solution sur la dégradation de la CS ( $C_0 = 20 \mu\text{M}$ ) en présence  $[\text{KPS}]_0 = 0.65 \text{ g/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$  et  $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ .

La Figure (4.7) illustre l'impact du pH sur la cinétique de dégradation de la Carmoisine Supra (CS). Dans le système (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ /KPS/ $\text{Fe}^{2+}$ ), un pH égal à 4 permet d'obtenir une

dégradation plus efficace par rapport à ceux de pH 5 et 7. Après 10 minutes, les rendements de dégradation sont respectivement de 56,1% ; 43,3% et 37% pour pH égale à 4 ; 5 et 7.

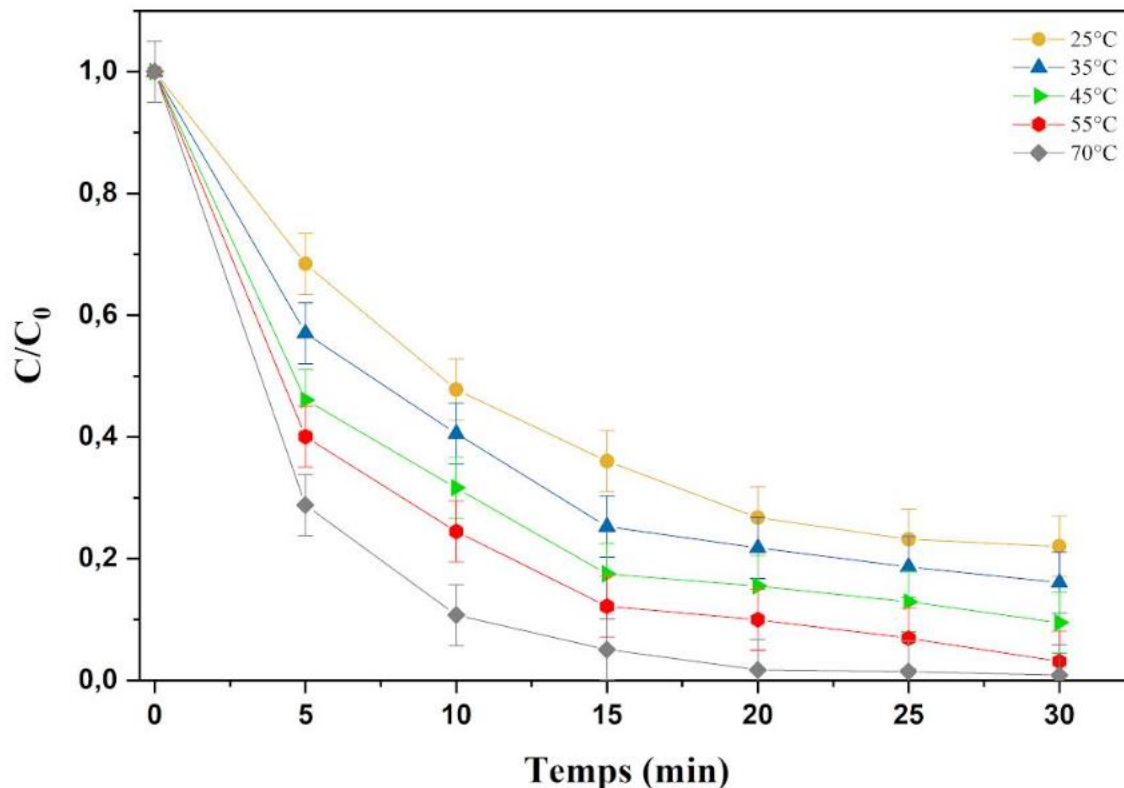
Cependant, à des pH plus élevés, tels que 9, 11 et 13 la cinétique ralentit considérablement, avec des rendements de dégradation d'environ 24%, 10,2%, et 5%, respectivement.

L'effet du pH est significatif : à un pH acide, le fer ferreux prédomine principalement sous forme d'ions libres hydratés par six molécules d'eau [126]. À un pH proche de 7, les concentrations des espèces  $\text{Fe}^{2+}$  deviennent non négligeables dans la solution. Cependant, à des pH supérieurs à 8, le fer ferreux précipite, ce qui diminue l'efficacité du système (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ /KPS/ $\text{Fe}^{2+}$ ).

L'ajout de  $\text{TiO}_2$  dans le système contribue à la dégradation du colorant (CS) en favorisant la génération de radicaux libres réactifs qui participent à la réaction de dégradation photocatalytique. Le pH du milieu influe sur la cinétique de ces réactions, ce qui explique les variations de rendement observées à différents pH.

#### **4.3.4 Effet de la température**

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'influence de la température sur la dégradation de la Carmoisine Supra CS dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  dans le Suntest CPS<sup>+</sup>. Pour cela nous avons mené une série d'expériences dans un intervalle de température compris entre 25 et 70 °C, sous des conditions opératoires fixées pour une concentration initiale du polluant ( $C_0 = 20 \mu\text{M}$ ), un pH = 4 en présence  $[\text{KPS}]_0 = 0.65 \text{ g/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$  et  $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ , les résultats des expérimentations obtenus sont représentés comme suit :

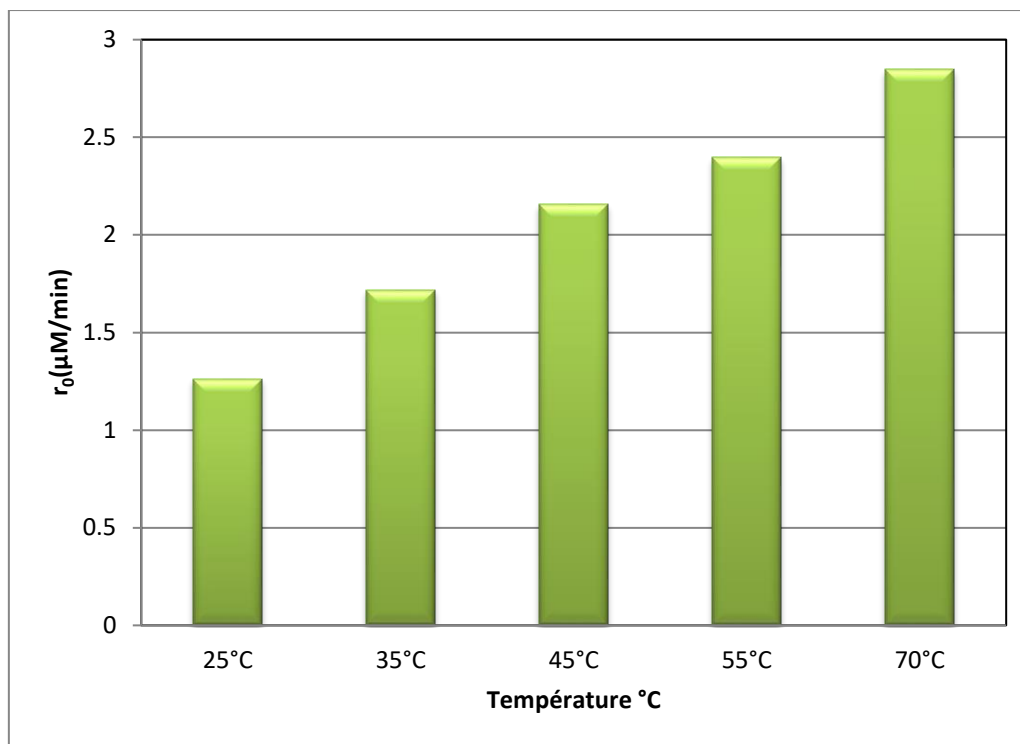


**Figure 4.8:** Influence de la température de la solution sur la dégradation de la CS ( $C_0 = 20 \mu\text{M}$ ) en présence  $[\text{KPS}]_0 = 0.65 \text{ g/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$  et  $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ .

D'après la figure (4.8), il est bien clair que la cinétique de dégradation de la Carmoisine Supra CS par le système (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ /KPS/ $\text{Fe}^{2+}$ ) augmente avec l'augmentation de la température. Au bout de 30 minutes de traitement, 84% ; 90% de dégradation obtenu pour des températures égale à 35, 45°C, respectivement. En outre, une dégradation totale est obtenue, au bout de 30 minutes pour des températures égales à 55et 70°C.

- **Vitesse initiale de dégradation de la Carmoisine Supra CS par le système (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ /KPS/ $\text{Fe}^{2+}$ )**

La représentation graphique de  $-dC(t)/dt$  en fonction de température est donnée par des histogrammes dans la figure (4.9).



**Figure 4.9 :** Effet de la température sur la vitesse initiale de dégradation des Carmoisine Supra CS.

D'après cette figure, il est bien clair que la vitesse initiale d'oxydation photocatalytique de la Carmoisine Supra augmente avec l'augmentation de la température.

En ce qui concerne la photocatalyse, ce résultat concordant bien avec les résultats publiés dans la littérature. La température moyenne de fonctionnement lors d'une réaction photocatalytique est comprise entre 20 C° et 80 C°. Un réacteur contenant TiO<sub>2</sub> en suspension, une augmentation de la vitesse de dégradation de l'atrazine lorsque la température passe de 20 C° à 70 C° [1].

De l'autre part, l'effet oxydative des ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> est affecté aussi par la température. Lorsque les ions persulfate en solution aqueuse sont soumis à une activation thermique (30 - 100 °C), il en résulte une coupure homolytique de la liaison entre les deux atomes d'oxygène (O-O) pour former l'ion radical sulfate selon la réaction (4.31)



Kolthoff et Miller (1951) indiquent que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O par la réaction non catalysée est de 140,2 kJ/mol (33,5 kcal/mol).

Suite à une activation thermique, il se produit une chaîne de réactions radicalaires qui génèrent plusieurs autres molécules oxydantes, dont des radicaux libres organiques, pouvant participer à la dégradation du composé [122].

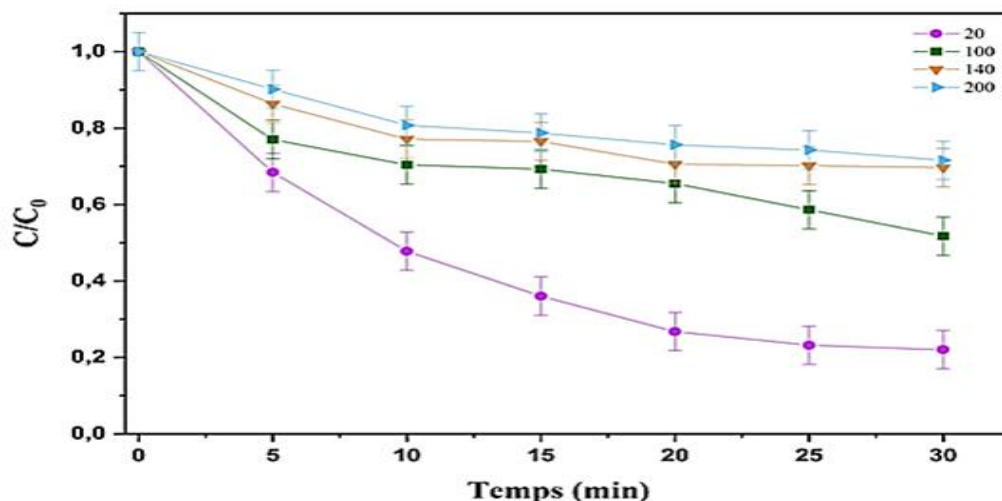
Dans l'ensemble, nos résultats montrent que la température du liquide joue un rôle significatif dans l'accélération de la dégradation de la Carmoisine Supra CS en combinant la photolyse Solaire-L ; le  $\text{TiO}_2$  ; KPS et  $\text{Fe}^{2+}$  dans un milieu acide.

#### 4.3.5 Effet de concentration initiale du CS

Les concentrations des colorants dans les rejets industriels sont variables. C'est pour cette raison qu'il est important d'étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du système de dégradation.

L'effet de la concentration initiale du colorant la Carmoisine Supra CS sur son oxydation en présence des ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  dans un Suntest CPS<sup>+</sup> a été étudié dans les mêmes conditions opératoires que précédemment à savoir,

$[\text{KPS}]_0 = 0.65 \text{ g/l}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ . Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la figure (4. 10).



**Figure 4. 10:** Effet de la concentration initiale de la CS sur la dégradation de la CS ( $C_0=20$ - $200 \text{ } \mu\text{M}$ ) en présence  $\text{KPS} = 0.65 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $\text{Fe}^{2+} = 50\text{ppm}$ ,  $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Il est établi que, l'augmentation de la concentration initiale du colorant CS entraîne une diminution de l'efficacité de sa dégradation. Les principales raisons incluent le recouvrement de



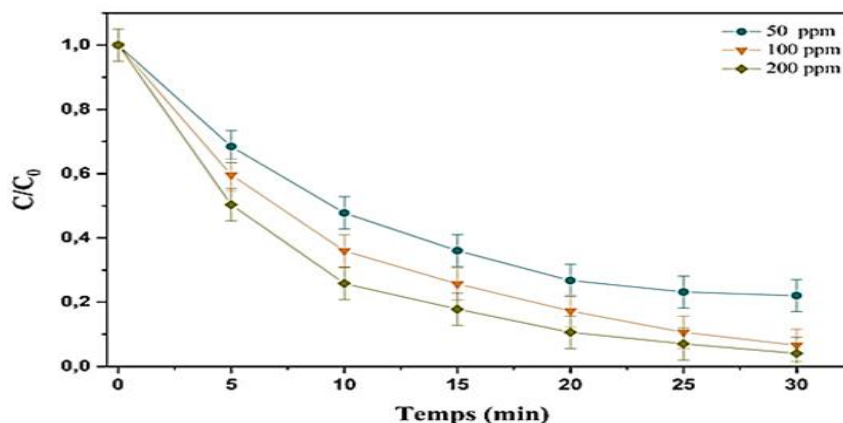
la surface du catalyseur, l'effet filtre, l'augmentation des sous-produits et le déséquilibre entre les molécules à dégrader et les espèces actives générées. Par exemple, pour une concentration initiale de 20  $\mu\text{M}$ , le taux de dégradation après 30 minutes est de 60 %, tandis qu'il est de 30 % pour une concentration de 100  $\mu\text{M}$ , de 25 % pour 140  $\mu\text{M}$  et de seulement 15 % pour 200  $\mu\text{M}$ .

. Les résultats représentés peuvent être expliqués par plusieurs causes principales signalées par la littérature pour expliquer ce phénomène [122,140-142] :

- L'effet filtre des molécules absorbant une partie des rayonnements UV et les empêchant d'atteindre la surface de  $\text{TiO}_2$ . Ces deux phénomènes réduisent l'efficacité de la réaction photocatalytique, par la diminution des radicaux  $\cdot\text{OH}$ .
- Plus la concentration initiale du colorant augmente, plus la quantité des sous-produits augmente dans le milieu réactionnel. Ces sous-produits vont jouer un rôle compétiteur avec les molécules du polluant (les radicaux oxydants vont réagir avec les sous-produits au lieu d'attaquer le colorant), ce qui conduit à une diminution d'efficacité de traitement du système. Cette analyse a été bien adoptée par plusieurs études appliquant différents POA pour la dégradation des contaminants organiques.
- De plus, l'augmentation du nombre de molécules à dégrader vis-à-vis le nombre d'espèces actives générées ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{SO}_4\cdot^-$  et  $h^+$ ) conduit à une diminution significative de la vitesse de dégradation du colorant étudié par le système (Solaire-L/ $\text{TiO}_2$ /KPS/ $\text{Fe}^{2+}$ ).

#### **4.3.6 Effet des ions $\text{Fe}^{2+}$**

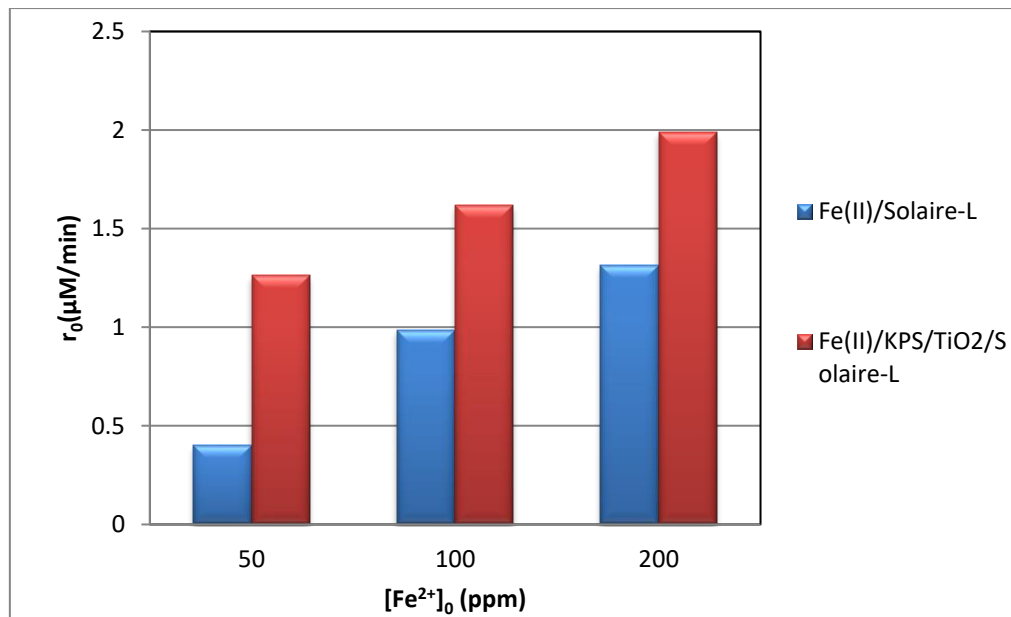
L'influence de la concentration initiale des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur la dégradation photocatalytique du CS, a été étudié en variant la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de 50 à 200 ppm tout en gardant les autres paramètres opératoires constants : CS = 20 $\mu\text{M}$ , KPS = 0.65 g/L, pH = 4,  $\text{TiO}_2$  = 1 g/L et T = 25°C. La dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS en présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est représentée sur la figure (4.11).



**Figure 4.11:** Effet de la concentration initiale des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur la photocatalyse de la Carmoisine Supra CS= 20  $\mu\text{M}$ , KPS = 0.65 g/L, pH = 4,  $\text{TiO}_2$  =1 g/L, T=25  $^\circ\text{C}$ .

D'après cette dernière,  $\text{Fe}^{2+}$  accélère la vitesse de dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS. Au bout de 30 min, on aboutit à 77.9 ; 93.44 et 96 % de dégradation pour une concentration initiale de  $[\text{Fe}^{2+}]$  égale à 50 ; 100 et 200 ppm, respectivement.

La représentation graphique de la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS en fonction des concentrations initiales de  $\text{Fe}^{2+}$  est donnée par des histogrammes de la figure (4.12).



**Figure 4.12 :** Evolution de la Vitesse initiale de la dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS en fonction de la concentration initiale du Fe<sup>2+</sup>.

Cette figure montre que la variation de la vitesse initiale de dégradation de la Carmoisine Supra CS est proportionnelle à la concentration initiale du Fe<sup>2+</sup>.

La concentration de Fe<sup>2+</sup> a affectée de manière plus ou moins significative l'efficacité de dégradation du CS. Une augmentation de la concentration de Fe<sup>2+</sup> de 50 à 200 ppm agit favorablement sur de l'efficacité de dégradation du colorant. Ceci peut être causé par une activation plus efficace du KPS (en radicaux sulfates) en présence d'une concentration élevée de Fer [140].

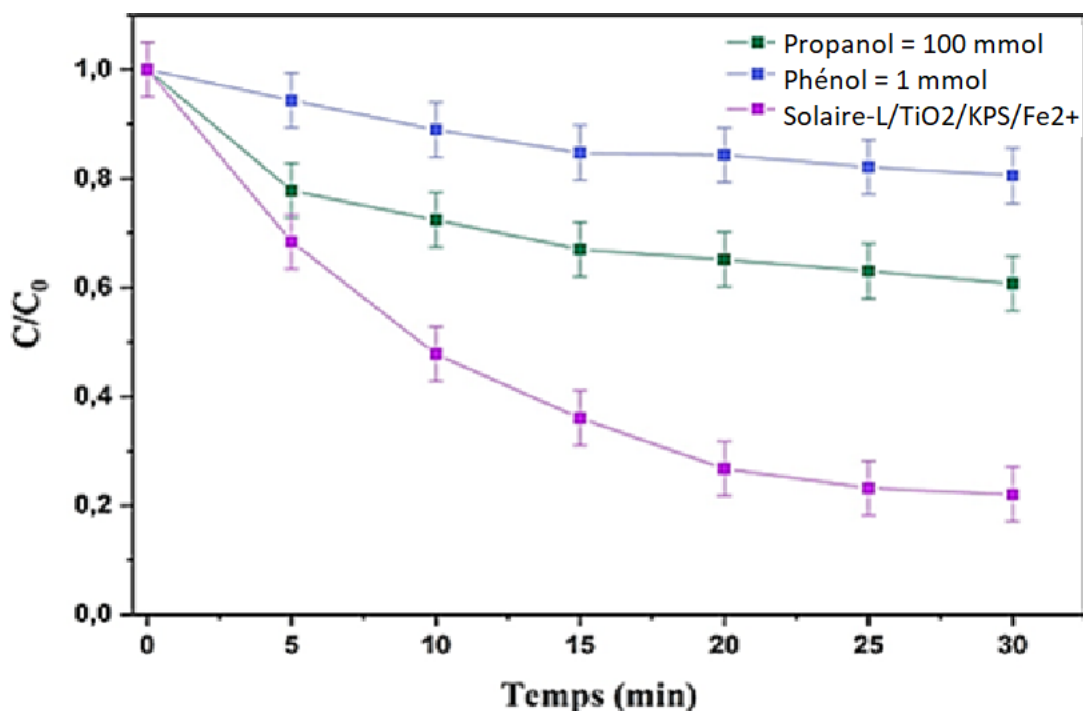
Par augmentation de la concentration initiale de Fe<sup>2+</sup>, l'effet catalytique des ions Fe<sup>2+</sup> sur la dégradation de la Carmoisine Supra CS est expliqué par leur contribution à la production des radicaux •OH selon les réactions (4.32), (4.33) :



En revanche, ce fait pourrait attribut à la génération des radicaux SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> produits par la décomposition du persulfate catalysé par le Fe<sup>2+</sup> selon la réaction (4.27).

#### 4.4 Piégeage des radicaux libres

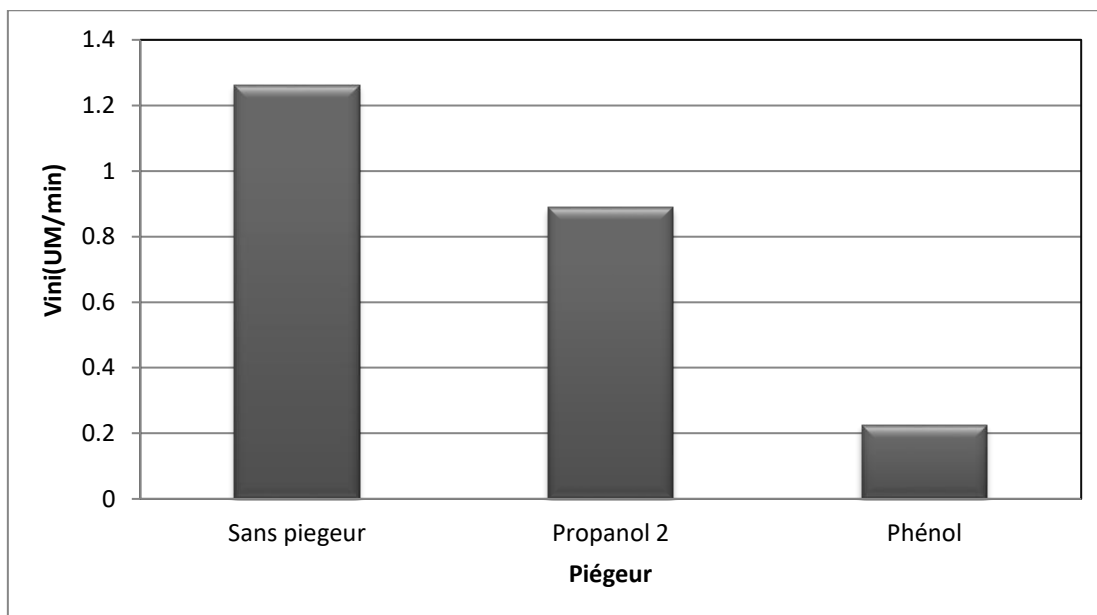
Afin de confirmer que la CS se dégrade par voie radicalaire dans le système (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>), des expériences de dégradations ont été conduites en présence de piègeurs spécifiques des radicaux libres. Le phénol (Ph) et le propanol-2 ont été ajoutés e (1mM pour le phénol et 100 mM pour le propanol-2), et les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :



**Figure 4.13:** Influence des capteurs de radicaux spécifiques (Phénol et de Propanol-2) sur la cinétique de la dégradation de la CS par le processus (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/Fe<sup>2+</sup>), CS= 20μM ; KPS = 0.65 g/L, pH = 4, Fe<sup>2+</sup>= 50ppm, TiO<sub>2</sub> =1 g/L et T=25°C.

D'après les résultats obtenus dans la figure (4.14), on observe que le taux de la dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS est réduite avec la présence du phénol, au bout de 30 minute on a que 17% dégradée, c'est à dire 62.01 % d'inhibition. Tandis que le taux de dégradation de notre polluant diminue en présence du propanol de 46 %.

La représentation graphique de  $-dC(t)/dt$  en absence et en présence des espèces piègeurs des radicaux HO<sup>•</sup> et SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> tel que le phénol et des espèces piègeurs des radicaux HO<sup>•</sup> tel que le propanol est donné par des histogrammes de la figure (4.14).



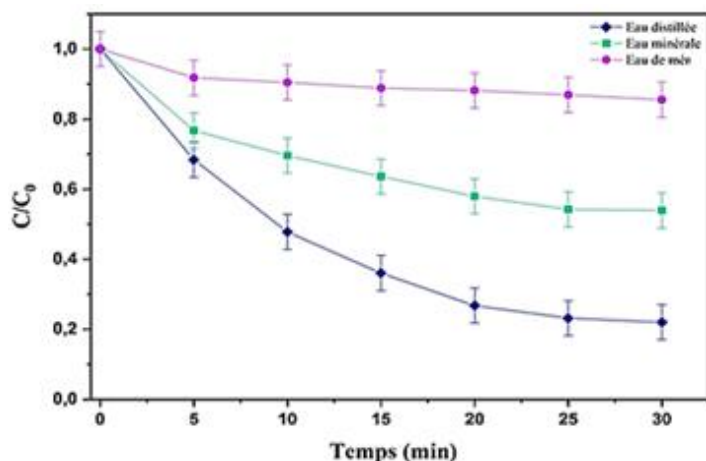
**Figure 4.14:** Variation de la Vitesse initiale de dégradation de la Carmoisine Supra CS par le processus (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>) en absence et présence des capteurs des radicaux le Phénol et le Propanol-2.

Dans cette étude, l'effet de l'ajout du Propanol-2 en tant qu'agent de piégeage des radicaux sur la dégradation du CS dans le système (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>) a été examiné pour 100 mM de Propanol-2. La vitesse initiale de dégradation du CS après 30 min est diminuée de 1.24 à 0.89 (UM/min) en présence de Propanol-2. Cette observation confirme que les radicaux hydroxyles sont les principales espèces responsables de la dégradation de CS.

Dans l'autre côté, le phénol est considéré comme étant un piégeur des deux radicaux, •OH et SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> avec des constantes de vitesse comparable ( $k_{OH^{\bullet}, \text{phénol}} = 6.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ ,  $k_{SO_4^{\bullet-}, \text{phénol}} = 8.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ ).

#### 4.5 Effet des matrices

L'eau possède plusieurs propriétés en font un matériau flexible et maintient les cercles poise dans lequel il existe. Dans cette partie, nous allons étudiés la dégradation de la Carmoisine Supra CS dans des milieux différents (eau mer, eau minérale), tout en gardant les mêmes conditions opératoires, la dégradation photocatalytique du colorant CS est représentée sur la figure (4.16).



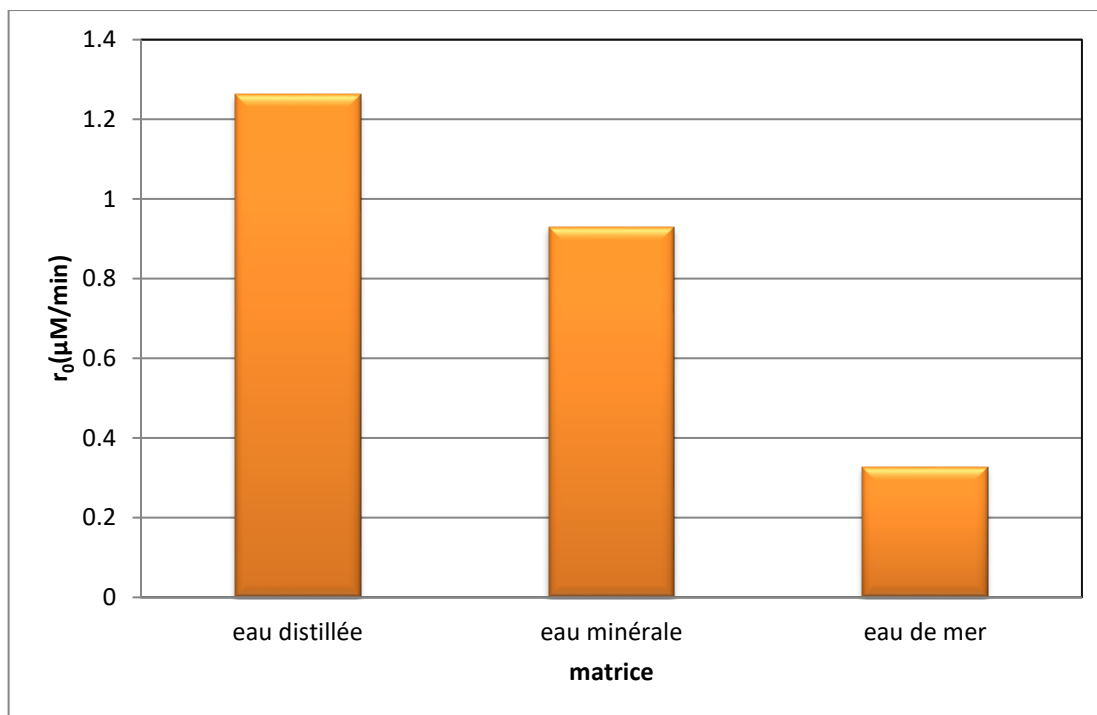
**Figure 4.15 :** Influence des Milieux complexes sur la dégradation photocatalytique de la Carmoisine Supra CS, CS = 20 $\mu$ M ; KPS = 0.65 g/L, pH = 4, Fe<sup>2+</sup>= 50ppm, TiO<sub>2</sub> =1 g/L et T=25°C.

Le rendement de l'oxydation de la Carmoisine Supra CS diminue de manière significative pour les deux procédés dans l'eau de mer et l'eau minérale par rapport à l'eau distillée.

La représentation graphique de  $-dC(t)/dt$  pour différents milieux est donnée par des histogrammes dans la figure (4.16).

L'oxydation du colorant par le système (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/Fe<sup>2+</sup>), qui avait atteint 51% après 10 minutes dans l'eau distillée, chute à 39 % dans l'eau minérale et à 9% dans l'eau de mer. Cette réduction peut être attribuée à la réaction des radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et <sup>•</sup>OH avec les ions inorganiques (sels) présents dans l'eau minérale, ce qui diminue la production de radicaux libres.

L'ordre de l'efficacité du procédé est : eau distillée >eau minérale >eau de mer. Ces sels agissent comme piègeurs des radicaux hydroxyles qui sont responsables de la dégradation du colorant.



**Figure 4.16:** Evolution de la Vitesse initiale de la dégradation de la Carmoisine Supra CS pour différent milieu.

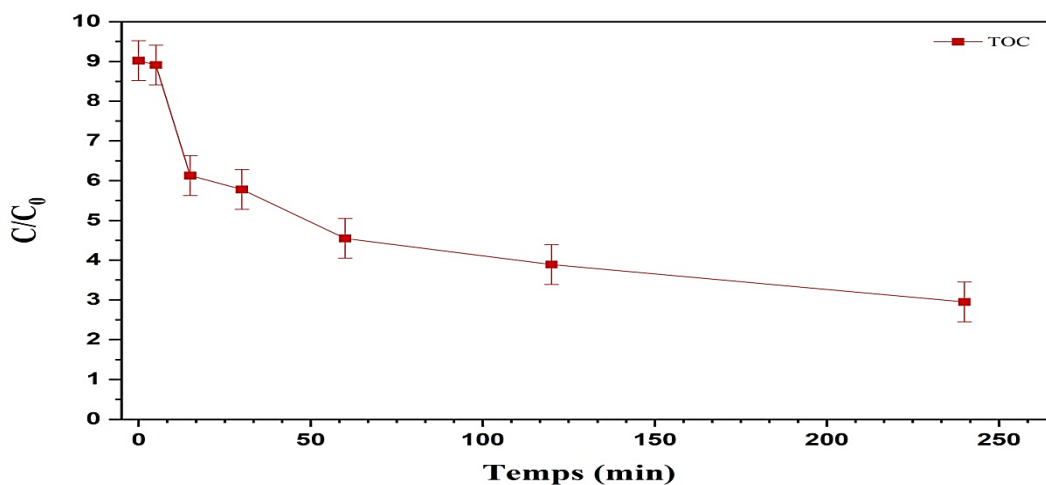
L'ordre de l'efficacité du procédé est : eau distillée > eau minérale > eau de mer. Ces sels agissent comme piègeurs des radicaux hydroxyles qui sont responsables de la dégradation du colorant. Les caractéristiques principales de l'eau minérale de l'eau de mer sont données dans le tableau (4.3).

**Tableau 4.3 :** Principales caractéristiques de l'eau minérale et l'eau de mer

	Eau Minérale	Eau de Mer
$\text{Ca}^{2+}$	78 mg/l	0,4 g/l
$\text{Mg}^{2+}$	37 mg /l	1,3 g/l
$\text{Na}^{+}$	29 mg/l	11 g/l
$\text{K}^{+}$	2 mg/l	-
$\text{SO}_4^{2-}$	95 mg/l	3 g/l
$\text{Cl}^{-}$	40 mg/l	20 g/l
$\text{NO}_3^{-}$	4,5 mg/l	-
$\text{NO}_2^{-}$	<0,01 mg/l	-
<b>pH</b>	7.35	7.6

#### 4.6. Minéralisation du colorant par le système (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/Fe<sup>2+</sup>)

La dégradation de la matière organique seule ne suffit pas pour purifier efficacement les eaux usées provenant de l'industrie pharmaceutique. L'objectif est d'atteindre une minéralisation complète ou partielle des polluants, en fonction des exigences réglementaires. Pour ce faire, nous avons réalisé une série de réactions dans des conditions optimales, Cette réaction a été maintenue pendant 4 heures pour suivre l'évolution de la quantité de carbone organique total (COT) pendant le traitement du colorant.



**Figure 4. 17 :** Evolution de minéralisation de la Carmoisine Supra CS par le processus (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>), CS= 20μM ; KPS = 0.65 g/L, pH = 4, Fe<sup>2+</sup>= 50ppm, TiO<sub>2</sub> =1 g/L et T=25°C.

L'analyse de cette indique que la réduction du COT est très efficace avec le système (Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>), Après 60 minutes, le système a réussi à éliminer jusqu'à 55 % du COT. Cependant, après 120 minutes, le système a atteint un taux d'élimination de COT de 64%.



#### **4.7 Conclusion**

Cette étude est axée sur la dégradation du colorant pharmaceutique le Carmoisine Supra (CS) par une combinaison de quatre procédés, Solaire-L, TiO<sub>2</sub>, KPS et Fe<sup>2+</sup>. Au cours de ce chapitre, plusieurs résultats ont été mis en évidence. Cette étude a montré que :

- Une dégradation négligeable en absence d'irradiation UV-visible pour les procédés KPS seul, TiO<sub>2</sub> seul et Fe<sup>2+</sup> seul.
- Une amélioration remarquable en combinant les procédés KPS, TiO<sub>2</sub> et Fe<sup>2+</sup> avec le procédé Solaire-L.
- L'addition des ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> augmente d'une manière significative la vitesse de dégradation du colorant la CS, et la concentration optimale du S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> choisi dans cette étude égale à 0.65g/L.
- La vitesse initiale de la dégradation du colorant la CS augmente avec l'augmentation de la masse de TiO<sub>2</sub>, la quantité optimale de TiO<sub>2</sub> choisi dans nos expérimentations égale à 1 g/L.
- Le pH est un paramètre très important, la dégradation de CS est meilleure aux pH acides, et le meilleur rendement a été trouvé pour un pH égal à 4.
- La température active l'ion S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> et par conséquent, favorise la dégradation de la Carmoisine Supra CS.
- La vitesse initiale de dégradation photocatalytique de la CS est proportionnelle à la concentration initiale en CS.
- La présence des ions Fe<sup>2+</sup> favorise la dégradation du CS parce qu'il active la décomposition du S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> en SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> et active la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en HO<sup>•</sup> et OH<sup>-</sup>,
- La présence du Phénol et de Propanol-2 piègeurs des radicaux (HO<sup>•</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>) indique que la dégradation photocatalytique du colorant CS est dû par ces deux radicaux.
- La dégradation photocatalytique de la CS est inhibée dans un milieu d'eau minérale et d'eau mer par rapport à la dégradation dans un milieu d'eau distillée.

## **CONCLUSION GENERALE**

### *Conclusion générale*

L'étude a exploré deux systèmes novateurs, à savoir Solaire-L/chlore/TiO<sub>2</sub> et Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup>, dans le but de traiter deux colorants synthétiques distincts, la Rhodamine B (RhB) et la Carmoisine Supra (CS). Les observations tirées de chaque système ont permis de mettre en lumière des nuances spécifiques liées à la dégradation des colorants dans des contextes expérimentaux variés.

Dans le contexte du système Solaire-L/chlore/TiO<sub>2</sub> appliqué à la Rhodamine B (RhB), les résultats ont indiqué que ni le TiO<sub>2</sub> seul ni le TiO<sub>2</sub>/chlore n'ont accompli une dégradation efficace du colorant. Toutefois, l'intégration de TiO<sub>2</sub> dans le système Solaire-L/chlore a notablement amélioré le processus de dégradation du RhB. Cette amélioration a été attribuée à la participation de l'hypochlorite (ClO<sup>-</sup>) dans les réactions photochimiques à la surface du catalyseur.

En ce qui concerne le système Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup> appliqué à la Carmoisine Supra (CS), plusieurs paramètres ont été soigneusement étudiés. L'analyse a révélé une dégradation négligeable en l'absence d'irradiation UV-visible pour les procédés KPS seul, TiO<sub>2</sub> seul et Fe<sup>2+</sup> seul. Cependant, une amélioration significative a été observée lors de la combinaison de ces procédés avec le Solaire-L. Divers éléments tels que l'ajout d'ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, la masse de TiO<sub>2</sub>, le pH, la température, la concentration initiale en CS, et la présence d'ions Fe<sup>2+</sup> ont été identifiés comme des facteurs influençant de manière notable la dégradation de la CS. Ces observations pointent vers des conditions optimales pour le traitement de la CS, tout en mettant en évidence des facteurs susceptibles d'inhiber la dégradation dans des environnements spécifiques.

En résumé, cette étude offre une perspective approfondie sur l'utilisation novatrice de la photocatalyse à base de TiO<sub>2</sub> pour le traitement de colorants synthétiques dans des conditions expérimentales spécifiques.

Les résultats obtenus apportent des informations cruciales pour guider le développement de stratégies de dégradation des colorants pharmaceutiques dans les eaux contaminées

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### **Références bibliographiques**

- [1] Derradji C., Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique.,13 (2012).
- [2] Trabelsi S., Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "JebelChakir,"225 (2012).
- [3] Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leurcouplage,(2018).
- [4] 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>.
- [5] Merouani S, Dégradation sonochimique de la RhodamineB en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, PhD thesis, Université Badj Mokhtar-Annaba, Algeria,(2010).
- [6] Kang G.DH ,W and ChapinJ.,The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.,” Ozone Sci. Eng, vol. 9,pp. (1987) /335–352, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [7] Suty H., De Traversay C., and Cost M., Applications of: present and future,” Water Sci. Technol, 49 (2004) / 227–233.doi: 10.2166/wst.2004.0270
- [8] Ashraf M.A., Maah M.J., Yusoff., Mehmood K I,Effects of Polluted Water Irrigation on Environment and Health of People in Jamber , District Kasur , Pakistan, Int. J. BasicAppl.Sci., 10 (2011) 37–57.
- [9] Naidja L., Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [10] Ferkous H., Elimination du colorant azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation, Badji-Mokhtar Annaba University (2016).
- [11] Dalhatou S., Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux (2016).
- [12] Taamallah A., Merouani S., Hamdaoui O., Sonochemical degradation of basic fuchsin in water, Desalin. Water Treat, 57 (2016) / 2731427330. doi.org/10.1080/19443994.2016.1168320.
- [13] Harrelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile,(2018).
- [14] Kahina M.S., Application de l'électroflottation- électro coagulation pour l'élimination d'un colorant textile Cas du Bleu d'indanthrèneRS (2014).
- [15] La pollution de l'eau : Impact et perspective, (n.d.) (2019).
- [16] Benkaddour B., Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie),(2018) / 75–83.
- [17] Biologiques T., D.E.S. Eaux,T HEME,(2010).

- [18] Bernadou M M., La pollution des eaux., *Bord.Med*, 5 (1972) /875–880.
- [19] Ojha A., *Materials in Electrochemical Detection of Water Pollutants*, (2020)/doi.org/10.1007/978-981-15-0671-0\_10.
- [20] Chahira D., *Table des matières Table des matières, Réforme, Humanisme, Renaiss.*15 (2013)/83.
- [21] Ali M., Sreekrishnan T.R., *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review*, *Adv. Environ. Res.*5(2001)175–196. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00055-1).
- [22] Hammami S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation Avancée. Application à la dépollution des rejets industriels Samiha Hammami To cite this version : HAL Id : tel-00740155 Université Paris-Est Étude de dégradation des colorants*, (2012).
- [23] Merouani S., *Dégradation sono chimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogencarbonates et carbonates et des matrices complexes*, Université Badj Mokhtar-Annaba, Algeria, (2010).
- [24] Carmen Z. and Daniel 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), doi: 10.57, (n.d.).
- [25] Drumond Chequer FM., de Oliveira GAR., Anastacio Ferraz ER., Carvalho J., Boldrin Zanoni MV., and de Oliveira D.P., *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*, *Eco-Friendly Text. Dye.Finish.*, (2013), doi: 10.5772/53659. (n.d.).
- [26] *Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage*, (2018).
- [27] Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L and Chekir-Ghedira R. Chekir-Ghedira, *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE des méthodes de traitement Textiles dye source of waste water contamination* (2024).
- [28] SAIDI F.Z., *Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée*, Univ. Abou Bakr Belkaid-TLEMCEM. (2013).
- [29] Anna-Karin Gustavsson- Emil Schuler, *Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO2 Nanoparticle Composites* (2018).
- [30] *Partie I : Revue Bibliographique*, (2012)1–35.
- [31] Haddou M., *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*, Thèse Dr. (2010)196.
- [32] *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications" by Mihaela I. Stefan was published on September 15*, (2017).
- [33] *applications. IWA Publishing, London, UK*, (2017) ;
- [34] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.F., *Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants*, *Rev. DesSci.l'Eau.*22(2009) 535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>.

- [35] RibeiroAR, NunesOC, Pereira MFR, SilvaAMT., An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ Int*, 75 (2015) 33–51. doi: 10.1016/j.envint.(2014).10.0.(n.d.).
- [36] Kanakaraju D., Glass BD., 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>.
- [37] Brillas E., Sirés I., Oturan MA, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry., *Chem. Rev.* 109 (2009) / 6570–631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
- [38] Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) /2664–2672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.009>.
- [39] Bojanowska-Czajka A., Drzewicz P., Zimek Z., Nichipor H., Nalecz-Jawecki G., Sawicki J., Kozyra C., Trojanowicz M., Radiolytic degradation of pesticide 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid (MCPA)-Experimental data and kinetic modelling, *Radiat.Phys.Chem.*76 (2007) / 1806–1814. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.02.114>.
- [40] Y.G.Adewuyi, Sono chemistry in environmental remediation. 2. Heterogeneous (2014).
- [41] Sono photocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environ.Sci.Technol.*39 (2005) / 8557–8570. <https://doi.org/10.1021/es05>.
- [42] Hammami S., Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels,(2012).
- [43] Dalhatou S., Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries Sadou Dalhatou To cite this version : HAL Id : tel-01288447 Application des techniques d'oxydation av, (2016).
- [44] di pinto Lopez V. et A. C., Pagano M., Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate., *Chemosphere*, 54, (2004) 1005-1010.
- [45] Dia O., Drogui P., Dubé R and Buelna G., Journal of Water Science Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires - revue de littérature Use of electrochemical processes and their, (2021).
- [46] Guergour S., Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 79., (2014).
- [47] Didi A., Présentée par : Didi Amira Intitulé, « Synthèses Compos. à bases nanoparticules TiO<sub>2</sub> dopés par des métaux, Destin. Simultanément à la Catal. à la Photocatal. », no. December, (2019).
- [48] Hafida M. G., Elimination du 4-Nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée," Université Abou Bakr Belkaïd -TLEMEN- (2011).
- [49] DENG Yang et al, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollut. Reports.* 1 (2015) 167–176.

- [50] Behnaz Nikravesht et al, UV/Chlorine process for dye degradation in aqueous solution: Mechanism, affecting factors and toxicity evaluation for textile wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020).
- [51] Touriya Naji, Développement d'un procédé électrolytique de désinfection et de traitement des eaux récréatives de piscines, Mémoire de Maitrise Université de Québec,( 2017).
- [52] Merouani Slimane et al, Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe(II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion ( $Cl_2[rad]^-$ )-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 39.
- [53] Belghit Aouatf et al, 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) 25.
- [54] Meghlaoui Fatima Zohra et al, Fe (III)-catalyzed degradation of persistent textile dyes by chlorine at slightly acidic conditions: the crucial role of  $Cl_2\bullet^-$  radical in the degradation process and impacts of mineral and organic competitors, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 16 (2021) 1–12.
- [55] HUANG Tao et al, Oxidative degradation of p-chlorophenol by the persulfate-doped Fe–Mn bimetallic hydroxide, the parametrical significance, and systematical optimization, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2021) 1–12.
- [56] DENG Yang et al, Treatment of old landfill leachate by persulfate enhanced electrocoagulation system: Improving organic matters removal and precipitates settling performance, *Chem. Eng. J.* 424 (2021) 11.
- [57] TSITONAKI Aikaterini et al, Critical Reviews in Environmental Science and Technology in Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate, 91 (2010) 37–41
- [58] BRACHET Sophie et al, Étude comparative des procédés d'oxydation avancée UV/chlore et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Rev. Des Sci. L'Eau.* 30 (2017) 41–46.
- [59] 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.
- [60] BENBACHIR Hayat, ELIMINATION DU 4-CHLOROPHÉNOL PAR DES PROCÉDÉS D ' OXYDATION AVANCÉE, Mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaïd -TLEMCEM, (2014).
- [61] CHEBLI Derradji, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique., Thèse de Doctorat, Université Farhat Abass Setif, (2012).
- [62] MWINGNE et al: CAS DU COLORANT SYNTHETIQUE BLEU DE METHYLENE, Mémoire de Master ,Institut International d'Ingénierie, (2015).
- [63] 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.
- [64] CHADDI Nour el Houda, Dégradation des polluants organiques dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE DE CONSTANTINE 3, (2020).



- [65] LAHLOU Abderrahmane et al, Application du système Fe (II)/Persulfate/Hydroxylamine pour la destruction rapide de colorants synthétiques Chapitre I: Synthèse Bibliographique 27 en solutions aqueuses synthétiques et réelles, Mémoire de Master ,UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER CONSTANTINE 3,(2021).
- [66] Sylvie Lacombe et al, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, Revé, environnement lacombe (2007).
- [67] FESSI Nedhal ,intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering, Claude Bernard University Lyon 1,(2018).
- [68] Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottom ash and deoiled soya (2009).
- [69] Hisashi Hashimoto, Makoto Goda, Ryo Futahashi, Robert Kelsh, Toyoko Akiyama (2021).
- [70] pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carmoisine (2005).
- [71] Anna-Karin Gustavsson- Emil Sch• uler, Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO<sub>2</sub>Nanoparticle Composites (2013).
- [72] shi, j. and l. chen, Determination of rhodamine b in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. Analytical Methods, (2014). 6: p. 8627.
- [73] Helttunen, K., et al., Interaction of amino methylated resorcinarenes with rhodamine B. New Journal of Chemistry, (2009). 33(5): p. 1148.
- [74] Mérouani, S. ; Hamdaoui, O. ; Saoudien, F. ; Chiha, M. Dégradation sonochimique de la rhodamine B en phase aqueuse : effets des additifs. Chimique. Ing. J.(2010),158, 550-557.
- [75] J. Mater. Environ. Sci. 4 (3) 442-447 I. S. Yahia et al. ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESCN 442 Fabrication of an electrochemical cell based on Rhodamine B Dye for low power applications I.S. Yahia 1,2, Y.S. Rammah 3 , K.F. Khaled 4,5 (2013).
- [76] Masoner, J.R.; Kolpin, D.W.; Furlong, E.T.; Cozzarelli, I.M.; Gray, J.L. 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. (2016), 35, 906–918.
- [77] Richardson, S.D.; Ternes, T.A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. Anal. Chem. 2018, 90, 398–428. Catalysts (2023), 13, 942 14 of 15
- [78] Fairbairn, D.J.; Arnold, W.A.; Barber, B.L.; Kaufenberg, E.F.; Koskinen, W.C.; Novak, P.J.; Rice, P.J.; Swackhamer, D.L. Contaminants of Emerging Concern: Mass Balance and Comparison of Wastewater Effluent and Upstream Sources in a Mixed-Use Watershed. Environ. Sci. Technol. (2016), 50, 36–45.
- [79] Merouani, S.; Hamdaoui, O. Sonochemical treatment of textile wastewater. In Water Pollution and Remediation: Photocatalysis; Inamuddin, M.P., Asiri, A., Eds.; Springer-Nature: Basel, Switzerland, (2021).
- [80] Praveen, S.; Jegan, J.; Pushpa, T.B.; Gokulan, R.; Bulgariu, L. Biochar for removal of dyes in contaminated water: An overview. Biochar (2022), 4, 10.

- [81] Zhang, B.T.; Zhang, Y.; Teng, Y.; Fan, M. Sulfate radical and its application in decontamination technologies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* (2015), 45, 1756–1800.
- [82] Stefan, M.I. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*; IWA Publishing: London, UK, (2017).
- [83] Bendjama, H.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M. Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black. *Mar. Pollut. Bull.* (2018), 126, 557–564.
- [84] 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), 439, 114557.
- [85] Sun, P.; Lee, W.-N.N.; Zhang, R.; Huang, C.-H.H. Degradation of DEET and caffeine under UV/Chlorine and simulated sunlight/Chlorine conditions. *Environ. Sci. Technol.* (2016), 50, 13265–13273.
- [86] De Laet, J.; Stefan, M. UV/Chlorine Process. In *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*; Stefan, M.I., Ed.; IWA Publishing: London, UK, (2017); pp. 383–428.
- [87] Yin, R.; Zhong, Z.; Ling, L.; Shang, C. The fate of dichloro acetonitrile in UV/ $\text{Cl}_2$  and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes: Implications on potable water reuse. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* (2018), 4, 1295–1302.
- [88] 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.* (2016), 2, 565–579.
- [89] 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.* (1972), 68, 958–969.
- [90] 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.* (2019), 653, 833–838.
- [91] Boczkaj, G.; Fernandes, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chem. Eng. J.* (2017) 320, 608–633. [CrossRef]
- [92] 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.* (2010), 175, 593–599.
- [93] Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Saoudi, F.; Chiha, M. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chem. Eng. J.* (2010) 158, 550–557.
- [94] Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Boutamine, Z.; Rezgui, Y.; Guemini, M. Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water. *Ultrason. Sonochem.* (2016), 28, 382–392.

- [95] Sivakumar, M.; Pandit, A.B. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: Optimization with power density. *Ultrason. Sonochem.* (2001), 8, 233–240.
- [96] Su, S.; Guo, W.; Leng, Y.; Yi, C.; Ma, Z. Heterogeneous activation of Oxone by  $\text{CoFe}_3\text{-xO}_4$  nanocatalysts for degradation of rhodamine B. *J. Hazard. Mater.* (2013), 244–245, 736–742.
- [97] AlHamedi, F.H.; Rauf, M.A.; Ashraf, S.S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Desalination* (2009), 239, 159–166.
- [98] Mishra, K.P.; Gogate, P.R. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Sep. Purif. Technol.* (2010), 75, 385–391.
- [99] Rahman, Q.I.; Ahmad, M.; Misra, S.K.; Lohani, M. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. *Mater. Lett.* (2013), 91, 170–174.
- [100] Chadi, N.E.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Ashokkumar, M.  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate ( $\text{IO}_4^-$ ): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* (2019), 5, 1113–1123.
- [101] 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 ( $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ )-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices. *Sep. Purif. Technol.* (2019), 227, 115685.
- [102] 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  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  radical in the degradation process and impacts of mineral and organic competitors. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* (2020), 16, 1–12.
- [103] Ferkous, H.; Hamdaoui, O.; Merouani, S. Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters. *Ultrason. Sonochem.* (2015), 26, 40–47.
- [104] Boutamine, Z.; Hamdaoui, O.; Merouani, S. Sonochemical and photSonochemical degradation of endocrine disruptor 2- phenoxyethanol in aqueous media. *Sep. Purif. Technol.* (2018), 206, 356–364.
- [105] 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.* (2019), 368, 268–275.
- [106] Belghit, A.A.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Alghyamah, 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.* (2020), 736, 139623.
- [107] Ghodbane, H.; Hamdaoui, O.; Merouani, S. Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  process: Effect of salts and environmental matrix. *Desalin. Water Treat.* (2017), 74, 395–401.
- [108] Jiang, Y.; Petrier, C.; Waite, T.D. Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrason. Sonochem.* (2006), 13, 415–422.

- [109] Bekkouche, S.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (2017), 345, 80–91.
- [110] Bendjama, H.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M. Acetone photoactivated process: Application to the degradation of refractory organic pollutants in very saline waters. *Water Environ. J.* (2020), 34, 87–94.
- [111] Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A. TiO<sub>2</sub> -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B Environ.*(2004), 49, 1–14.
- [112] Matthews, R.W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* (1984), 80, 457.
- [113] Friedmann, D.; Mendive, C.; Bahnemann, D. TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* (2010), 99, 398–406.
- [114] Qourzal, S.; Barka, N.; Tamimi, M.; Assabbane, A.; Ait-Ichou, Y. Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway. *Appl. Catal. A Gen.* (2008), 334, 386–393.
- [115] Yu, C.-H.; Wu, C.-H.; Ho, T.-H.; Hong, P.A. Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study. *Eng. C* (2010), 158, 578–583.
- [116] Wu, M.-C.; Wu, C.-H. Decolorization of C.I. reactive red; UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems. *React. Kinet. Catal. Lett.* (2011), 104, 281–290.
- [117] Ravichandran, L.; Selvam, K.; Swaminathan, M. Effect of oxidants and metal ions on photo de fluoridation of pentafluorobenzoic acid with ZnO. *Sep. Purif. Technol.* (2007), 56, 192–198.
- [118] Selvam, K.; Muruganandham, M.; Muthuvel, I.; Swaminathan, M. The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chem. Eng. J.* (2007), 128, 51–57.
- [119] Syoufian, A.; Nakashima, K. Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: Study of reaction enhancement by various electron scavengers. *J. Colloid Interface Sci.* (2008), 317, 507–512.
- [120] 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 Cl<sub>2</sub> •– Radical Anions in Aqueous Solutions. 1. Reaction with Benzene. *J. Phys. Chem. A* ( 2000), 104, 3117–3125.
- [121] Hamdaoui, O.; Merouani, S.; Idir, M.A.; Benmahmoud, H.C.; Dehane, A.; Alghyamah, A. Ultrasound/chlorine sono-hybrid advanced oxidation process: Impact of dissolved organic matter and mineral constituents. *Ultrason. Sonochem.* (2022), 83, 105918.
- [122] S Bekkouche., Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO<sub>2</sub> P25, thèse doctorat (2012), Université de Constantine 1.

- [123] Salim Bekkouche, Slimane Merouani, Oualid Hamdaoui, Mohamed Bouhelassa). Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/Persulfate treatment (2017).
- [124] S Bekkouche., Influence-de-la-presence-des-métaux-lourds-et-des-ultrasons, thèse magistère (2012), Université de Constantine 1.
- [125] LAHLOU Abderrahmane et al, Application du système Fe (II)/Persulfate/Hydroxylamine pour la destruction rapide de colorants synthétiques (2019)
- [126] S. Merouani, O. Hamdaoui, “Degradation of Safranin O by Thermally Activated Persulfate in the Presence of Mineral and Organic Additives: Impact of Environmental Matrices (2018).
- [127] A. Delavaran, A. Takdastan, and S. Mehdi, “Photo-Fenton like degradation of catechol using persulfate activated by UV and ferrous ions: In fl uencing operational parameters and feasibility studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 249, pp. 463–469,(2018)
- [128] J. Saien, Z. Ojaghloo, A.R. Soleymani, M.H. Rasoulifard, Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 172–182. doi: 10.1016/j.cej.2010.12.017.
- [129] K. Enelis , “Application of Activated Persulfate Processes for the Treatment of Water and High-Strength Waste water,” Tallin university of technology, (2018).
- [130] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 99 26 (2010) 398–406. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.014.
- [131] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [132] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21. doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- [133] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today.* 147 (2009) 1–59. doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- [134] Y. Wang, C.S. Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Water Res.* 33 (1999) 2031–2036. doi:10.1016/S0043-1354(98)00436-9
- [135] P.F. Schwarz, P.F. Schwarz, N.J. Turro, N.J. Turro, S.H. Bossmann, S.H. Bossmann, et al., A New Method to Determine the Generation of Hydroxyl Radicals in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 7127–7134. doi:10.1021/jp971315c.
- [136] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today.* 147 (2009) 1–59. doi: 10.1016/j.cattod.(2009).06.018.
- [137] 26 C.S. Zalazar, C.A. Martin, A.E. Cassano, Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 4311–4322. doi: 10.1016/j.ces.2004.10.050.

- [138] D.-H. Tseng, L.-C. Juang, H.-H. Huang, Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Mono chlorobenzene in Aqueous Suspension, *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2012) 1–9. doi:10.1155/2012/328526.
- [139] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Photodegradation of 2- naphthol in water by artificial light illumination using TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway, *Appl. Catal. A Gen.* 334 (2008) 386–393. doi: 10.1016/j.apcata.(2007).09.034.
- [140] C.H. Yu, C.H. Wu, T.H. Ho, P.K. Andy Hong, Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 578–583. doi: 10.1016/j.cej.2010.02.001.
- [141] M.-C. Wu, C.-H. Wu, Decolorization of C.I. reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems, *React. Kinet. Mech. Catal.* 104 (2011) 281–290. doi:10.1007/s11144-011-0346-8.
- [142] L. Ravichandran, K. Selvam, M. Swaminathan, Effect of oxidants and metal ions on photo de fluoridation of pentafluorobenzoic acid with ZnO, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 192–198. doi:10.1016/j.seppur.(2007).01.034.
- [143] K. Selvam, M. Murugan and ham, I. Muthuvel, M. Swaminathan, The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4- fluorophenol, *Chem. Eng. J.* 128 (2007) 51–57. doi: 10.1016/j.cej.2006.07.016.
- [144] A. Syoufian, K. Nakashima, Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of 27 hollow titania photocatalyst: Study of reaction enhancement by various electron scavengers, *J. Colloid Interface Sci.* 317 (2008) 507–512. doi: 10.1016/j.jcis.2007.09.092.
- [145] J. Madhavan, B. Muthura aman, S. Murugesan, S. Anandan, P. Maruth amuthu , Peroxo mono sulphate, an efficient oxidant for the photocatalysed degradation of a textile dye, acid red 88, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 1875–1887. doi: 10.1016/j.solmat.2005.12.001.
- [146] M. I. Stefan, *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*. London, UK: IWA Publishing,(2017).
- [147] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [148] Grah Patrick Atheba. *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé*. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2009. Français. ffNNT : (2009) METZ032Sff. fftel-01752657f
- [149] A. Delavaran, A. Takdastan, and S. Mehdi, “Photo-Fenton like degradation of catechol using persulfate activated by UV and ferrous ions: In fl uencing operational parameters and feasibility studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 249, pp. 463–469, (2018).

## **Production scientifique**

Article

# Solar Chlorine Activation for Efficient Rhodamine B Removal in Strong Basic pH: Processing Conditions, Radicals Probing, and TiO<sub>2</sub> Nanocatalyst Effect

Hana Bouchoucha <sup>1</sup>, Salim Bekkouche <sup>1</sup>, Slimane Merouani <sup>1,\*</sup>, Aissa Dehane <sup>1</sup>  and Oualid Hamdaoui <sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Constantine 3 Salah Boubnider, P.O. Box 72, Constantine 25000, Algeria; bouchoucha\_hana@hotmail.com (H.B.); salim\_chim@yahoo.fr (S.B.); aissaleon15@gmail.com (A.D.)

<sup>2</sup> Chemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, P.O. Box 800, Riyadh 11421, Saudi Arabia; ohamdaoui@ksu.edu.sa

\* Correspondence: s.merouani@yahoo.fr

**Abstract:** In recent years, there has been growing interest in the application of UV/chlorine advanced oxidation processes for wastewater treatment. However, few studies have investigated this process in a strongly basic medium (pH > 10), which is a common characteristic of many industrial effluents. In addition, the use of artificial UV lamps in these processes can be costly. To address these challenges, we investigated the use of solar light (referred to as Solar-L) in the Solar-L/chlorine process for the degradation of Rhodamine B (RhB) in a strongly basic medium (pH 11). We found that separate solar light or chlorination showed no degradation after half an hour, but the Solar-L/chlorine process effectively degraded RhB, with complete removal achieved in only 30 min, using 1000 μM ClO<sup>-</sup>. The process also resulted in a significant reduction of TOC, i.e., 60% after 120 min and 80% after 240 min. Our results indicate that both •OH/O<sup>•-</sup> and reactive chlorine species (RCS) were involved in the degradation process, while O<sub>3</sub> played no role. The process performance improved with the decreasing initial contaminant concentration and increasing temperature (up to 55 °C). The addition of a TiO<sub>2</sub> nanocatalyst to the Solar-L/chlorine system significantly improved the RhB degradation efficiency by more than 30%. It was found that neither adsorption (on TiO<sub>2</sub>) nor Solar-L/TiO<sub>2</sub> photolysis contributed to the dye removal by the Solar-L/chlorine/TiO<sub>2</sub> system. Instead, the improvement associated with the Solar-L/chlorine/TiO<sub>2</sub> system was related to the involvement of hypochlorite in the photocatalytic reaction at the catalyst surface. A detailed discussion of the effect of TiO<sub>2</sub> was carried out based on the physicochemical properties of RhB and TiO<sub>2</sub> catalyst with respect to the solution's pH. In conclusion, this study highlights the potential of solar light as a sustainable and efficient technology for the treatment of polluted water in strong basic media in the presence of chlorine and chlorine/TiO<sub>2</sub> as additives. These valuable findings provide a basis for the future research and development of this promising technology for water treatment applications.



**Citation:** Bouchoucha, H.; Bekkouche, S.; Merouani, S.; Dehane, A.; Hamdaoui, O. Solar Chlorine Activation for Efficient Rhodamine B Removal in Strong Basic pH: Processing Conditions, Radicals Probing, and TiO<sub>2</sub> Nanocatalyst Effect. *Catalysts* **2023**, *13*, 942. <https://doi.org/10.3390/catal13060942>

Academic Editor: Vincenzo Vaiano

Received: 26 April 2023

Revised: 18 May 2023

Accepted: 20 May 2023

Published: 27 May 2023

**Keywords:** solar light; chlorine activation; strong basic pH; TiO<sub>2</sub>/chlorine photocatalysis; rhodamine B; degradation



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Water utilities face the challenge of treating drinking water sources contaminated with organic pollutants, such as pharmaceuticals, insecticides, and textile dyes, that are released into the environment from a variety of sources, including industrial manufacturing, agricultural runoff, and municipal wastewater [1–4]. Unfortunately, conventional water treatment methods are ineffective at removing these contaminants [5]. While UV irradiation alone may not completely remove these micropollutants, combining UV with oxidants such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and chlorine (HOCl/ClO<sup>-</sup>) can produce highly reactive radicals (e.g., •OH, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, iodine, and reactive chlorine species) that enhance the removal efficiency



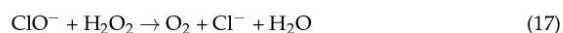
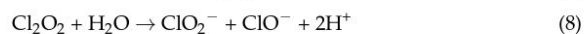
of these micropollutants [6–9]. For effective water treatment, UV-assisted processes such as UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, and UV/chlorine are used. Although H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and persulfate-based AOPs can only utilize light in the UV-C interval due to their limited molar absorptivity, chlorine photolysis can be used for solar treatment because it absorbs light at longer wavelengths [10,11]. Additionally, chlorine photolysis uses a common disinfectant that is less expensive and easier to transport than hydrogen peroxide and persulfate [12]. In contrast to the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate processes, the UV/chlorine system does not necessitate a residual chlorine quenching step to remove the rest of the chlorine [5]. The disinfection and oxidation mechanism of the UV/chlorine AOP treatment process is also enhanced in the presence of chloramines, which are formed from ammonia, a common contaminant in wastewater.

The chemistry of chlorine photolysis is complex due to the pH- and wavelength-dependent photolysis of chlorine and the subsequent pathways for oxidant production [13]. The pKa of HOCl/OCl<sup>-</sup> is 7.5, and HOCl dominates at pH 3–5, while OCl<sup>-</sup> dominates at pH > 9 [13]. HOCl absorbs maximally at 220 nm, while OCl<sup>-</sup> absorbs at about 290 nm [13]. The photolysis of chlorine can produce a group of highly reactive oxidants, including •OH and chlorine-reactive species (RCS: ClO•, Cl•, and Cl<sub>2</sub>•<sup>-</sup>), which are capable of degrading organic water contaminants [11]. For example, the photolysis of HClO can primarily produce •OH and Cl• radicals via HOCl + hv → •OH + Cl• [14]. •OH and RCS are expected to be the main oxidants that play a significant role in the UV/chlorine system, especially at natural water pHs (pH 6–9) [11]. These radicals react with organic compounds at rates of about 10<sup>2</sup>–10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> for Cl<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, about 10<sup>7</sup>–10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> for ClO•, and 10<sup>8</sup>–10<sup>11</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> for •OH and Cl• [11,13]. The photolysis of chlorine is therefore a promising approach for the degradation of organic water contaminants, although its complex chemistry requires careful consideration to optimize its use in water treatment applications.

Although the UV/chlorine process has demonstrated its efficiency for the degradation of refractory organic pollutants in acidic to slightly basic media (3 ≤ pH ≤ 10), its efficiency in strongly basic media has rarely been addressed. The first flash photolysis experiments by Buxton and Subhani [14] showed that the hypochlorite ion (ClO<sup>-</sup>) produces chloride ion, •OH/O•<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, and O(<sup>3</sup>P) as its primary photoproducts at 253.7, 313, and 365 nm when the medium is basic. While O(<sup>1</sup>D) was produced at 253.7 nm and 313 nm, it was not observed at 365 nm [14]. Once formed, primary photoproducts of ClO<sup>-</sup> begin to degrade into unstable, transient species such as ClO•, Cl<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub>O, and Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as well as stable by-products such as O<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, with secondary oxidants such as O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and ClO<sub>2</sub> also being formed. Buxton and Subhani [14] proposed a series of reactions to explain how Cl<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and O<sub>3</sub> are produced by the photolysis of ClO<sup>-</sup> (Reactions 1–24). The reactive species generated as primary photoproducts of ClO<sup>-</sup> initiate the chain reaction. The hypochlorite ion is oxidized by •OH/O•<sup>-</sup> and Cl• to form ClO• (Reactions 4–6), which rapidly dimerizes to form Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Reaction 7).

Considering that the majority of AOPs are inefficient in strong basic media [15], we would like to investigate the viability of the UV/chlorine process under these conditions. In fact, several industrial processes generate strong alkaline effluents that require specific neutralization treatment prior to oxidation [16]. Furthermore, the use of solar light (Solar-L) as an energy source for the UV/chlorine process offers several advantages over traditional artificial light sources. Solar light is abundant and renewable, and its use can significantly reduce operating costs and environmental impact. Therefore, investigating the effectiveness of the UV/chlorine process under solar irradiation in strong alkaline media can have important implications for the development of sustainable and cost-effective wastewater treatment technologies.





Rhodamine B (RhB), a basic dye, is a fluorescent organic compound that is used for many applications, including biological stains, pH indicators, and tracers [17]. It has also been used as a colorant in the textile and food industries. However, RhB poses a significant environmental threat due to its toxicity and persistence in water [18,19], as well as causing phototoxic and photoallergic reactions. It has been experimentally shown to be carcinogenic, a reproductive and developmental toxicant, a neurotoxicant, and a chronic toxicant to both humans and animals [1]. Consequently, several studies have focused on the removal of RhB from wastewater and environmental matrices [20–24]. However, there was no previous study on applying UV/chlorine to degrade this effective water pollutant, especially with using solar light.

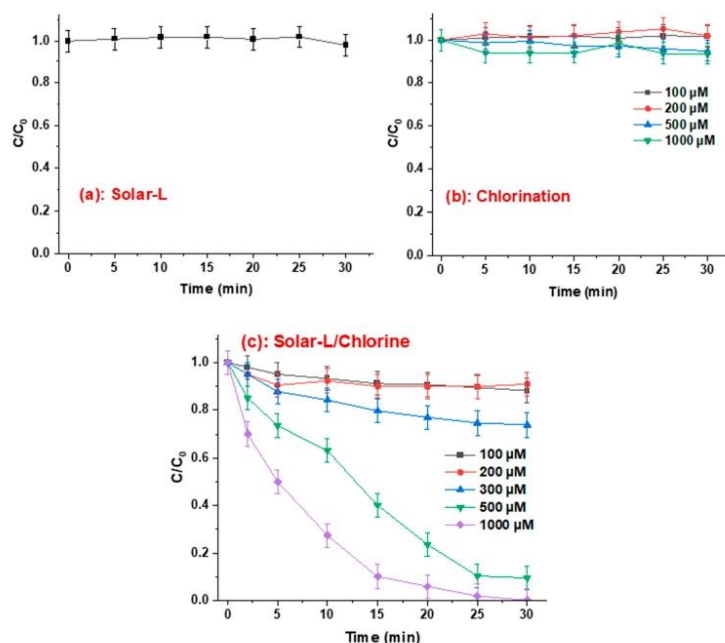
The main objective of this work was to investigate the effectiveness of the Solar-L/chlorine process for the degradation and mineralization of Rhodamine B (RhB) under strong alkaline conditions. The experimental conditions and radical scavenger assays were investigated to determine the primary reactive species involved in the degradation process (Solar-L/chlorine at strong basic pH). In addition, the performance of the process was evaluated by introducing a TiO<sub>2</sub> photocatalyst to determine the potential enhancement of pollutant degradation by combining Solar-L/chlorine photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis under strong basic conditions.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Solar-Light/Chlorine Process Efficiency in Basic Medium

The degradation of RhB at pH 11 was studied using solar irradiation alone, chlorine alone (as hypochlorite ions), and a combination of solar irradiation and chlorine. The

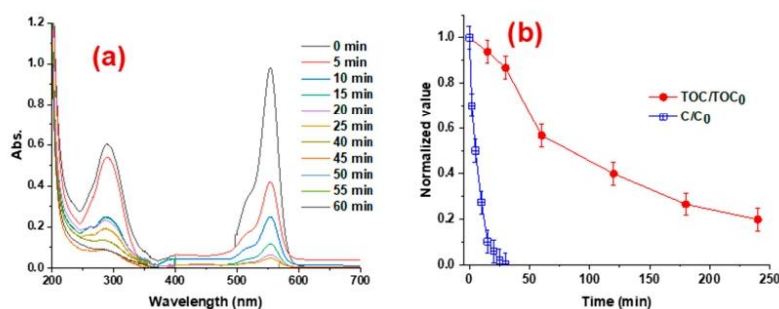
degradation kinetics were followed as a function of time for 30 min. The results are shown in Figure 1a–c. No degradation occurred with solar light and chlorine (different doses) separately, but complete removal was achieved by combining the two systems (with 1000  $\mu\text{M}$  chlorine) in 30 min, with an exponential decay of the dye concentration over time, reflecting a pseudo-first-order kinetic law ( $C/C_0 = e^{-kt}$ ). The  $t_{1/2}$  for the combined system was 4 min and 13 min for 500 and 1000  $\mu\text{M}$  chlorine, respectively, with pseudo-first-order rate constants of  $k = 0.077$  and  $0.174 \text{ min}^{-1}$ , respectively. However, the combined system was insignificant at low doses of chlorine (below 300  $\mu\text{M}$ ), where maximum RhB removal of less than 20% was achieved. This suggests that the system depends on a threshold concentration of chlorine to achieve the efficient degradation of RhB. The beneficial effect of the combined solar light/chlorine system was certainly attributed to the formation of reactive species (hydroxyl and RCS) upon chlorine photolysis by the UV portion of the solar spectrum. The Suntest modulator used in this study generates UV radiation with wavelengths between 290 and 400 nm (UVB and UVA part of the solar spectrum), which represents about 7% of the global solar spectrum. Overall, these results demonstrate the potential of the solar UV/chlorine process for the degradation of RhB (and similar persistent textile dyes) in a strong alkaline medium.



**Figure 1.** RhB degradation upon (a) solar light irradiation (Solar-L), (b) chlorine, and (c) Solar-L/chlorine systems ( $C_0 = 10 \mu\text{M}$ , pH 11, and temp.  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

The degradation of RhB was confirmed by analyzing the UV-Vis spectra and TOC reduction during the treatment of RhB (5 mg/L) at pH 11. The changes in UV-Vis spectra and TOC removal results are shown in Figure 2a (60 min treatment) and Figure 2b (250 min treatment), respectively. The initial RhB spectrum ( $t = 0$ ) showed two bands with maxima at 550 and 290 nm. During treatment, the 550 nm band disappeared after 30 min, while the absorbance at 290 nm decreased from 0.6 to 0.164 (72% decrease) and continued to decrease to 0.084 for more than 45 min. From Figure 2b, the TOC decreased by 6% at 15 min, 16% at 30 min, 43% at 60 min, 60% at 120 min, 73% at 180 min, and 80% at

240 min. The disappearance of the 550 nm band is attributed to the degradation of the chromophoric group. The 290 nm band is associated with the aromatic or naphthenic group, and its disappearance is explained by the formation of intermediates that can absorb at this wavelength or by the formation of smaller molecules that do not have this chromophore. The decay of the 290 nm band was slower than that of the 550 nm band due to the preference of  $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$  and RCS to react primarily with the chromophoric group rather than with the aromatic rings of the dye. However, the decay of the 290 nm band strongly indicates RhB degradation (destruction), not just decolorization, and provides evidence of mineralization, which is confirmed by the TOC results in Figure 2b. However, the removal of TOC took a longer time because it is related not only to the degradation of the dye molecules but also to the degradation by-products existing along with the dye present in the solution (degradation by-products).



**Figure 2.** Change in (a) RhB's UV-Vis spectra and (b) TOC abatement during the treatment with the Solar-L/chlorine process ( $C_0 = 10 \mu\text{M}$ , pH 11, and temp.  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 2.2. Probing the Reactive Species Involved in RhB Degradation by Solar-L/Chlorine Process

As described in Section 2, when aqueous hypochlorite is exposed to irradiation with wavelengths between 300 and 400 nm at a basic pH, this leads to the formation of reactive species such as  $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$ , RCS ( $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{ClO}^\bullet$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ), and  $\text{O}_3$  by photolysis. These species play a critical role in the degradation of water contaminants by the UV/chlorine process [11,13]. To determine the specific roles of these radicals, radical scavengers such as ascorbic acid, benzoic acid (BA), tert-butanol (TBA), and  $\text{N}_2$  saturation were used.  $\text{N}_2$  saturation was used to remove dissolved  $\text{O}_2$ , which is responsible for  $\text{O}_3$  production via Reactions 22–24. Thus,  $\text{N}_2$  saturation provides information on the role of ozone in the overall degradation rate of the dye. Ascorbic acid is well-known as a common reductant (scavenger) of all oxidants [25,26]. It was used to confirm the free radical pathway in the degradation of RhB. TBA, on the other hand, can scavenge  $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$  ( $k = 6.0 \times 10^8 / 5.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),  $\text{Cl}^\bullet$  ( $k = 3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), and  $\text{ClO}^\bullet$  ( $k = 1.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), with a negligible effect on  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  ( $k = 7 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) and  $\text{O}_3$  ( $k \leq 3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), providing insight into the plausible role of  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  [27]. BA is capable of scavenging  $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$  ( $k \sim 1.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) and  $\text{Cl}^\bullet$  ( $k = 3.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), but it has a negligible effect on  $\text{ClO}^\bullet$  [ $k = (0.2\text{--}1.8) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] and  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  ( $k < 3.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), allowing determination of the contribution of  $[\text{ClO}^\bullet + \text{Cl}_2^{\bullet-}]$  [27]. Finally, the contributions were calculated by comparing the pseudo-first-order degradation constants ( $\text{min}^{-1}$ ) in the absence and presence of scavengers. These constants are calculated as follows:

$$k_{\text{Cl}_2^{\bullet-}} = k_{\text{TBA}} \quad (25)$$

$$k_{\text{O}_3} = k_{\text{control}} - k_{\text{N}_2} \quad (26)$$

$$k_{(\text{ClO}^\bullet + \text{Cl}_2^{\bullet-})} = k_{\text{BA}} \quad (27)$$

$$k_{(\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet)} = k_{\text{control}} - k_{\text{BA}} - k_{\text{O}_3} \quad (28)$$

where  $k_{\text{Cl}_2^{\bullet-}}$ ,  $k_{\text{O}_3}$ ,  $k_{(\text{ClO}^{\bullet} + \text{Cl}_2^{\bullet-})}$ , and  $k_{(\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet})}$  are the specific degradation rate constants ( $\text{min}^{-1}$ ) of RhB with  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\{\text{ClO}^{\bullet} + \text{Cl}_2^{\bullet-}\}$ , and  $\{\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet}\}$ , respectively;  $k_{\text{BA}}$ ,  $k_{\text{TBA}}$ , and  $k_{\text{N}_2}$  are the degradation rate constants calculated in the presence of BA, TBA, and  $\text{N}_2$  purging. The radicals' contributions are calculated as follows:

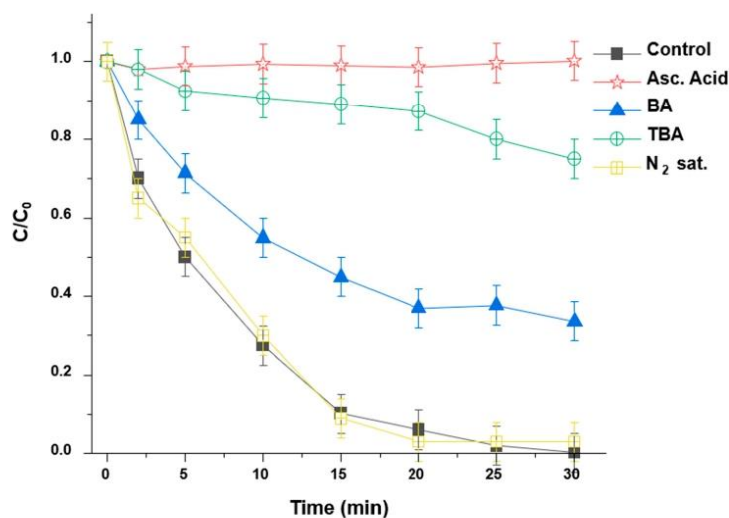
$$\text{Cl}_2^{\bullet-} \text{ contribution (\%)} = 100 \times k_{\text{Cl}_2^{\bullet-}}/k_{\text{control}} \quad (29)$$

$$\text{O}_3 \text{ contribution (\%)} = 100 \times k_{\text{O}_3}/k_{\text{control}} \quad (30)$$

$$\text{ClO}^{\bullet} \text{ contribution (\%)} = 100 \times [k_{(\text{ClO}^{\bullet} + \text{Cl}_2^{\bullet-})} - k_{\text{Cl}_2^{\bullet-}}]/k_{\text{control}} \quad (31)$$

$$\{\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet}\} \text{ contribution (\%)} = 100 \times k_{(\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet})}/k_{\text{control}} \quad (32)$$

The photodegradation of RhB using the Solar-L/chlorine process was studied in the presence and absence of ascorbic acid, BA, and TBA, with 1000  $\mu\text{M}$  chlorine and fixed concentrations of 1 mM for ascorbic acid and BA and 100 mM for TBA. These scavenger concentrations were in high excess compared to the 10  $\mu\text{M}$  RhB used. The results, which are shown in Figure 3, indicate that the scavengers significantly reduced the rate of dye removal, with complete quenching observed with ascorbic acid, confirming the radical pathway for RhB. The quenching rate increased from BA to TBA, but degradation was not affected by  $\text{N}_2$  saturation. BA reduced RhB degradation to a lesser extent than TBA. The calculated pseudo-first-order rate constants were  $k_{\text{control}} = 0.0174 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{\text{N}_2} = 0.173 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{\text{BA}} = 0.045 \text{ min}^{-1}$ , and  $k_{\text{TBA}} = 0.009 \text{ min}^{-1}$ . These values suggest an insignificant role for  $\text{O}_3$ , a 5% contribution for  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ , 20.7% for  $\text{ClO}^{\bullet}$ , and a 74.3% contribution for  $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$  and  $\text{Cl}^{\bullet}$  together. Therefore, both hydroxyl and reactive chlorine radicals are involved in the efficient degradation process of RhB using Solar-L photoactivated hypochlorite.

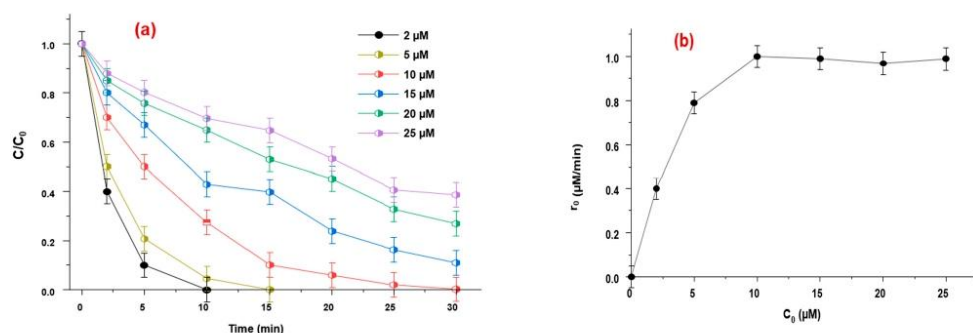


**Figure 3.** Scavenger tests using BA, TBA, ascorbic acid, and  $\text{N}_2$ -saturation during the degradation of RhB by the system Solar-L/chlorine at pH 11 (conditions:  $C_0 = 10 \mu\text{M}$ ,  $[\text{TBA}]_0 = 100 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Asc.A}]_0 = [\text{BA}] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{N}_2$  saturation 10 min before the run up to run completion (30 min), temp.  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 2.3. Process Efficiency with Variation of Initial Dye Concentration

The effect of the initial RhB concentration on the efficiency of the combined Solar-L/chlorine process at pH 11 was investigated. The initial RhB concentration ranged from 2 to 25  $\mu\text{M}$ , while the chlorine concentration was kept constant at 1000  $\mu\text{M}$ . The

degradation kinetics and the initial degradation rate vs. initial RhB concentration were plotted in Figure 4a,b, respectively. The results showed that the degradation kinetics of RhB decreased with the increasing initial RhB concentration (Figure 4a). The degradation rate constant ( $k$ ) decreased from  $0.309 \text{ min}^{-1}$  at  $5 \mu\text{M}$  to  $0.174 \text{ min}^{-1}$  at  $10 \mu\text{M}$ ,  $0.072 \text{ min}^{-1}$  at  $15 \mu\text{M}$ ,  $0.043 \text{ min}^{-1}$  at  $20 \mu\text{M}$ , and  $0.033 \text{ min}^{-1}$  at  $25 \mu\text{M}$ . The  $t_{1/2}$  also decreased from 21 min at  $25 \mu\text{M}$  to 16, 8, 5, and 2 min at 20, 15, 10, and  $5 \mu\text{M}$ , respectively. However, the initial RhB degradation rate versus initial RhB concentration (Figure 4b) increased from  $0.4 \mu\text{M}/\text{min}$  at  $2 \mu\text{M}$  to  $0.79 \mu\text{M}/\text{min}$  at  $5 \mu\text{M}$  and reached a plateau of  $1 \mu\text{M}/\text{min}$  at 10, 15, 20, and  $25 \mu\text{M}$  RhB. These observations indicate that the combined Solar-L/chlorine process is more effective at lower initial concentrations of RhB and can efficiently degrade RhB at concentrations as low as  $2 \mu\text{M}$ .



**Figure 4.** Initial RhB concentration effect on its degradation: (a) removal kinetics and (b) initial rate of degradation,  $r_0$  ( $C_0 = 5\text{--}25 \mu\text{M}$ , pH 11, and temp.  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

The decrease in the degradation rate constant with the increasing initial RhB concentration (Figure 4a) indicates that the system follows pseudo-first-order kinetics. According to this kinetic model, the reaction rate is proportional to the concentration of the dye. Therefore, as the initial concentration of dye increases, the number of active sites available for the reaction becomes limited, resulting in a decrease in the reaction rate. In addition, as the initial concentration of RhB increases, the dye molecules become more concentrated in the reaction mixture, resulting in a filter effect. This effect occurs when the dye molecules block incident solar radiation from reaching the hypochlorite ions, thereby reducing the rate of hypochlorite ion photolysis and consequently the production of reactive species. Furthermore, competition between dye molecules and their degradation intermediates for available radicals may also contribute to the observed effect. At higher concentrations of RhB, a greater number of intermediates are formed, increasing the competition for reaction with radicals.

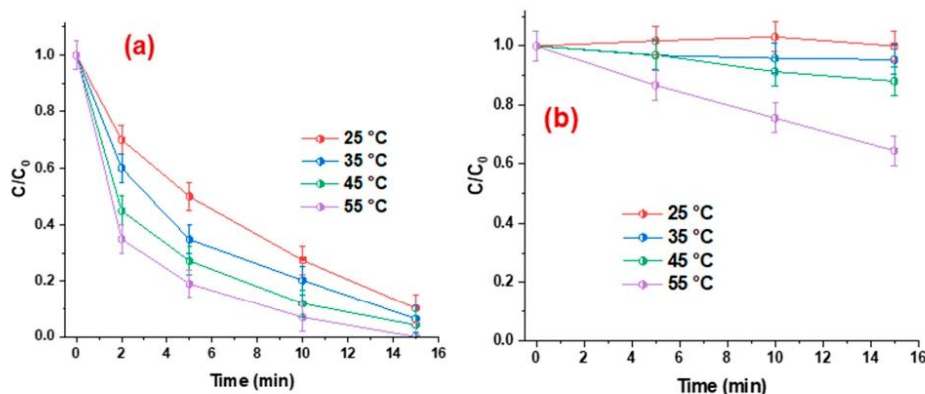
The increase in the initial RhB degradation rate with the increasing initial RhB concentration is the second effect of the initial RhB concentration (Figure 4b). This effect is due to the higher concentration of RhB molecules available for a reaction with the generated radicals in the combined system. At low RhB concentrations, there are fewer RhB molecules available for a reaction, resulting in a slower degradation rate. However, as the RhB concentration increases, more RhB molecules are available for a reaction, resulting in a faster degradation rate. The plateau observed in Figure 4b suggests that the reaction has reached its maximum rate, and further increases in RhB concentration do not result in a further increase in degradation rate. Similar trends have been reported for several contaminants degraded by different AOPs, such as sonolysis, UV/persulfate, UV/periodate, UV/chlorine, and others [8,18,28–32].

It is important to note that the first effect (decrease in rate constant with increasing initial RhB concentration) and the second effect (increase in initial RhB degradation rate with increasing initial RhB concentration) are not contradictory. The first effect is a result of

limited active sites for the reaction and a filter effect due to the higher concentration of dye molecules, whereas the second effect is due to the higher concentration of RhB molecules available for reaction with generated radicals. Together, these effects contribute to the overall degradation kinetics observed in the system. Both scenarios, with respect to the initial contaminant concentration, have been reported for several AOPs [8,18,25,28–34].

#### 2.4. Process Efficiency Dependence of Liquid Temperature

The effect of liquid temperature on the Solar-L/chlorine degradation of RhB (10  $\mu\text{M}$ ) was investigated at temperatures of 25, 35, 45, and 55  $^{\circ}\text{C}$ , using chlorine at 1000  $\mu\text{M}$ . The degradation results are shown in Figure 5a, while the effect of the same temperature values on dye chlorination (without light) is shown in Figure 5b. The results of Figure 5a showed that the degradation rate increased with increasing temperature. Comparing the degradation rate constants at different temperatures with that at 25  $^{\circ}\text{C}$ , we find that the increase in the degradation rate constant is quite significant, especially between 45 and 55  $^{\circ}\text{C}$ . The degradation rate constant increased from 0.174  $\text{min}^{-1}$  at 25  $^{\circ}\text{C}$  to 0.184  $\text{min}^{-1}$  at 35  $^{\circ}\text{C}$  (5.7% increase), 0.218  $\text{min}^{-1}$  at 45  $^{\circ}\text{C}$  (25.3% increase), and 0.33  $\text{min}^{-1}$  at 55  $^{\circ}\text{C}$  (89.6% increase). The effect of the beneficial temperature was more pronounced at the beginning of the treatment. In addition,  $t_{1/2}$  decreased significantly with the increasing temperature. Moreover, the  $t_{1/2}$  value decreased from 5 min at 25  $^{\circ}\text{C}$  to 3, 1.8, and 1.2 min at 35, 45, and 55  $^{\circ}\text{C}$ , respectively. These results highlight the significant effect of solution heating on the Solar-L/chlorine treatment of RhB. It should be noted that the contribution of direct chlorination to the high temperature effect is marginal up to 45  $^{\circ}\text{C}$ , as no effect of chlorine alone on RhB removal was observed (Figure 5b). However, at 55  $^{\circ}\text{C}$ , direct chlorination may help to accelerate RhB removal in the combined system, as the chlorination process of micropollutants can be enhanced at higher temperatures. In our case, approximately 35% of the Rhodamine B was removed after the chlorination treatment (Figure 5b).



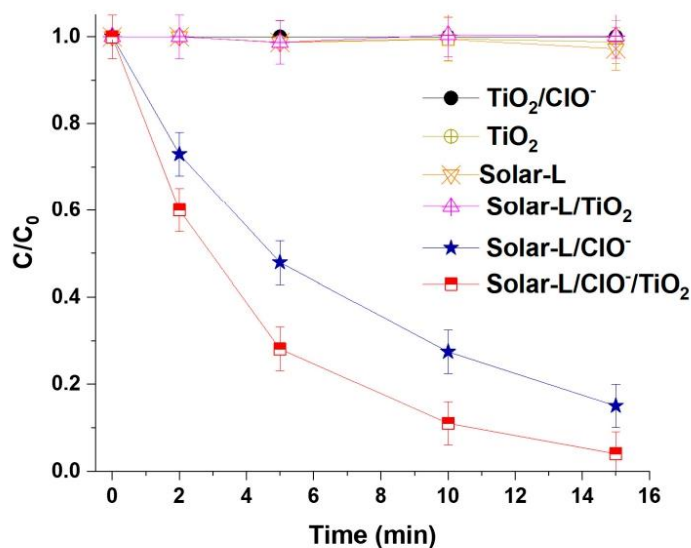
**Figure 5.** Temperature effect on RhB degradation by (a) Solar-L/chlorine and (b) chlorine processes ( $C_0 = 10 \mu\text{M}$ , pH 11, and temp. 25–55  $^{\circ}\text{C}$ ).

The effect of liquid temperature is relatively complex. On the one hand, the quantum yield of chlorine photolysis can be affected by temperature changes, although it is primarily pH rather than temperature dependent. At a basic pH, chlorine photolysis occurs primarily by direct photolysis, which involves the dissociation of hypochlorous acid into hypochlorite and hydroxyl and chlorine radicals. The quantum yield of this process is known to be high, typically in the range of 0.3–0.7 at pH values above 8 [11]. However, Bendjama et al. [35] reported that the intensity of the absorbed UV254 nm light in aqueous solution increased with the increasing liquid temperature, providing evidence that chlorine photolysis (even

using Suntest UV-A and B) in basic media can be increased with liquid temperature. Overall, our results show that liquid temperature plays a significant role in accelerating the degradation of RhB by combining Solar-L photolysis and chlorine in a strong basic medium.

### 2.5. Effect of TiO<sub>2</sub> Nanocatalyst

The effect of adding TiO<sub>2</sub> nanocatalyst (average particle size: 30 nm) to the reacting system (Solar-L/chlorine/RhB) was evaluated at pH 11 and ambient temperature (25 °C). The resulting Solar-L/TiO<sub>2</sub>/chlorine system is a combination of several single and binary systems, including Solar-L/TiO<sub>2</sub>, Solar-L/chlorine, TiO<sub>2</sub>/chlorine, and TiO<sub>2</sub> alone. Therefore, in order to demonstrate the net effect of chlorine on the photolytic process (Solar-L/TiO<sub>2</sub>), a comparison of the different systems in terms of RhB removal is necessary, as shown in Figure 6. Based on the results presented in Figure 6, it can be concluded that neither TiO<sub>2</sub> alone nor TiO<sub>2</sub>/chlorine can effectively degrade RhB, indicating that RhB adsorption on TiO<sub>2</sub> is insignificant. This can be attributed to the repulsive electrostatic forces between RhB molecules and the TiO<sub>2</sub> surface at a basic pH of 11. The point of zero charge (pzc) of the TiO<sub>2</sub> used in this study (Degussa P25) is at pH 6.8 [36], which means that the TiO<sub>2</sub> surface is positively charged in acidic media (pH < pzc) and negatively charged in alkaline conditions (pH > pzc). RhB exists in two forms, cationic (RhB<sup>+</sup>) and zwitterionic (RhB<sup>±</sup>), as shown in Figure 7. At pH values higher than the pKa of RhB, i.e., 3.70 [18], the zwitterionic form dominates, especially at a strongly basic pH (pH 11). Therefore, both TiO<sub>2</sub> and RhB were predominantly negatively charged, which can explain the repulsive force between them.



**Figure 6.** Comparison of different photolytic and photocatalytic processes on the degradation of RhB ( $C_0 = 10 \mu\text{M}$ , pH 11, and temp. 25–55 °C).

On the other hand, similar to the first results, photolysis with 100 mg/L TiO<sub>2</sub> has no significant effect on the degradation of RhB. This is probably due to the fact that the dye molecules are far away from the catalyst surface (repulsive forces), where oxidizing radicals are generated from the excitation of the catalyst surface. It was confirmed in [34] that solar light can effectively generate photocatalytic activity on the TiO<sub>2</sub> surface. However, the effectiveness of this activity depends on various parameters, such as the pH of the solution (a major influencing factor), the initial dye concentration, the amount of catalyst used, etc.



In the case of 100 mg/L TiO<sub>2</sub>, the absence of RhB degradation in the solar photocatalytic process can be attributed to the fact that RhB molecules are positioned at a certain distance from the catalyst surface (due to repulsive forces), where radicals are formed following the formation of electrons (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) and holes (h<sup>+</sup>) during the photo-excitation (λ < 400 nm) of the TiO<sub>2</sub> semiconductor (Reactions 33–42).

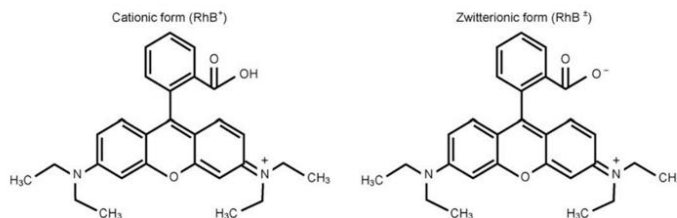
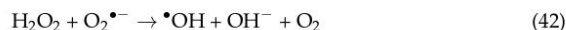
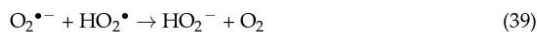


Figure 7. Rhodamine B forms in water [18].

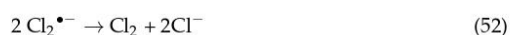
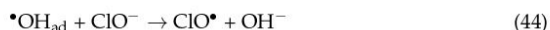


Note that, in the above reaction scheme, Equations (34) and (35) were proposed as the main pathway for photogeneration of  $\bullet\text{OH}$  radicals on the TiO<sub>2</sub> surface [37].

Alternatively, as previously demonstrated (Figure 1a), solar light irradiation alone is insignificant for the removal of RhB. However, when coupled with hypochlorite, it becomes effective (Figure 1c); the dye was removed in 30 min with a pseudo-first-order reaction rate of 0.174 min<sup>-1</sup>. The reason for this trend is well explained in Sections 2.1 and 2.2. The addition of TiO<sub>2</sub> to the solar L/C system increased the RhB degradation rate, with the ratio of the initial degradation rate ( $r_0$ , in μM/min) with and without TiO<sub>2</sub> being 2.0/1.35 ≈ 1.48. The degradation rate constant (k) in the presence of TiO<sub>2</sub> is 0.23 min<sup>-1</sup> compared to 0.174 min<sup>-1</sup> without TiO<sub>2</sub>. The ratio of k is 0.23/0.174 ≈ 1.321. This means that the addition of TiO<sub>2</sub> improved the initial dye removal rate ( $r_0$ ) by 48% and the degradation rate constant (k) by 32%.

The beneficial effect of the solar-L/ClO<sup>-</sup>/TiO<sub>2</sub> ternary system could be attributed to the involvement of hypochlorite in the photochemical reactions taking place at the catalyst surface (Reactions 33–42). In fact, ClO<sup>•</sup> can reach the catalyst surface even in the presence of repulsive forces between the catalyst surface (negative at pH 11) and hypochlorite anions due to the too-high dosage of aqueous ClO<sup>•</sup> (1000 μM). At the catalyst surface, ClO<sup>•</sup> can react with e<sup>-</sup> and  $\bullet\text{OH}$  according to Reactions 43–44. A number of other subsequent reactions may result, leading to the formation of other reactive species such as Cl<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, as well as chlorinated products such as Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Reactions 43–53). It should be noted that these chlorine species, especially Cl<sup>•</sup>, ClO<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub>, and Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, can generate many secondary reactions at the TiO<sub>2</sub> surface, but what we are interested in is the reactivity of

these reactive species with our substrate (RhB) under the operating conditions of a strongly basic medium (pH 11).



The ultrafast recombination of electron/hole pairs ( $h^+_{\text{VB}} + e^-_{\text{CB}} \rightarrow h\nu$ , 1 ps [38]) is a major drawback in the application of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis in water treatment. This is because the recombination process limits the availability of radicals that can react with RhB molecules. However, hypochlorite (ClO<sup>-</sup>) can be used as an efficient electron acceptor to prevent the e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> recombination, as shown in Equation (43), and increase the concentration of radicals in the bulk solution. Similar effects have been observed with other oxidants, such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and persulfate [39–44]. In addition, Reaction 44 can replace inactive •OH<sub>ad</sub> with ClO<sup>•</sup>, which is likely to diffuse widely in the bulk solution to react with RhB molecules and enhance their degradation. In fact, reactive chlorine species have longer lifetimes than •OH (i.e., 5 μs for Cl<sup>•</sup> [45] and fractions of milliseconds for Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> [45] versus ~1 ns for •OH), making them more efficient at degrading contaminants [46]. In addition, chloride ions, the main product of hypochlorite photolysis in bulk solution [14], can act as h<sup>+</sup> scavengers (reaction 45), preventing e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> recombination and generating an excess of chlorine radicals in the reaction medium. Overall, hypochlorite can greatly enhance the reactivity of the photocatalyst even in the presence of repulsive forces caused by the high basification of the medium.

At the end of this section, it is important to emphasize that the effect of TiO<sub>2</sub> was evaluated for varying initial RhB concentrations (5–25 μM with 100 mg/L TiO<sub>2</sub>) and TiO<sub>2</sub> loadings (up to 500 mg/L with 10 μM RhB). In all cases, the trends reported and discussed earlier (and in Figure 6) were observed. The TiO<sub>2</sub>-induced enhancement of RhB degradation in Solar-L/chlorine at pH 11 was consistently between 30 and 35%, with no significant effect of Solar-L/TiO<sub>2</sub> on the degradation process. This suggests that the effect of electrostatic repulsive forces between the catalyst surface (negative) and the zwitterionic form of RhB was maintained even with varying TiO<sub>2</sub> loading or initial RhB concentration. Therefore, the only enhancement mechanism is the involvement of hypochlorite in the photocatalytic reactivity at the photocatalyst surface, as discussed above.

### 3. Experimental

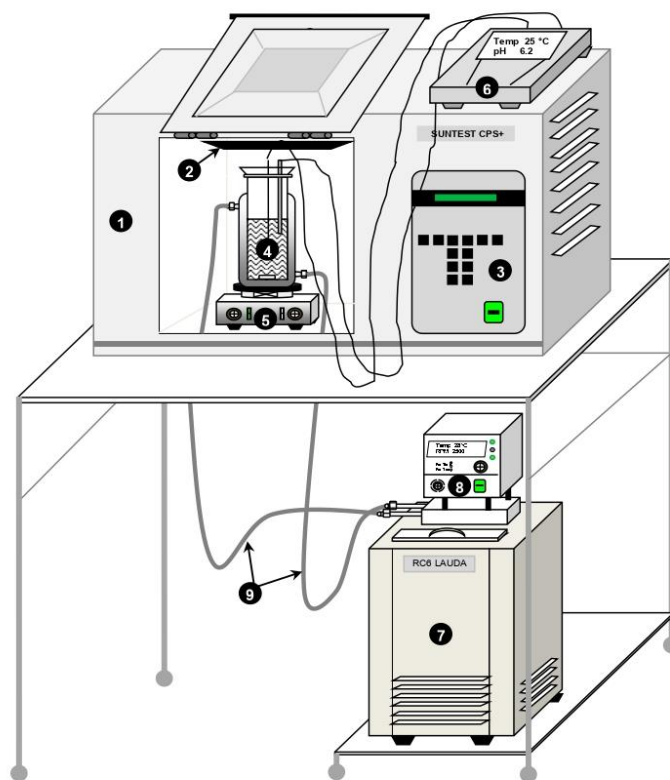
#### 3.1. Reagent

Rhodamine B (abbreviation, RhB; C.I. number, 45170; and molecular formula, C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, MW: 479.01 g mol<sup>-1</sup>) was procured from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) Sodium hypochlorite (NaOCl) solution (available chlorine ~16%) was supplied by Henkel (Dély Ibrahim, Algeria). P-25 TiO<sub>2</sub> nonporous powder (80% anatase and 20% rutile, average particle size of 30 nm, and specific surface area of 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) was supplied by Degussa Corporation (Düsseldorf, Germany) and used as received. All other reagents (tert-butanol,

Benzoic acid, ascorbic acid, NaOH, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were commercial products of the purest grade available (Sigma-Aldrich).

### 3.2. Setup

The experimental setup, as shown in Figure 8, consisted of a water-jacketed Pyrex glass reactor (250 mL) located in a chamber of a commercial Suntest simulator (Suntest CPS+, Atlas, Mount Prospect, IL, USA). This simulator was equipped with an Xe arc lamp with an emission range limited to wavelengths between 280 and 800 nm, and an irradiance of 500 W was maintained. The lamp had a spectral distribution of approximately 0.5% of the emitted photons at wavelengths shorter than 300 nm and about 7% between 300 and 400 nm. The emission spectrum between 400 and 800 nm followed the solar spectrum. The distance between the solution surface and the light source was fixed. The experiments were carried out in the temperature range of 25–55 °C, with the temperature monitored by a thermocouple immersed in the reaction medium and maintained at the desired value by circulating water from a thermostatic bath (RC6 Lauda, Abcoude, The Netherlands) through a jacket surrounding the cell. The pH of the solution was monitored during the reaction, using a pH meter (Jenway 3505- Keison Products, Chelmsford, UK).



**Figure 8.** Experimental setup scheme. (1) Solar simulator ‘Suntest CPS+’, (2) irradiation lamp, (3) command panel, (4) water-jacketed glass reactor, (5) magnetic stirring plate, (6) pH-meter, (7) thermostatic bath (8) heat/flow rate controller, and (9) connection piping.

### 3.3. Procedures

Deionized water was used to prepare all solutions. Batch degradation experiments were performed under different conditions, using a constant solution volume of 200 mL. Stock solutions of RhB (10 mM) and chlorine (10 mM) were prepared and stored in the dark at 4 °C. The desired operating concentrations were obtained by making appropriate dilutions from these stocks. In all photocatalytic runs, TiO<sub>2</sub> was added to the RhB solution, and the suspension was allowed to stand in the dark with stirring for 15 min to ensure the adsorption/desorption equilibrium of the pollutant. After this period, known amounts of chlorine were added to the reactor, and the Suntest lamp (Suntest CPS+, Atlas, Mount Prospect, IL, USA) was turned on to mark the start time of the reaction. The suspension was continuously stirred at moderate speed (~300 rpm), using a magnetic stirrer. Aliquots (3 mL) were removed from the photoreactor at different time intervals, filtered through 0.45 µm Millipore filters (non-adsorber of RhB), and analyzed using a UV-Vis spectrophotometer (Jasco V-730, Tokyo, Japan) equipped with 1 cm light-path quartz cuvettes. The concentration of RhB was measured at 550 nm, which is its maximum absorption wavelength in the visible band. The pH of the solution was adjusted to pH 11, using sodium hydroxide. All experiments were repeated three times to ensure the reproducibility of the experimental results, and the data were averaged (error bars represent the 95% confidence interval).

### 4. Conclusions

The obtained results highlight the effectiveness of the Solar-L/chlorine process in degrading Rhodamine B, emphasizing the cost-saving advantages of utilizing solar light instead of artificial UV lamps. While solar light or chlorination alone did not exhibit a noticeable impact on RHB removal, the combined Solar-L/chlorine process demonstrated remarkable efficiency, achieving complete degradation within just 30 min of using 1000 µM ClO<sup>-</sup>. The process also demonstrated an effective reduction of the total organic carbon (TOC), with a 60% reduction observed after 120 min and 80% reduction after 240 min. Notably, higher temperatures (55 °C) resulted in an enhanced degradation performance. Furthermore, the inclusion of a TiO<sub>2</sub> nanocatalyst in the Solar-L/chlorine system significantly improved the efficiency of RhB degradation, showcasing an enhancement of over 30%.

To enhance the practical implementation of the Solar-L/chlorine process, it is crucial for future research to identify the by-products generated during degradation and assess their potential environmental impact. Furthermore, conducting a toxicity analysis of the final effluent is essential to ensure the safety of the treated water for discharge. Additionally, an economic cost evaluation of the process is necessary to evaluate its feasibility for large-scale industrial applications. These important findings serve as a foundation for further advancements and optimization of this promising technology in the field of water treatment, offering valuable insights for its future development and application.

**Author Contributions:** H.B., experimentation and data collection; S.B., experimentation and data collection; S.M., conceptualization, methodology, data analysis, writing—review and editing, and project supervision; A.D., writing—review and editing; O.H., writing—review and analysis. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research received no external funding.

**Data Availability Statement:** Not applicable.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

### References

1. Masoner, J.R.; Kolpin, D.W.; Furlong, E.T.; Cozzarelli, I.M.; Gray, J.L. 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.* **2016**, *35*, 906–918. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Richardson, S.D.; Ternes, T.A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 398–428. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

3. Fairbairn, D.J.; Arnold, W.A.; Barber, B.L.; Kaufenberg, E.F.; Koskinen, W.C.; Novak, P.J.; Rice, P.J.; Swackhamer, D.L. Contaminants of Emerging Concern: Mass Balance and Comparison of Wastewater Effluent and Upstream Sources in a Mixed-Use Watershed. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 36–45. [[CrossRef](#)]
4. Merouani, S.; Hamdaoui, O. Sonochemical treatment of textile wastewater. In *Water Pollution and Remediation: Photocatalysis*; Inamuddin, M.P., Asiri, A., Eds.; Springer-Nature: Basel, Switzerland, 2021. [[CrossRef](#)]
5. Praveen, S.; Jegan, J.; Pushpa, T.B.; Gokulan, R.; Bulgariu, L. Biochar for removal of dyes in contaminated water: An overview. *Biochar* **2022**, *4*, 10. [[CrossRef](#)]
6. Zhang, B.T.; Zhang, Y.; Teng, Y.; Fan, M. Sulfate radical and its application in decontamination technologies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *45*, 1756–1800. [[CrossRef](#)]
7. Stefan, M.I. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*; IWA Publishing: London, UK, 2017.
8. Bendjama, H.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M. Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black. *Mar. Pollut. Bull.* **2018**, *126*, 557–564. [[CrossRef](#)]
9. Djabballah, 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**, *439*, 114557. [[CrossRef](#)]
10. Sun, P.; Lee, W.-N.N.; Zhang, R.; Huang, C.-H.H. Degradation of DEET and caffeine under UV/Chlorine and simulated sunlight/Chlorine conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 13265–13273. [[CrossRef](#)]
11. De Laat, J.; Stefan, M. UV/Chlorine Process. In *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*; Stefan, M.I., Ed.; IWA Publishing: London, UK, 2017; pp. 383–428.
12. Yin, R.; Zhong, Z.; Ling, L.; Shang, C. The fate of dichloroacetonitrile in UV/ $\text{Cl}_2$  and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes: Implications on potable water reuse. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2018**, *4*, 1295–1302. [[CrossRef](#)]
13. 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.* **2016**, *2*, 565–579. [[CrossRef](#)]
14. 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.* **1972**, *68*, 958–969. [[CrossRef](#)]
15. 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.* **2019**, *653*, 833–838. [[CrossRef](#)]
16. Boczkaj, G.; Fernandes, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chem. Eng. J.* **2017**, *320*, 608–633. [[CrossRef](#)]
17. 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.* **2010**, *175*, 593–599. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Saoudi, F.; Chiha, M. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chem. Eng. J.* **2010**, *158*, 550–557. [[CrossRef](#)]
19. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Boutamine, Z.; Rezgui, Y.; Guemini, M. Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *28*, 382–392. [[CrossRef](#)]
20. Sivakumar, M.; Pandit, A.B. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: Optimization with power density. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 233–240. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Su, S.; Guo, W.; Leng, Y.; Yi, C.; Ma, Z. Heterogeneous activation of Oxone by  $\text{Co}_x\text{Fe}_3-x\text{O}_4$  nanocatalysts for degradation of rhodamine B. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244–245*, 736–742. [[CrossRef](#)]
22. AlHamed, F.H.; Rauf, M.A.; Ashraf, S.S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Desalination* **2009**, *239*, 159–166. [[CrossRef](#)]
23. Mishra, K.P.; Gogate, P.R. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *75*, 385–391. [[CrossRef](#)]
24. Rahman, Q.I.; Ahmad, M.; Misra, S.K.; Lohani, M. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. *Mater. Lett.* **2013**, *91*, 170–174. [[CrossRef](#)]
25. Chadi, N.E.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Ashokkumar, M.  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate ( $\text{IO}_4^-$ ): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2019**, *5*, 1113–1123. [[CrossRef](#)]
26. 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 ( $\text{Cl}_2\bullet^-$ )-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *227*, 115685. [[CrossRef](#)]
27. 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  $\text{Cl}_2\bullet^-$  radical in the degradation process and impacts of mineral and organic competitors. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2020**, *16*, 1–12. [[CrossRef](#)]
28. Ferkous, H.; Hamdaoui, O.; Merouani, S. Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *26*, 40–47. [[CrossRef](#)]
29. Boutamine, Z.; Hamdaoui, O.; Merouani, S. Sonochemical and photosonochemical degradation of endocrine disruptor 2-phenoxyethanol in aqueous media. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *206*, 356–364. [[CrossRef](#)]

30. 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.* **2019**, *368*, 268–275. [[CrossRef](#)]
31. Belghit, A.A.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Alghyamah, 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.* **2020**, *736*, 139623. [[CrossRef](#)]
32. Ghodbane, H.; Hamdaoui, O.; Merouani, S. Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> process: Effect of salts and environmental matrix. *Desalin. Water Treat.* **2017**, *74*, 395–401. [[CrossRef](#)]
33. Jiang, Y.; Petrier, C.; Waite, T.D. Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 415–422. [[CrossRef](#)]
34. Bekkouch, S.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *345*, 80–91. [[CrossRef](#)]
35. Bendjama, H.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M. Acetone photoactivated process: Application to the degradation of refractory organic pollutants in very saline waters. *Water Environ. J.* **2020**, *34*, 87–94. [[CrossRef](#)]
36. Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *49*, 1–14. [[CrossRef](#)]
37. Matthews, R.W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* **1984**, *80*, 457. [[CrossRef](#)]
38. Friedmann, D.; Mendive, C.; Bahnemann, D. TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99*, 398–406. [[CrossRef](#)]
39. Qourzal, S.; Barka, N.; Tamimi, M.; Assabbane, A.; Ait-Ichou, Y. Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *334*, 386–393. [[CrossRef](#)]
40. Yu, C.-H.; Wu, C.-H.; Ho, T.-H.; Hong, P.A. Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study. *Eng. C* **2010**, *158*, 578–583. [[CrossRef](#)]
41. Wu, M.-C.; Wu, C.-H. Decolorization of C.I. reactive red; UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2011**, *104*, 281–290. [[CrossRef](#)]
42. Ravichandran, L.; Selvam, K.; Swaminathan, M. Effect of oxidants and metal ions on photodefluoridation of pentafluorobenzoic acid with ZnO. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *56*, 192–198. [[CrossRef](#)]
43. Selvam, K.; Muruganandham, M.; Muthuvel, I.; Swaminathan, M. The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chem. Eng. J.* **2007**, *128*, 51–57. [[CrossRef](#)]
44. Syoufian, A.; Nakashima, K. Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: Study of reaction enhancement by various electron scavengers. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 507–512. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Alegre, M.L.; Geronees, M.; Rosso, J.A.; Bertolotti, S.G.; Braun, A.M.; Marrtore, D.O.; Gonzalez, M.C. Kinetic Study of the Reactions of Chlorine Atoms and Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> Radical Anions in Aqueous Solutions. 1. Reaction with Benzene. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3117–3125. [[CrossRef](#)]
46. Hamdaoui, O.; Merouani, S.; Idir, M.A.; Benmahmoud, H.C.; Dehane, A.; Alghyamah, A. Ultrasound/chlorine sono-hybrid-advanced oxidation process: Impact of dissolved organic matter and mineral constituents. *Ultrason. Sonochem.* **2022**, *83*, 105918. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

**Disclaimer/Publisher's Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



Nom et Prénom : Hana BOUCHOUCHA

Titre : OXYDATION DE DEUX COLORANTS PHARMACEUTIQUES PAR PHOTOLYSE ET PHOTOCATALYSE DANS UN REACTEUR SOLAIRE EN ABSENCE ET EN PRESENCE DES CATALYSEURS ET DES ADDITIFS Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat troisième cycle en Génie des Procédés, en Génie Pharmaceutique

### Résumé

Dans le cadre de cette étude, nous avons investigué deux systèmes innovants, Solaire-L/chlore/TiO<sub>2</sub> et Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/Fe<sup>2+</sup>, dans le but de traiter deux colorants synthétiques, à savoir le Rhodamine B (RhB) et le Carmoisine Supra (CS). Le système Solaire-L/chlore a montré le processus de dégradation de la Rhodamine B (RhB) dans un environnement fortement basique (11) en utilisant le Solaire-L et le chlore. Il est apparu que ni la lumière solaire seule ni la chloration n'entraînaient de dégradation. En revanche, le processus Solaire-L/chlore s'est avéré efficace, permettant une élimination complète en seulement 30 minutes avec l'utilisation de 10<sup>3</sup> μM de ClO<sup>-</sup>. De plus, ce processus a entraîné une réduction significative de la COT, soit 60 % après 120 minutes et 80 % après 240 minutes. Ces résultats suggèrent que les espèces <sup>•</sup>OH/O<sup>-</sup> et les espèces réactives de chlore (ERC) ont participé au processus de dégradation. Les performances du processus se sont améliorées avec la diminution de la concentration initiale du colorant et l'augmentation de la température. L'ajout d'un photocatalyseur TiO<sub>2</sub> au système Solaire-L/chlore a amélioré l'efficacité de dégradation de la RhB de plus de 30 %. Il a été constaté que ni l'adsorption (sur TiO<sub>2</sub>) ni la photolyse Solaire-L/TiO<sub>2</sub> n'ont contribué à l'élimination du colorant par le système Solaire-L/TiO<sub>2</sub>. Au contraire, l'amélioration associée au système Solaire-L/chlore/TiO<sub>2</sub> a été liée à la participation de l'hypochlorite aux réactions photocatalytiques à la surface du catalyseur. Une discussion approfondie de l'effet du TiO<sub>2</sub> a été menée en fonction des propriétés physico-chimiques de la RhB et du catalyseur TiO<sub>2</sub> par rapport au pH de la solution. Le deuxième Système Solaire-L/TiO<sub>2</sub>/KPS/ Fe<sup>2+</sup> a exploré la dégradation du colorant Carmoisine Supra (CS) en utilisant un système combinant quatre procédés : Solaire-L, TiO<sub>2</sub>, KPS et Fe<sup>2+</sup>. Les principaux résultats indiquent que l'absence d'irradiation UV-visible entraîne une dégradation quasi-nulle pour les procédés KPS seul, TiO<sub>2</sub> seul et Fe<sup>2+</sup> seul, alors qu'une amélioration significative est observée lorsqu'ils sont combinés avec le procédé Solaire-L. La vitesse initiale de dégradation de CS augmente avec l'augmentation de la quantité de TiO<sub>2</sub>, la quantité optimale est de 1 g/L, et elle est proportionnelle à la concentration initiale en CS. Le pH 4 est favorable à la dégradation de CS, tandis que l'ajout d'ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> à une concentration optimale de 0,65 g/L accélère le processus. La présence d'ions Fe<sup>2+</sup> active la décomposition de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> en SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en HO<sup>•</sup> et OH<sup>-</sup>, favorisant ainsi l'oxydation de CS. De plus, la présence de piègeurs de radicaux, tels que le Phénol et le Propanol-2, confirme leur rôle dans la dégradation de CS. Il est également noté que la dégradation de CS est moins efficace dans des milieux d'eau minérale et d'eau de mer par rapport à l'eau distillée.

Mots clés : Solaire-L ; Chlore ; TiO<sub>2</sub> ; Rhodamine B ; KPS ; Fe<sup>2+</sup> ; Carmoisine Supra CS.

Directeur de thèse Salim BEKKOUCHE-Université Constantine 3

Année Universitaire : 2023-2024