



Université de Constantine 3 Salah Bounider
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de pharmaceutique

**SIMULATION DYNAMIQUE D'UN SYSTEME D'OXYDATION
AVANCE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX**

THESE

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

Par
Hayet AMICHI

Année Universitaire
2024-2025



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

N° de série :

N° d'ordre :

***SIMULATION DYNAMIQUE D'UN SYSTEME D'OXYDATION
AVANCE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX***

THESE

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

Par

Hayet AMICHI

Devant le Jury Composé de :

Mohamed Habib BELMAHI	Président	MCA	Université Constantine 3
Slimane MEROUANI	Directeur	Professeur	Université Constantine3
Mustapha CHIKHI	Examineur	Professeur	Université Constantine 3
Chawki DJELLOUL	Examineur	Professeur	USTHB - Alger
Abdenmour ZERTAL	Examineur	Professeur	Université Constantine 1
Hamza FERKOUS	Examineur	MCA	Université de Annaba
Wahiba LOUAER	Invitée	Professeur	Université Constantine 3
Abdesselam MENIAI	Invité	Professeur	Université Constantine 3
Mohamed BOUHELASSA	Invité	Professeur	Université Constantine 3

Année Universitaire

2024-2025

REMERCIEMENTS

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه

Je souhaite tout particulièrement exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Monsieur MEROUANI Slimane Professeur à la faculté Génie des Procédés à l'université Constantine 3, pour son soutien inestimable, ses encouragements constants et ses conseils avisés tout au long de ce projet. Sa passion pour la recherche et son engagement envers mes progrès ont été des sources d'inspiration qui m'ont permis d'atteindre mes objectifs. Quoi que je dise, je ne saurais lui exprimer mon extrême reconnaissance.

Un grand merci au doyen de la Faculté Monsieur BELMAHI Mohamed Habib maitre de conférence A à la faculté Génie des Procédés, université Constantine 3 qui m'a poussée à aller de l'avant, et dont le soutien m'a été inestimable ; je suis également honoré qu'il ait accepté de présider ce jury.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres de jury, Monsieur CHIKHI Mustapha Professeur à la faculté Génie des Procédés université Constantine 3, Monsieur ZERTAL Abdennour Professeur à la faculté des Sciences Fondamentale, université Constantine 1, Monsieur FERKOUS Hamza Maitre de conférence A à l'université Badji Mokhtar-Annaba et Monsieur DJELLOUL Chawki Professeur à l'université Bab Ezzouar-Alger, pour leur temps et leurs précieux conseils qui enrichiront ce travail.

Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont à mon amie et sœur Madame LOUAER Wahida Professeur à la faculté Génie des Procédés, Université Constantine 3, pour sa présence constante et son appui ininterrompu et précieux toutes ces années et pour m'avoir comblé de joie par sa présence comme invitée d'honneur.

Mes remerciements vont également à mes invités Monsieur MENIAI Hacene Abdesselem et Monsieur BOUHELASSA Mohamed Professeurs à la faculté Génie des Procédés, Université Constantine 3 de m'avoir honorée par leur présence.

Je tiens à remercier mes amies et collègues Madame BOUNEB Nardjess maitre assistante à la faculté Génie des Procédés, université Constantine 3 et Madame LOUAER Ilhem maitre assistante à l'université Constantine 1 de m'avoir encouragé et d'avoir été là quand j'avais besoin d'elles.

Merci à tous mes collègues enseignants et administrateurs qui n'ont cessé de m'encourager.

Simplement merci à tous.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mes parents qui ont tant souhaité voir ce jour-là arrivé, qu'Allah en fasse une aumône continue pour eux.

A mes chères sœurs Rachida, Souad et Wahiba « Madame LOUAER » pour leur soutien incessant physique et moral.

A mes chers frères Abdelaziz qui ne se lasse pas de me demander « c'est pour quand la soutenance de cette thèse ? » et Abdelmalek qui en plus de son soutien m'a apporté une aide précieuse lors de la finition de ce mémoire.

A mon mari et bien sûr à mes bien aimés et chers enfants : Hajer, Aymen et Sohaib qui ont compris les défis auxquels je fais face, et que chacun à sa façon m'aide et m'encourage à mener à bien ma thèse.

A mes nièces et neveux, particulièrement Hamza que j'aime et j'estime beaucoup.

Enfin c'est avec honneur que je dédie ce travail à Monsieur MEROUANI Slimane que je considère mon fils pour toute aide qui n'a pas hésité à me l'offrir.

A vous tous qu'Allah vous récompense par le meilleur des récompenses.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX.....	IV
LISTE DES ABREVIATIONS.....	V
RESUME	VI
ABSTRACT.....	VII
ملخص	VIII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
PARTIE A - POLLUTION DE L'EAU.....	5
1.A.1. INTRODUCTION	5
1.A.2. POLLUTION DE L'EAU	6
1.A.2.1 <i>Classification selon l'origine du polluant</i>	6
1.A.2.2. <i>Classification selon la nature du polluant</i>	6
PARTIE B - COLORANTS.....	8
1.B.1. INTRODUCTION	8
1.B.2 HISTORIQUE DES COLORANTS	8
1.B.3. DEFINITION ET STRUCTURE.....	9
1.B.4. CLASSIFICATION DES COLORANTS.....	9
1.B.4.2. CLASSIFICATION SELON LA METHODE D'APPLICATION.....	10
1.B.5. IMPACT DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT	13
1.B.6. ACTIONS CURATIVES	14
PARTIE C - PROCEDES D'OXYDATION AVANCES.....	15
1.C.1 INTRODUCTION.....	15
1.C.2. PROCEDES D'OXYDATION AVANCES	16
1.C.3. HISTORIQUE.....	16
1.C.4 RADICAUX HYDROXYLES.....	18
1.C.4.1. <i>Description et caractéristiques</i>	18
1.C.4.2. <i>Réactivité du radical hydroxyle</i>	19
1.C.4.3. <i>Mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle</i>	20
1.C.5. PROCEDES D'OXYDATION AVANCES GENERANT LE RADICAL HYDROXYLE	22
1.C.6. ÉTAPES DU PROCEDE D'OXYDATION AVANCE	23
1.C.7. PROCEDE D'OXYDATION AVANCE BASE SUR LA PHOTOLYSE DU CHLORE	26
1.D. CONCLUSION	33
CHAPITRE II - OUTILS DE SIMULATION ET DONNEES.....	35
DE VALIDATION	35
2.1 INTRODUCTION.....	35
2.2 RHODAMINE B	35
2.3. PRESENTATION DES ÉQUIPEMENTS ET REACTIFS	36
2.3.a. <i>Reactifs</i>	37
2.3.b. <i>Configuration</i>	37
2.3.c. <i>Procédure</i>	38
2.4. MODELE CINETIQUE ET APPROCHE COMPUTATIONNELLE	39
2.4.1. <i>Chemins de décomposition photolytique du ClO⁻</i>	39
2.4.3 <i>Contribution des espèces réactives</i>	52
2.4.4. <i>Contribution des réactions de photolyse de l'hypochlorite</i>	52
2.4.5. <i>Données de simulation</i>	53

2.4.5.1. Cinétique de Dégradation de la rhodamine B par photolyse et par chloration séparées	53
2.4.5.3. Effet de la concentration initiale de ClO ⁻ sur la dégradation de RhB.....	55
2.4.5.4. Effet de la concentration initiale de la Rhodamine sur la dégradation de RhB	56
2.4.5.5. Impact de la température du milieu sur la dégradation de Rhodamine B	57
2.4.6. Conclusion	58
CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION.....	59
3.1 INTRODUCTION.....	59
3.2. CINETIQUES DE DEGRADATION DE LA RHB PAR L'UV/CHLORE.....	59
3.2.1. Validation du modèle	59
3.2.2. Détermination des constantes de vitesse inconnues	66
3.3. ÉTUDE DE LA REACTIVITE DES ESPECES PARTICIPANT A LA DEGRADATION DE LA RHODAMINE	69
3.3.1. Cas de la dégradation de la rhodamine par UVsolaire-simulé/NaClO.	69
3.3.2. Contribution des espèces réactives à la dépollution de l'eau.....	72
3.3.3. Cas des systèmes UVsolair-simulé/NaClO/TBA et UVsolair-simulé/NaClO/BA.....	73
3.4. EFFET DU DOSAGE INITIAL D'HYPPOCHLORITE	81
3.4.1. Cinétique de dégradation de RhB.....	81
3.4.2. Évolutions des concentrations des espèces réactives oxygénées et chlorées (ERO, ERC)	84
3.4.3. Contribution des Produits et des Espèces Réactives.....	87
3.5.1 Cinétique de dégradation de RhB.....	91
3.5.2. Évolutions des concentrations des espèces réactives oxygénées et chlorées (ERO, ERC)	95
3.5.3. Contribution des Produits et des Espèces Réactives.....	97
3.6. ANALYSE DE L'IMPACT DE LA TEMPERATURE DE LA SOLUTION	100
3.6.1 Cinétique de dégradation de RhB.....	100
3.6.2. Évolutions des concentrations des espèces réactives oxygénées et chlorées (ERO, ERC)	103
3.6.3. Contribution des Produits et des Espèces Réactives.....	105
CONCLUSION	107
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	109
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	109
PERSPECTIVES DE RECHERCHE	112
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114
ANNEXE	127

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO	15
Figure 1.2. Influence du pH sur la répartition des radicaux pour une concentration totale en ions Cl ⁻ égale à 0,1 M	19
Figure 1.3. Procédés d'oxydation avancée générateur du radical hydroxyle ([•] OH).	23
Figure 1.4. Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone	25
Figure 1.5. Photo-excitation d'un semi-conducteur	25
Figure 1.6. Nombre de publications sur les processus d'oxydation avancée (AOP) utilisant l'UV et le chlore chaque année	27
Figure 1.7. Mécanismes de dégradation photocatalytique	30
Figure 1.8. Spéciation du chlore dans une solution de 0,5 mM de chlore total en fonction du pH. Ce diagramme a été établi sur la base des équations d'équilibre.: Cl ₂ + H ₂ O ⇌ HOCl + H ⁺ + Cl ⁻ et HOCl ⇌ OCl ⁻ + H ⁺ utilisant K _{a1} = 3.94×10 ⁻⁴ M ² et K _{a2} = 2.9×10 ⁻⁸ M at 25 °C, respectivement.....	31
Figure 1.9. Spectre UV de HOCl et ClO ⁻ dans l'eau	31
Figure 2.1 Structure chimique de la Rhodamine B (RhB).	36
Figure 2.2. Schéma de l'installation expérimentale au laboratoire LIPE.....	38
Figure 2.3. Chemin de décomposition de l'ion hypochlorite selon le modèle développé..	49
Figure 2.4. Profils expérimentaux de concentration de la dégradation de RhB par les rayons solaires seul et par chloration seule. (C ₀ = 10μM, [NaClO] = 1000μM, pH 11, Température = 25°C).....	53
Figure 2.5. Profils expérimentaux de concentration de la photo dégradation de RhB par le Chlore : en l'absence et en présence de TBA et de BA. (C ₀ = 10μM, [NaClO] = 1000μM, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, BA = 10 mM).....	54
Figure 2.6. Profils expérimentaux de concentration de la photodégradation de RhB par le Chlore pour différents dosages de ClO ⁻ . (C ₀ = 10μM, [NaClO] = (300-1000)μM, pH 11, Température = 25°C).....	55
Figure 2.7. Effet de la concentration initiale de la rhodamine B sur sa dégradation. (C ₀ = (10-25)μM, [NaClO] = 1000 μM, pH 11, Température = 25°C).	56
Figure 2.8. Effet de la température du milieu sur la dégradation. (C ₀ = 10 μM, [NaClO] = 1000 μM, pH 11, Température = (25-55)°C).	57
Figure 3.1. Profil de concentration de la photo dégradation de RhB par le Chlore, profil expérimental et profil modélisé. (C ₀ = 10μM, [NaClO] ₀ = 1000μM, pH 11, Température = 25°C).....	60
Figure 3.2. Profils de concentration de la photo dégradation de RhB par le Chlore, (a) en présence de TBA, (b) en présence de AB, (c) en absence et en présence de TBA et de AB. C ₀ = 10μM, [NaClO] = 1000μM, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, BA = 10 mM), k _{141#2} = 2×10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹	61
Figure 3.3. Profile de concentration de RhB en présence de AB pour différentes valeurs de la constante cinétique de la réaction de RhB avec AB. (C ₀ = 10μM, [NaClO] = 1000μM,	

pH = 11, Température = 25°C, BA = 10 mM). $k_{141\#1} = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{141\#3} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	62
Figure 3.4. Absorptivité molaire de H ₂ O ₂ , HO ₂ ⁻ et de O ₃ en fonction de la longueur d'onde	67
Figure 3.5. Évolution de la concentration des différentes espèces durant la dégradation de la Rhodamine B par photolyse solaire de l'hypochlorite de sodium, C ₀ = 10µM, [NaClO] = 1000µM, pH 11, Température = 25°C,	70
Figure 3.6. Évolution de la concentration des différentes espèces lors de la photolyse solaire de l'hypochlorite pour la dégradation de la Rhodamine B en présence de TBA, dans les mêmes conditions que la Figure 3.2: C ₀ = 10µM, [NaClO] = 1000µM, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	74
Figure 3.7. Évolution de la concentration des différentes espèces lors de la photolyse solaire de l'hypochlorite pour la dégradation de la Rhodamine B en présence de BA, C ₀ = 10µM, [NaClO] = 1000µM, pH 11, Température = 25°C, BA = 10 mM, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	75
Figure 3.8. Évolution de la concentration de ClO ⁻ et Cl ₂ OH ⁻ lors de la photolyse solaire de l'hypochlorite pour la dégradation de la Rhodamine B en absence et en présence de TBA et AB, C ₀ = 10µM, [NaClO] = 1000µM, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM AB = 10 mM, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	78
Figure 3.9. Pourcentage de désactivation des espèces clés dans le système de réactions en raison de l'implication de TBA et BA. C ₀ = 10µM, [NaClO] = 1000µM, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, BA = 10 mM), $k_{141} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	79
Figure 3.10. Profils de concentration des produits de radicaux libres avec RhB (P) C ₀ = 10µM, [NaClO] = 1000µM, pH = 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, BA = 10 mM), $k_{141} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	80
Figure 3.11. Impact de la concentration initiale d'hypochlorite sur :	82
(a) Profil expérimentaux et prédits par modélisation de concentration de dégradation du RhB	
Figure 3.12. Impact de la dose initiale d'hypochlorite sur les concentrations des espèces réactives de l'oxygène et du chlore (ERO et ERC), (C ₀ = 10µM, [NaClO] = (300-1000) µM, pH = 11, Température = 25°C).....	85
Figure 3.13. Variation de la concentration des radical libres en fonction de la dose de ClO ⁻ . (C ₀ = 10µM, [NaClO] = (300-1000) µM, pH 11, Température = 25°C).	88
Figure 3.14. Impact de la concentration initiale d'hypochlorite sur les principaux produits résultant de la réaction des espèces réactives (ERO/ERC) avec la RhB, (C ₀ = 10µM, [NaClO] = (300-1000) µM, pH 11, Température = 25°C).....	90
Figure 3.15. Impact de la concentration initiale de RhB sur la cinétique d'élimination de la rhodamine : résultats expérimentaux et prédits par modélisation. (C ₀ = (10-25) µM, [NaClO] ₀ = 1000 µM, pH 11, Température = 25°C).....	91
Figure 3.16. Déplétion de ClO ⁻ et taux de formation subséquent de Cl ₂ OH ⁻ prédits par modélisation. (C ₀ = (10-25) µM, [NaClO] ₀ = 1000 µM, pH = 11, Température = 25°C)..	93

Figure 3.17. Effet de la concentration initiale de la rhodamine B sur les constantes de vitesse de photolyse de l'ion ClO^-	94
Figure 3.18. Impact de la concentration initiale de RhB sur les profils des espèces réactives de l'oxygène (ERO) et du chlore (ERC), ($C_0 = (10-25)\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ\text{C}$).	96
Figure 3.19. Impact de la concentration de RhB sur les profils des espèces réactives de l'oxygène (ERO) et du chlore (ERC), ($C_0 = (10-25)\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ\text{C}$).	98
Figure 3.20 Impact de la température de la solution sur la cinétique d'élimination de la rhodamine B : résultats expérimentaux et prédits par modélisation. ($C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ\text{C}$).	101
Figure 3.21. Déplétion de ClO^- et taux de formation subséquent de Cl_2OH^- prédits par modélisation. ($C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ\text{C}$).	102
Figure 3.22. Variations des constantes de vitesse de photolyse de l'ion ClO^- (k_1 , k_2 , k_{globale}) et du ratio en fonction de la température de la solution. ($C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ\text{C}$).	103
Figure 3.23. Impact de la température du liquide sur les profils des espèces réactives de l'oxygène (ERO) et du chlore (ERC), ($C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ\text{C}$).	104
Figure 3.24. Impact de la température du liquide sur les principaux produits résultant de la réaction des espèces réactives (ROS/RCS) avec la RhB, ($C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ\text{C}$).	106

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	10
Tableau 1.2 Classification d'utilisation des colorants	11
Tableau 1.3. Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	18
Tableau 1.4. Constantes cinétiques des réactions du radical $\cdot\text{OH}$ avec des composés organiques en milieu aqueux	20
Tableau 1.5. Mécanismes de réaction de photolyse de HClO/ClO^- et rendement quantique	32
Tableau 1.6. Principales réactions de la photo décomposition de HOCl/ClO^-	33
Tableau 2.1. Équations du Modèle pour la Dégradation de la RhB dans une Solution Basique d'Hypochlorite Photoactivée par le Soleil (pH 11). Abréviations : TBA : Alcool Tert-butyle, BA : Acide Benzoïque, Prod_1 à Prod_11 : Espèces Non Spécifiées (provenant des sources).	43
Tableau 2.2. Résultats expérimentaux de la photo dégradation de RhB en présence et en absence de TBA et BA, ($C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}] = 1000\mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C , TBA = 100 mM, BA = 10 mM)	55
Tableau 2.3. Résultats expérimentaux de la photodégradation de RhB pour diverse doses initiales de ClO^- , ($C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}] = (300-1000)\mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C).	56
Tableau 2.4. Résultats expérimentaux de la photodégradation de RhB en fonction de la concentration initiale du polluant, ($C_0 = (10-25)\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}] = 1000\mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C).....	57
Tableau 2.5. Résultats expérimentaux de la photodégradation de RhB en fonction de la température de la solution, ($C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}] = 1000\mu\text{M}$, pH 11, Température = ($25-55$) $^\circ\text{C}$).	58
Tableau 3.1. Constantes de vitesse de dégradation du polluant en absence et en présence du tert-butanol (TBA) et de l'acide benzoïque (AB).....	63
Tableau 3.2. Constantes de vitesse des réactions des radicaux oxygénés et chlorés avec l'acide benzoïque (BA).....	64
Tableau 3.3. Constantes de vitesse des réactions des radicaux oxygénés et chlorés avec l'alcool tertiaire butylique (TBA).....	65
Tableau 3.4. Vitesse de dégradation de RhB et de formation des produits de réaction des radicaux libres avec la rhodamine B et contribution de chaque espèce réactive (ERO, ERC) à la dégradation du colorant en fonction de la dose de ClO^-	89
Tableau 3.5. Effet de la concentration du polluant sur la constante cinétique de dégradation de RhB.	92
Tableau 3.6. Vitesse de dégradation de RhB et de formation des produits de réaction des radicaux libres avec la rhodamine B et contribution de chaque espèce réactive (ERO, ERC) à la dégradation du colorant en fonction de la concentration initiale du colorant.....	99
Tableau 3.7. Vitesse de dégradation de RhB et de formation des produits de réaction des radicaux libres avec la rhodamine B et contribution de chaque espèce réactive (ERO, ERC) à la dégradation du colorant en fonction de la température.....	107

LISTE DES ABREVIATIONS

AB : Acide benzoïque.

C₀ : Concentration initiale [mg/l].

E⁰ : Potentiel d'oxydoréduction [V].

CBZ : Carbamazépine.

DCO : Demande chimique en oxygène[mg/l].

ERC : Espèces Réactives de Chlore.

ERO : Espèces Réactives d'Oxygène.

Hg : Mercure.

K_{obs} : constante de vitesse observée.

K_i : constante de vitesse de la réaction i.

LED: "Light emitting diode", Diode électroluminescente.

LP: Low pressure, basse pression.

MP: medium pressure, pression Moyenne.

NaClO : hypochlorite de sodium.

POA : Procédé d'oxydation avancé.

ONU : Organisation des Nations Unies.

r₀ : La vitesse initiale de dégradation [mg/l.min]

RHB : Rhodamine B.

R² : coefficient d'ajustement.

TBA : Tert-butanol.

UV : Ultraviolet.

UV-A; B; C: Ultraviolet proche, moyen et lointain.

ε: L'absorptivité ou coefficient d'extinction molaire [1/M.cm].

λ: Longueur d'onde d'absorption [nm].

hν : Energie quantique.

μg : Microgramme.

μM : Micromolaire.

ng : Nanogramme.

RESUME

Les rejets textiles sont habituellement traités par un processus physico-chimique couplé à un traitement biologique. Cependant la qualité de l'effluent obtenu ne répond pas toujours aux normes requises pour le recyclage ou le rejet dans la nature. C'est pourquoi les procédés d'oxydation avancée sont utilisés pour éliminer les micropolluants restants.

Cette étude se concentre alors sur la dégradation du colorant rhodamine B (RhB), utilisé dans l'industrie du textile, mais également dans les industries pharmaceutique, cosmétique ...etc. par photolyse solaire de l'ion hypochlorite. De ce fait, les espèces réactives de l'oxygène (ERO) et les espèces réactives du chlore (ERC) ainsi que leur implication dans le processus de dégradation sont explorées dans ce travail par une modélisation cinétique approfondie qui a permis de déterminer les constantes de vitesse pour les voies radicalaires et non radicalaires de l'hypochlorite ClO^- et l'oxydation de RhB par des radicaux libres.

En utilisant le logiciel COPASI®, alimenté par un mécanisme cinétique de 144 réactions chimiques, le modèle cinétique des radicaux libres a ajusté avec précision les données expérimentales sous diverses conditions, y compris des températures allant de 25 à 55 °C, du dosage initial d'hypochlorite variant de 300 à 1000 μM et des concentrations initiales du micropolluant de 10 à 25 μM , à un pH contrôlé de 11.

Les résultats indiquent qu'une augmentation des dosages d'hypochlorite et des températures améliore les concentrations de radicaux libres et les taux de dégradation de RhB. Tandis que l'augmentation de la concentration du polluant entraîne un ralentissement de sa dégradation. En revanche, les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{ClO}\bullet$ ont été quantifiés comme principaux contributeurs à la dégradation de RhB, tandis que l'ozone a joué un rôle mineur. Le modèle fournit des profils pour les ERO et les ERC, des détails sur la distribution des radicaux dans la dégradation de RhB, et des prédictions des constantes de vitesse pour la photolyse de ClO^- , on a trouvé : $k_{R1} = 2,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour la voie radicalaire ($\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet$), et $k_{R2} = 1,88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ainsi que $k_{R3} = 0 \text{ s}^{-1}$ pour les voies non radicalaires (c'est-à-dire, $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{Cl}^-$ et $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{Cl}^-$, respectivement).

Les constantes de vitesse des réactions de RhB avec $\text{O}^{\bullet-}$, Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et ClO^\bullet ont été prédites respectivement à $4,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1,45 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $8,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Des constantes de vitesse plus faibles ont été prédites pour les réactions de RhB avec HOCl^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ et $\text{O}({}^3\text{P})$, avec des valeurs de $4,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $7,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $0,40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement.

Mots-clés : processus UV/chlore ; Rhodamine B (RhB) ; modèle cinétique ; logiciel COPASI® ; profils de radicaux ; distribution des radicaux.

ABSTRACT

Textile effluents are typically treated through a physico-chemical process coupled with biological treatment. However, the quality of the resulting effluent does not always meet the required standards for recycling or discharge into nature. This is why advanced oxidation processes are used to eliminate remaining micropollutants.

This study focuses on the degradation of the dye rhodamine B (RhB), used in the textile industry as well as in pharmaceutical and cosmetic industries, etc., through solar photolysis of hypochlorite ion. Consequently, reactive oxygen species (ROS) and reactive chlorine species (RCS), along with their involvement in the degradation process, are explored in this work through an in-depth kinetic modeling that allowed for the determination of rate constants for both radical and non-radical pathways of hypochlorite ClO^- and the oxidation of RhB by free radicals.

Using the software COPASI®, powered by a kinetic mechanism of 144 chemical reactions, the kinetic model of free radicals accurately fitted the experimental data under various conditions, including temperatures ranging from 25 to 55 °C, initial hypochlorite dosages varying from 300 to 1000 μM , and initial micropollutant concentrations from 10 to 25 μM , at a controlled pH of 11.

The results indicate that an increase in hypochlorite dosages and temperatures enhances free radical concentrations and degradation rates of RhB. Conversely, an increase in pollutant concentration leads to a slowdown in its degradation. On the other hand, radicals $\cdot\text{OH}$ and $\text{ClO}\cdot$ were quantified as major contributors to RhB degradation, while ozone played a minor role. The model provides profiles for ROS and RCS, details on the distribution of radicals in RhB degradation, and predictions of rate constants for the photolysis of ClO^- : $k_{R1} = 2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for the radical pathway ($\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}^\cdot + \text{Cl}^\cdot$), and $k_{R2} = 1.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ as well as $k_{R3} = 0 \text{ s}^{-1}$ for non-radical pathways (i.e., $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{Cl}^-$ and $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{Cl}^-$, respectively).

The rate constants for reactions of RhB with O^\cdot , Cl^\cdot , Cl_2^\cdot , and $\text{ClO}\cdot$ were predicted to be $4.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.45 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $8.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. Lower rate constants were predicted for reactions of RhB with HOCl^\cdot , HO_2^\cdot , O_2^\cdot and $\text{O}({}^3\text{P})$, with values of $4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $7.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $0.40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Keywords: UV/chlorine process; Rhodamine B (RhB); Kinetic model; COPASI® software; Radical profiles; Radical distribution.

ملخص

تُعالج النفايات النسيجية عادةً من خلال عملية فيزيائية كيميائية مرتبطة بمعالجة بيولوجية. ومع ذلك، فإن جودة المياه الناتجة لا تلبي دائمًا المعايير المطلوبة لإعادة التدوير أو التفريغ في الطبيعة. ولهذا السبب، تُستخدم عمليات الأكسدة المتقدمة لإزالة الملوثات الدقيقة المتبقية.

تركز هذه الدراسة على تحلل صبغة رودامين B (RhB)، المستخدمة في صناعة النسيج، وكذلك في الصناعات الصيدلانية والتجميلية، إلخ، من خلال التحلل الضوئي الشمسي لأيون الهيبوكلوريت. وبالتالي، يتم استكشاف الأنواع التفاعلية للأكسجين (ERO) والأنواع التفاعلية للكلور (ERC) وكذلك دورها في عملية التحلل من خلال نمذجة حركية متعمقة سمحت بتحديد ثوابت السرعة للمسارات الجذرية وغير الجذرية للهيبوكلوريت - ClO⁻ وأكسدة RhB بواسطة الجذور الحرة.

باستخدام برنامج COPASI®، المدعوم بألية حركية تتكون من 144 تفاعلًا كيميائيًا، تم ضبط نموذج الحركية للجذور الحرة بدقة مع البيانات التجريبية تحت ظروف متنوعة، بما في ذلك درجات حرارة تتراوح من 25 إلى 55 درجة مئوية، وجرعات أولية من الهيبوكلوريت تتراوح من 300 إلى 1000 ميكرومول، وتركيزات أولية من الملوثات الدقيقة تتراوح من 10 إلى 25 ميكرومول، عند درجة حموضة (pH) مضبوطة تبلغ 11.

تشير النتائج إلى أن زيادة جرعات الهيبوكلوريت ودرجات الحرارة تعزز تركيزات الجذور الحرة ومعدلات تحلل RhB. بينما تؤدي زيادة تركيز الملوث إلى تباطؤ تحلله. من ناحية أخرى، تم قياس الجذور •OH و ClO[•] كمساهمين رئيسيين في تحلل RhB، بينما لعب الأوزون دورًا ثانويًا. يوفر النموذج ملفات تعريف لـ ERO و ERC، وتفاصيل حول توزيع الجذور في تحلل RhB، وتوقعات لثوابت السرعة لتحلل ClO⁻ الضوئي: حيث وُجد أن $k_{R1} = 2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ للمسار الجذري ($\text{ClO}^- + \text{h}\nu \rightarrow \text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet}$)، و $k_{R2} = 1.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ بالإضافة إلى $k_{R3} = 0 \text{ s}^{-1}$ للمسارات غير الجذرية (أي $\text{ClO}^- + \text{h}\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{Cl}^-$ و $\text{ClO}^- + \text{h}\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{Cl}^-$ على التوالي).

تم التنبؤ بثوابت السرعة لتفاعلات RhB مع O^{•-} و Cl[•] و Cl^{2•-} و ClO[•] على التوالي عند $4.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $1.45 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $8.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. تم التنبؤ بثوابت سرعة أقل لتفاعلات RhB مع HOCl^{•-} و HO^{2•-} و O^{2•-} و O^(3P)، بقيم تبلغ $4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $7.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $0.40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ على التوالي.

الكلمات المفتاحية: عملية UV/الكلور؛ رودامين B (RhB)؛ نموذج حركي؛ برنامج COPASI®؛ ملفات تعريف الجذور؛ توزيع الجذور.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est au cœur de la vie sur Terre. Elle constitue l'un des principaux composants du corps humain (environ 70 %) et elle couvre presque trois quarts de la surface de la Terre.

Seulement 3% d'eau est douce ; les 97% restants se trouvent dans les océans. Parmi l'eau douce, 69% se trouvent dans les glaciers, 30% sous terre, et moins de 1 % est situé dans les lacs, les rivières et les marais c'est à dire en surface. Vu sous un autre angle, seulement 1% d'eau à la surface de la Terre est utilisable par les humains, et 99 % de la quantité utilisable se situe sous terre [1, 2, 3].

Au cours du 20^{ème} siècle, les prélèvements d'eau douce pour les usages domestiques, agricoles ou industriels ont considérablement augmenté à l'échelle mondiale, passant de 600 km³/an au début du siècle à 3 880 km³/an en 2017. Selon le Rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau 2021 publié par l'UNESCO, l'utilisation mondiale d'eau douce a été multipliée par six au cours des 100 dernières années avec une augmentation d'environ 1% par an depuis les années 1980. Avec l'accroissement de la population, elle devrait continuer de croître de 1 % par an d'ici 2050 [4, 5].

Avec le changement climatique, la disponibilité en eau renouvelable intérieure par habitant a diminué d'environ 20 % entre 2000 et 2018. Cette tendance est particulièrement marquée dans les pays où les ressources par habitant sont les plus faibles, tels que l'Afrique subsaharienne (41%), l'Asie centrale (30%), l'Asie de l'Ouest (29%) et l'Afrique du Nord (26%), entraînant des risques accrus de pénurie d'eau [5].

La croissance démographique, couplée aux effets du réchauffement climatique, exerce une pression sans précédent sur les ressources mondiales en eau. D'ici 2050, la population mondiale pourrait atteindre 9,7 milliards, augmentant considérablement la demande en eau et en nourriture qui augmentera respectivement de 50 % et 70 % par rapport à la demande actuels, dans un contexte où les sécheresses et les pénuries deviennent plus fréquentes. Selon les estimations de l'ONU, plus de 5 milliards de personnes risquent de faire face à une pénurie d'eau, accentuée par le réchauffement global de 1,1°C depuis l'ère préindustrielle [3,5,6].

L'industrialisation, combinée à la croissance démographique et aux effets du réchauffement climatique, exacerbe la pression sur les ressources en eau à l'échelle mondiale. Avec des industries toujours plus gourmandes en eau, telles que la production énergétique et manufacturière, les besoins en eau augmentent alors même que les sécheresses et la pollution réduisent la disponibilité des ressources. Selon l'ONU, 80 % des eaux usées

industrielles sont déversées dans les rivières et les lacs sans traitement adéquat, aggravant ainsi les pénuries d'eau dans de nombreuses régions [7].

L'industrialisation intensive du siècle dernier a entraîné l'apparition de polluants réfractaires dans l'environnement. Ces substances, qu'elles soient chimiques ou biologiques, qualifiées de récalcitrantes, peuvent contaminer les organismes vivants. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour leurs effets cancérigènes et mutagènes, ainsi que perturbateurs endocriniens en raison de leur capacité à interférer avec le système hormonal des êtres vivants. Parmi ces polluants, on trouve des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés et des produits cosmétiques, des colorants, des tensioactifs, des pesticides...etc. également ceux causant des perturbations dans la faune aquatique et représentant un risque pour la santé humaine [8-10].

L'industrie textile est l'un des plus grands consommateurs d'eau et contribue de manière significative à la pollution de l'eau. En effet, d'après le rapport du ministère Algérien de l'aménagement du territoire et de l'environnement effectué en 1999 [9], l'industrie du textile consomme 40,12 tonnes par an de pigments et colorants et utilise 4 808700 m³/an d'eau provenant du réseau public d'approvisionnement en eau et 763000 m³/an d'eau issue des puits, sans oublier les produits chimiques auxiliaires. Avec des rejets dans l'eau dépassant 700 tonne/an. 70% de ces industries réalisent leurs rejets sans traitement préalable. Ces chiffres illustrent clairement le niveau de pollution engendré par l'industrie du textile.

Les rejets des usines de teinture sont parmi les sources de pollution les plus préoccupantes. Ces effluents présentent des caractéristiques variées en termes de volumes et de concentrations de polluants. Leur traitement se fait généralement par une combinaison de procédés physico-chimiques et biologiques. Cependant, cette approche ne permet pas d'atteindre les niveaux de qualité requis par les normes de rejet dans les milieux naturels, et elle est encore moins efficace lorsque l'on cherche à recycler l'eau traitée. Elle n'est également pas très efficace pour le traitement des polluants récalcitrants ou émergents dans l'eau même à faible concentration (du $\mu\text{g/l}$ au ng/l) comme les colorants.

Dans le but de leur élimination, plusieurs études ont été menées, pour identifier le procédé de traitement le plus économique, écologique et efficace [11, 12]

Grâce à l'élaboration de méthodes de traitement de plus en plus performantes, des améliorations progressives ont été observées tant en qualité qu'en quantité des eaux utilisables dans divers domaines. Parmi ces méthodes, se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA.

Cependant, le terme « POA » est actuellement utilisé pour désigner des processus d'oxydation chimique qui emploient de puissants oxydants tels que le radical hydroxyle (HO^\cdot). Ces procédés sont prometteurs pour la dégradation de composés organiques persistants, qu'ils soient biochimiques ou chimiques. Plusieurs types de POA ont été développés, parmi lesquels le processus de Fenton, les traitements à base d'ozone comme l'ozonation avec ajout de peroxyde d'hydrogène ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), et ceux basés sur l'irradiation ultraviolette (UV), tels que la photolyse UV du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), qui sont les plus couramment utilisés dans les applications pratiques. Bien que les POA soient efficaces pour éliminer les polluants organiques persistants, ils présentent également des inconvénients, notamment la production importante de boues de fer dans le processus de Fenton, des coûts élevés liés à l'ozonisation et à l'équipement nécessaire, ainsi qu'un coût chimique accru pour le peroxyde d'hydrogène [13]

Récemment, la photolyse UV du chlore (UV/chlore) a suscité un intérêt croissant par les chercheurs et les praticiens en tant que méthode de traitement par oxydation avancée (AOP). Les AOP UV/chlore combinent les processus de chloration et d'irradiation UV, qui sont parmi les méthodes de désinfection les plus couramment utilisées. De ce fait, les AOP UV/chlore offrent l'avantage d'une intégration facile dans les systèmes existants, car les compétences techniques nécessaires pour gérer ces installations de chloration et d'irradiation UV sont déjà bien établies. Bolton et ses collaborateurs suggèrent que des POA utilisant une lumière visible, y compris les longueurs d'onde présentes dans le spectre solaire, seraient avantageux, notamment pour des applications industrielles hors réseau (par exemple, le traitement des eaux issues du traitement des schistes bitumineux). Si ces POA basés sur l'énergie solaire démontrent des rendements élevés en radicaux, ils pourraient potentiellement réduire la consommation d'énergie et éliminer la dépendance à des lampes UV fragiles contenant du mercure dangereux [14].

Notre travail de thèse s'inscrit dans cette dynamique en mettant en lumière le comportement des différentes espèces réactives, générées lors de la photolyse par les rayons solaires du chlore, intervenant dans la dépollution de l'eau contenant le micropolluant : la rhodamine B, par simulation en utilisant le logiciel open source COPASI[®].

L'outil de simulation COPASI[®], permet d'optimiser les résultats expérimentaux en modélisant efficacement les processus cinétiques. COPASI[®] est reconnu pour sa capacité à gérer des simulations complexes, offrant des méthodes déterministes et stochastiques pour analyser des réseaux biologiques ou chimiques. Grâce à ses algorithmes d'optimisation, il

facilite l'estimation des paramètres et la comparaison des prédictions du modèle avec les données expérimentales, améliorant ainsi la précision des analyses [15, 16].

Le présent manuscrit est structuré comme suit :

Un état de l'art, faisant l'objet du premier chapitre, passe en revue d'une part, la pollution de l'eau par les colorants, son impact sur la vie humaine, les écosystèmes et la faune aquatique. D'autre part, les actions curatives pour son traitement, comprenant les différents procédés conventionnels et innovants en exposant les limites des premiers et les avantages potentiels des procédés d'oxydation avancée notamment le procédé de photolyse du chlore sous la lumière solaire,

Dans le deuxième chapitre, on expose le baguage de simulation utilisé pour la modélisation de la cinétique de dégradation d'un micropolluant biorécalcitrant telle la rhodamine B, colorant basique, très utilisé dans divers domaines, ainsi que les données expérimentales servant à la validation du modèle de simulation.

Dans le troisième chapitre on s'attache à présenter et à discuter les résultats de la modélisation par simulation de la cinétique de dégradation du polluant en analysant l'effet de certains paramètres opératoires sur cette cinétique.

Enfin une conclusion générale résumera les résultats obtenus en insistant sur les points les plus pertinents rencontrés, et ce travail sera clôturé par des perspectives.

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE A - POLLUTION DE L'EAU

1.A.1. Introduction

La rareté de l'eau douce est devenue un problème pressant qui nécessite une attention mondiale urgente. On estime qu'en 2025, environ deux milliards de personnes seront confrontées à une pénurie d'eau et qu'environ la moitié de la population mondiale vivra dans des zones fortement stressées en matière d'eau. Par conséquent, la réutilisation de l'eau devient essentielle, car la plupart des régions du monde sont confrontées ou risquent de faire face à des problèmes de stress hydrique dans un avenir proche [4,17]

À l'échelle mondiale, la pollution environnementale et la pénurie de sources d'énergie propre adéquates ont poussé les scientifiques à adopter une approche chimique verte respectueuse de l'environnement pour divers matériaux et processus. Les eaux usées, provenant de différentes industries notamment, l'industrie textile, pharmaceutique et chimique et les eaux usées municipales ainsi que le ruissellement agricole, présentent des défis importants et soulèvent de sérieuses inquiétudes pour l'écosystème terrestre. Ces déchets, lorsqu'ils sont déversés, contiennent des polluants organiques comme des hormones et leurs dérivés, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des tensioactifs, des colorants etc. qui sont principalement toxiques pour divers microorganismes, la vie aquatique et les êtres humains [4]

Les services d'eau sont de plus en plus confrontés à la présence de ces polluants organiques persistants et bioaccumulables, globalement appelés « polluants émergents ». Dans les sources d'eau potable. Ceux-ci sont définis comme des polluants auparavant inconnus ou non reconnus, non réglementés par la législation.

Les colorants textiles constituent l'un des principaux groupes de polluants organiques et récalcitrants, représentant un risque environnemental croissant. Environ 1 % à 20 % de la production mondiale totale de colorants est perdue durant le processus de teinture et se retrouve dans les effluents textiles [4]. Ces effluents engendrent une pollution visuelle ainsi qu'une eutrophisation de l'environnement, produisant des sous-produits toxiques en raison de l'oxydation, de l'hydrolyse ou d'autres réactions chimiques qui se déroulent dans les eaux usées. De plus, certains de ces composés sont connus pour leur capacité de provoquer des effets cancérigènes et mutagènes, comme c'est le cas pour certains colorants et leurs sous-

produits. D'autres peuvent également perturber le système hormonal des organismes vivants, agissant en tant que perturbateurs endocriniens [4].

Ces polluants émergents échappent en grande partie aux traitements conventionnels des eaux usées, car les stations d'épuration ne sont pas conçues pour leur élimination.

1.A.2. Pollution de l'eau

1.A.2.1 Classification selon l'origine du polluant

L'industrialisation est la principale cause de la pollution de l'eau. En effet, les secteurs industriels tels que la tannerie, la fabrication de pâte et de papier, l'industrie textile, l'agroalimentaire, ainsi que les industries chimique, pétrochimique, métallurgique et nucléaire, sont des sources majeures de pollution aquatique. À cela s'ajoutent les activités agricoles, notamment l'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture. La pollution urbaine constitue également un problème significatif, englobant les rejets domestiques et commerciaux. De plus, l'insuffisance des infrastructures de traitement et d'approvisionnement en eau contribue à la pollution de l'eau [[17, 18].

1.A.2.2. Classification selon la nature du polluant

La classification de la pollution de l'eau se fait généralement en fonction de la nature des polluants. On distingue les :

- **Polluants chimiques**, comme les métaux lourds (mercure, plomb) et les hydrocarbures
- **Polluants biologiques**, tels que les bactéries, les virus ou les parasites qui peuvent contaminer l'eau.
- **Polluants physiques**, tels que les microplastiques ou les matières en suspension.
- **Polluants organiques réfractaires**, des composés difficiles à dégrader, comme les colorants, les pesticides et les microplastiques.
- **Polluants thermiques**, résultant des rejets d'eaux de refroidissement des industries. Ils modifient la température des écosystèmes aquatiques.

Ces différentes formes de pollution affectent la biodiversité et rendent l'eau impropre à la consommation ou à l'usage domestique et agricole [4,18, 19].

Dans l'optique de réduire l'introduction de divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été mises en place. Parmi ces stratégies, on trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POA).

C'est pourquoi ce chapitre sera consacré à une présentation de l'état des connaissances sur ce sujet. Cependant, avant d'aborder cette partie, il serait judicieux de faire un rappel sur les colorants et leurs impacts sur l'environnement.

PARTIE B - COLORANTS

1.B.1. Introduction

Les colorants industriels, particulièrement ceux utilisés dans le secteur textile, alimentaire et cosmétique, constituent une source majeure de pollution environnementale en Algérie, notamment dans les rejets liquides. Les effluents contenant des colorants synthétiques sont souvent difficiles à traiter en raison de leur résistance aux processus biologiques de dégradation. Ils peuvent contenir des substances toxiques et cancérigènes, qui affectent la qualité des eaux et des sols, et nuisent à la santé humaine ainsi qu'aux écosystèmes aquatiques [20,21].

Cette section est dédiée à la pollution des eaux par des xénobiotiques, à savoir les colorants. Nous aborderons leurs domaines d'utilisation, l'origine de leur présence dans l'environnement, ainsi que les menaces qu'ils posent pour l'écosystème et la santé humaine.

1.B.2 Historique des colorants

Depuis l'aube de l'humanité, les colorants ont joué un rôle essentiel dans divers aspects de la vie quotidienne, tels que la peinture et la teinture de textiles, de papiers et même de peaux et de vêtements. Jusqu'au milieu du 19^{ème} siècle, tous les colorants étaient d'origine naturelle, incluant des pigments inorganiques comme l'oxyde de manganèse et des colorants organiques extraits de plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. Ces colorants naturels, principalement utilisés dans l'industrie textile, sont des composés aromatiques dérivés de sources végétales.

L'ère des colorants synthétiques a commencé en 1856 lorsque le chimiste anglais W. H. Perkin a accidentellement découvert le premier colorant synthétique, appelé "mauve", en tentant de synthétiser la quinine pour traiter la malaria. Cette découverte a conduit à la création d'une chaîne de production et à l'émergence rapide d'autres colorants synthétiques sur le marché. La découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé a également favorisé cette évolution. Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques avaient presque complètement remplacé les colorants naturels [22].

En 1991, la production mondiale de colorants synthétiques était estimée à environ 700 000 tonnes par an [23]

On recense environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement distincts, catalogués dans le Colour Inde [22], sous 40 000 appellations commerciales. Chaque colorant y est

classé selon un nom de code qui indique sa classe, sa teinte et un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7) [24].

1.B.3. Définition et structure

Un colorant est une substance chimique capable de modifier la couleur d'un matériau en absorbant certaines longueurs d'onde de la lumière et en réfléchissant d'autres. Contrairement aux pigments, qui sont des particules insolubles, les colorants sont généralement solubles dans l'eau ou d'autres solvants, ce qui leur permet de pénétrer dans les fibres des matériaux qu'ils colorent et leur confère, en contrepartie, la propriété de résistance aux différents traitements conventionnels. Ils sont largement utilisés dans l'industrie textile, alimentaire, cosmétique, et pharmaceutique.

Les colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière à certaines longueurs d'onde. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. Une molécule typique de colorant se compose de trois éléments : un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

- **Chromophores** : Ce sont les groupes responsables de la couleur. Ils contiennent des liaisons doubles conjuguées, ce qui signifie une alternance de liaisons simples et doubles dans leur structure. Par leur absorption sélective de l'énergie, ils transforment la lumière blanche, provenant du rayonnement lumineux dans le spectre visible, en couleurs par réflexion, transmission ou diffusion de celle-ci. Plus un groupe chromophore a la capacité de céder un électron, plus l'intensité de la couleur sera élevée.
- **Auxochromes** : Ce sont des groupes fonctionnels qui ne produisent pas de couleur eux-mêmes, mais qui modifient la capacité d'un chromophore à absorber la lumière. Les auxochromes augmentent généralement l'intensité de la couleur en prolongeant la conjugaison ou en introduisant des effets électroniques dans la molécule [25-27].

1.B.4. Classification des colorants

Contrairement aux normes établies en chimie organique, la terminologie utilisée dans le domaine des colorants ne suit pas de règles strictes. La classification des colorants organiques pose de nombreux défis. Certains chercheurs les regroupent selon leur composition chimique, en se basant sur la nature des chromophores, tels que les groupements azoïques, xanthènes, anthraquinones, triarylméthanes et phtalocyanines. D'autres, en

revanche, les classifient selon les différentes technologies d'application, distinguant ainsi les colorants anioniques (acides, à mordant acide, directs, réactifs, de cuve et au soufre) des colorants cationiques (basiques).

1.B.4.1 Classification chimique

Dans le tableau ci-après, on a une classification selon les groupes chromophores et auxochromes

Tableau 1.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [25]

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

La combinaison d'un chromophore et d'un auxochrome produit un large éventail de couleurs en fonction de la structure chimique de la molécule. Exemple les colorants xanthènes, Dérivés du xanthène, ces colorants incluent des formes hydroxylées et aminées, et sont connus pour leur fluorescence intense. Les composés les plus notables comprennent la phénolphtaléine, la fluorescéine, l'éosine et la rhodamine B [25].

1.B.4.2. Classification selon la méthode d'application

Le tableau 1.2 résume les différentes classes de colorants selon leurs méthodes d'application.

Tableau 1.2 Classification d'utilisation des colorants [28]

Classe	Principaux substrats	Méthodes d'applications	Classement chimique
Acide	Nylon, laine, soie, papier, encres et cuir	Généralement à partir de bains de teinture neutres à acides	azo (y compris pré-métallisés), anthraquinone, triphénylméthane, azine, xanthène, nitro et nitroso.
Composants et compositions azoïques	Coton, rayonne, acétate de cellulose et polyester	Fibre imprégnée de composant de couplage et traitée avec une solution de sel diazonium stabilisé	azo
Basique	Papier, polyacrylonitrile, nylon modifié, polyester et encres	Appliqué à partir de bains de teinture acides	cyanine, hémicyanine, diaza-hémicyanine, diphénylméthane, triarylméthane, azo, azine, xanthène, acridine, oxazine et anthraquinone
Direct	Coton, rayonne, papier, cuir et nylon	Appliqué à partir de bains neutres ou électrolyte supplémentaire	azo, phthalocyanine, stilbène et oxazine
Dispersé	Polyester, polyamide, acétate, acrylique et plastiques	Dispersion aqueuses fines souvent appliquées par des méthodes à haute température/pression ou par des méthodes porteuses à basse température ; le colorant peut être padé sur le tissu et cuit ou thermofixé	azo, anthraquinone, styryl, nitro et benzodifuranone

Classe	Principaux substrats	Méthodes d'applications	Classement chimique
Éclaircisseurs fluorescents	Savons et détergents, toutes fibres, huiles, peintures et plastiques	À partir de solution, dispersion ou suspension dans une masse	stilbène, pyrazoles, coumarine et naphthalimides
Alimentaire, médicament et cosmétique	Aliments, médicaments et cosmétiques		azo, anthraquinone, caroténoïde et triarylméthane
Mordant	Laine, cuir et aluminium anodisé	Appliqué en conjonction avec des sels de Cr	azo et anthraquinone
Bases d'oxydation	Cheveux, fourrure et coton	Amines aromatiques et phénols oxydés sur le substrat	Noir d'aniline et structures indéterminées
Réactif	Coton, laine, soie et nylon	Site réactif sur le colorant réagit avec un groupe fonctionnel sur la fibre pour lier le colorant de manière covalente sous l'influence de la chaleur et du pH (alcalin)	azo, anthraquinone, phthalocyanine, formazan, oxazine et basique
Solvant	Plastiques, essence, vernis, laques, teintures, encres, graisses, huiles et cires	Dissolution dans le substrat	azo, triphénylméthane, anthraquinone et phthalocyanine
Soufre	Coton et rayonne	Substrat aromatique vaté avec sulfure de sodium et réoxydé en produits insolubles contenant du soufre sur la fibre	Structures indéterminées

Classe	Principaux substrats	Méthodes d'applications	Classement chimique
Cuve	Coton, rayonne et laine	Colorants insolubles dans l'eau solubilisés par réduction avec hydrogénosulfite de sodium, puis épuisés sur la fibre et réoxydés	Anthraquinone (y compris les quinones polycycliques) et indigoïdes

1.B.5. Impact des colorants sur l'environnement

Aujourd'hui, l'industrie des colorants est un secteur clé de la chimie, avec une production mondiale estimée à plus de 1 million de tonnes par an, Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants xanthènes et les colorants azoïques (possédant le groupe azo : -N=N-) qui sont les plus utilisés. Environ 10-50 % des colorants utilisés dans les processus de teinture, sont rejetés sous forme d'effluents non traités ou partiellement traités. Cela correspond à une estimation de plus 200 000 tonnes de colorants par an uniquement pour le secteur textile. 700 000 tonnes d'eaux contaminées, ce qui inclut les volumes massifs d'eaux utilisées dans l'industrie du textile et qui finissent dans les rivières ou stations de traitement, souvent partiellement contaminées [29-31].

Ces colorants forment un groupe de composés caractérisés par une ou plusieurs liaisons d'azote associées à un ou plusieurs groupements aromatiques, ce qui leur confère une grande stabilité et une résistance importante à la biodégradabilité. De nombreuses études ont également révélé des effets toxiques et carcinogènes associés aux colorants, Ils sont également à l'origine d'une pollution importante des écosystèmes. Une fois rejetés dans l'eau sans traitement, ils contribuent à l'eutrophisation entraînant une sous-oxygénation mettant en danger la vie aquatique. Ils altèrent aussi la couleur, la turbidité et l'odeur de l'eau rendant celle-ci inesthétique. Leur persistance et leur bioaccumulation constitue des risques pour les organismes aquatiques et la chaîne alimentaire, y compris les humains, ce qui nécessite le traitement des effluents contenant ces colorants avant leur rejet dans l'environnement naturel [17, 32, 33].

1.B.6. Actions curatives

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les traitements physico-chimiques traditionnels (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) bien qu'elles soient rapides, ces méthodes s'avèrent généralement peu efficaces en regard des normes exigées sur les rejets. De plus, elles engendrent des coûts élevés et augmentent la charge chimique des rejets finaux. La voie biologique, qui est moins coûteuse, moins polluante et plus efficace que le traitement physico-chimique, présente des performances limitées vis-à-vis de ces colorants [34]. D'abord, à cause de la lenteur de croissance des bactéries et de leur cinétique de décoloration mais également, certaines bactéries donnent naissance à des amines aromatiques (1,4- phénylènediamine, 1-amino 2-naphthol, benzidine) qui s'accumulent dans le milieu de culture. Des colorants qui sont parfois non toxiques à l'origine peuvent ainsi évoluer par ce processus en métabolites toxiques, mutagènes, voir cancérigènes [35, 36].

Au cours des dernières décennies, les avancées dans les méthodes analytiques ont permis la détection de très faibles concentrations (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ et du ng/l) de divers composés dans des eaux qui n'avaient pas été analysées jusqu'à lors [37]. Du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et des colorants qui sont difficilement biodégradables, de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours de ces dernières décennies, celles-ci pouvant conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Parmi ces technologies, les procédés d'oxydation avancés (POA) offrent un potentiel d'application considérable. Ces procédés reposent sur la génération d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles (OH^\cdot), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé.

La troisième partie de ce chapitre traite donc de l'état de l'art de ces techniques.

PARTIE C - PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS

1.C.1 Introduction

Les eaux usées contenant des produits récalcitrants nécessitent des techniques d'épuration alternatives. Parmi les options basées sur l'oxydation des polluants, plusieurs méthodes peuvent être envisagées, telles que l'incinération, l'oxydation humide, et les procédés d'oxydation avancés (POA). Contrairement aux deux premières, les POA présentent l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et sous pression normale. De plus, ces procédés peuvent être intégrés à un traitement biologique, en réalisant une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires en amont ou en aval de ce dernier. Toutefois, leur principal inconvénient réside dans leur coût relativement élevé par rapport à un traitement biologique. Ainsi, lorsque les produits intermédiaires issus de l'oxydation sont facilement biodégradables, il est conseillé de combiner ces procédés avec des procédé biologiques afin de diminuer les coûts de traitement. Cependant, bien que les procédés d'oxydation avancés (POA) soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation humide deviennent nécessaires lorsque la charge polluante est trop élevée. En effet, les effluents présentant une demande chimique en oxygène (DCO) élevée nécessitent une quantité importante de réactifs. Ainsi, comme l'illustre la figure 1.1, seuls les rejets ayant des valeurs de DCO inférieures à 20 g L⁻¹ peuvent être traités par les POA [38].

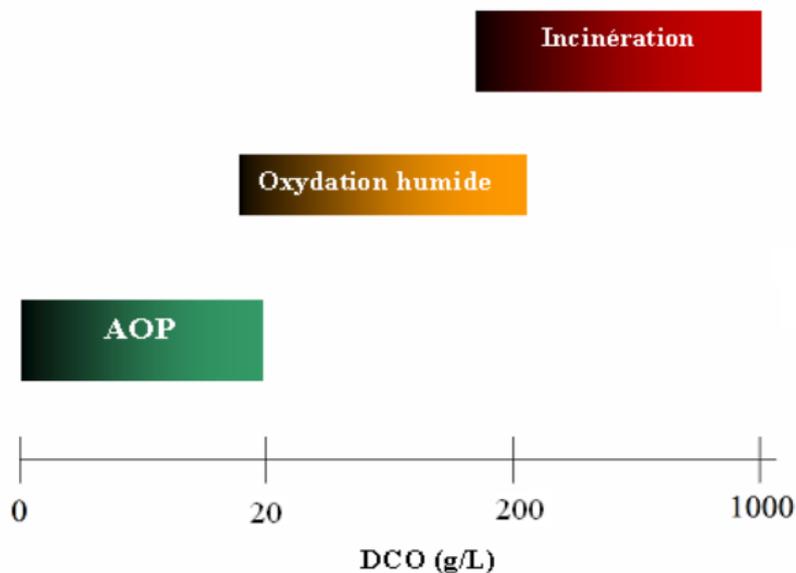


Figure 1.1. Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [39].

1.C.2. Procédés d'oxydation avancés

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement mises en œuvre pour plusieurs raisons : (i) le traitement de composés organiques dangereux à faibles concentrations, (ii) comme prétraitement avant des procédés biologiques, (iii) pour le traitement des eaux usées contenant des substances résistantes à la biodégradation, et (iv) en post-traitement afin de réduire la toxicité aquatique. Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancés (AOP) sont les plus couramment utilisés. Ces procédés reposent sur la génération d'un radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), qui est une entité radicalaire extrêmement réactive, avec un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité envers de nombreux composés organiques. [39, 40]

1.C.3. Historique

Les procédés d'oxydation avancés (POA), qui utilisent des radicaux libres hautement réactifs pour dégrader des contaminants organiques réfractaires, se sont développés progressivement depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle. Voici un historique de leur évolution jusqu'à nos jours tel que rapporté par plusieurs chercheurs [41-46].

- **Origines des POA (années 1970-1980)**

- Les procédés d'oxydation avancés sont apparus dans les années 1970 et 1980 avec la prise de conscience croissante de la pollution de l'eau et la nécessité de trouver des méthodes efficaces pour traiter des composés organiques récalcitrants.
- Le terme "procédé d'oxydation avancé" a été utilisé pour la première fois en 1987 par Glaze et ses collègues, qui ont étudié des techniques utilisant des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) pour traiter l'eau potable contaminée par des substances toxiques et persistantes.
- L'un des premiers procédés développés a été le procédé Fenton, réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer (II), produisant des radicaux hydroxyles capables de dégrader les contaminants.

▪ **Développement des méthodes utilisant la lumière ultra violette (années 1980-1990)**

- Au cours de cette décennie, les combinaisons UV/H₂O₂, UV/O₃ et UV/Fenton ont gagné en popularité. Ces procédés utilisaient l'énergie lumineuse pour catalyser la formation de radicaux libres à partir de peroxydes ou d'ozone, augmentant ainsi l'efficacité de la dégradation des polluants dans les eaux usées et les eaux souterraines.

- L'ozonation est également devenue une technique importante pendant cette période, l'ozone étant capable de produire des radicaux hydroxyles lorsqu'il est dissous dans l'eau.

▪ **Expansion des POA (années 1990-2000)**

- Dans les années 1990, les POA sont devenus plus courants, et de nouvelles combinaisons ont été testées, comme les procédés UV/TiO₂ utilisant le dioxyde de titane photoactivé comme catalyseur. La photocatalyse hétérogène, basée sur l'activation du semi-conducteurs (TiO₂) sous la lumière UV, a été développée pour détruire des polluants organiques et inorganiques résistants.

▪ **Progrès récents et innovations (années 2000-2020)**

- Le début des années 2000 a vu une prolifération de la recherche sur l'optimisation des POA en matière d'efficacité énergétique et de coût, ainsi que sur l'amélioration de la durabilité des catalyseurs utilisés dans les procédés comme l'électro-Fenton ou la photo-Fenton.

- L'intégration des POA avec d'autres méthodes de traitement, comme les membranes ou les traitements biologiques, a permis de développer des procédés hybrides, augmentant l'efficacité de la dégradation des polluants.

- Des recherches sur les nanomatériaux et la nanotechnologie ont permis d'améliorer les procédés photocatalytiques, en particulier avec les nanocomposites TiO₂ modifiés pour une utilisation sous des longueurs d'onde visibles, permettant une plus grande efficacité même en dehors de l'irradiation UV.

▪ **Tendances actuelles (2020 à nos jours)**

- Les recherches actuelles sur les POA se concentrent sur l'amélioration de la durabilité des procédés et la réduction des coûts énergétiques. L'utilisation de la lumière solaire en tant que source d'énergie pour les POA photocatalytiques devient une priorité dans un contexte de durabilité accrue.

- De plus, les nouvelles générations de catalyseurs visent à améliorer la sélectivité et à minimiser la formation de sous-produits toxiques.

Récemment, la photolyse du chlore par UV (UV/chlore) suscite beaucoup d'attention de la part des chercheurs et des praticiens en tant que nouvelle méthode d'oxydation avancée.

- Les POA sont de plus en plus intégrés dans des systèmes de traitement des eaux usées en milieux industriels (textile, pharmaceutique) pour traiter les composés organiques persistants.

1.C.4 Radicaux hydroxyles

1.C.4.1. Description et caractéristiques

Le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) est une espèce chimique très réactive, composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, avec un électron non apparié sur son orbital externe. Il se forme par rupture homolytique d'une liaison covalente, ce qui lui confère une polarité élevée et une grande réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Sa demi-vie est d'environ 10^{-9} secondes. Son potentiel d'oxydoréduction est de 2,80 V en milieu acide à 25 °C, ce qui en fait l'un des oxydants les plus puissants (tableau 1.3). De plus, ils ne génèrent pas de déchets supplémentaires et il n'est pas corrosif pour les équipements [38-41].

Tableau 1.3. Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [17, 40]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V)
$\bullet\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
MnO_4^-	1.67
ClO_2	1,50

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V)
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

En tant qu'acide faible, il présente un pKa de 11,9 dans le couple $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$, et à des pH acide et neutre, il existe principalement sous la forme de $\cdot\text{OH}$. Son absorption est maximale à 225 nm, avec un coefficient d'extinction molaire de $540 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 188 nm [43]. A pH basique allant de 10, le radical $\cdot\text{OH}$ est majoritaire [47] (figure 1.2).

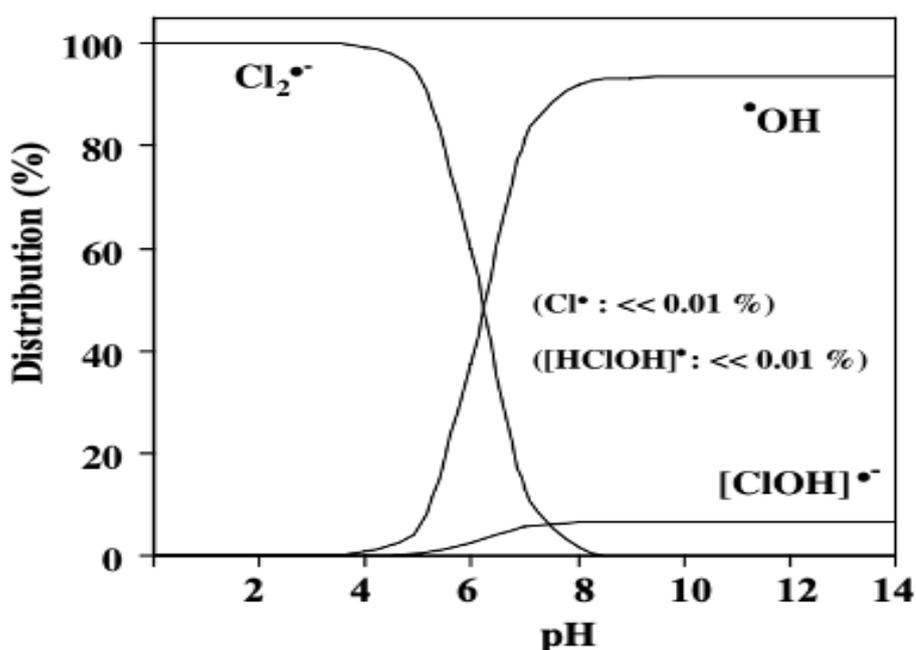


Figure 1.2. Influence du pH sur la répartition des radicaux pour une concentration totale en ions Cl^- égale à 0,1 M [47].

1.C.4.2. Réactivité du radical hydroxyle

Le radical hydroxyle est capable de dégrader la plupart des composés organiques et organométalliques jusqu'à leur minéralisation complète, les convertissant en CO_2 , H_2O et ions métalliques. Grâce à son caractère électrophile, il présente une réactivité élevée envers de nombreux composés organiques contenant des doubles liaisons ou des noyaux aromatiques, composants majeurs des produits organiques réfractaires, avec des constantes de vitesse allant de 10^6 à $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [43]. En particulier, sa réaction avec les alcènes et les

composés aromatiques est très rapide, avec des constantes de vitesse comprises entre 10^9 et $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [46, 48], (tableau 1.4).

Tableau 1.4. Constantes cinétiques des réactions du radical $\cdot\text{OH}$ avec des composés organiques en milieu aqueux [48]

Composés organiques	$k_{[\text{OH}\cdot]} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
Méthane	11×10^7
Méthanol	97×10^7
Méthylamine	420×10^7
Butanol	$4,6 \times 10^9$
Benzène	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$
Toluène	$7,8 \times 10^9$
Phénol	14×10^9
Acide benzoïque	$4,3 \times 10^9$

1.C.4.3. Mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle

Grâce à leur forte capacité oxydante, les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) jouent un rôle clé dans l'oxydation des composés organiques, leurs réactions reposent principalement sur trois mécanismes.

◇ **Abstraction d'atome hydrogène des radicaux organiques R (déshydrogénation)**

Ce mécanisme se produit au sein des chaînes hydrocarbonées saturées, où des sites radicalaires sont formés et attaqués par l'oxygène. Ce processus entraîne la rupture homolytique d'une liaison C-H [49, 50].



RH : composé organique saturé.

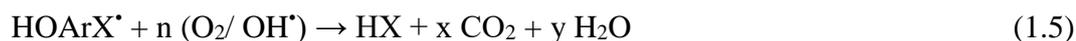
R \cdot : radicale libre.

Le radical libre R[•] interagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour générer le radical peroxyde ROO[•], initiant ainsi une série de réactions de dégradation oxydante qui aboutissent à la minéralisation du composé RH [51].



◇ **Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)**

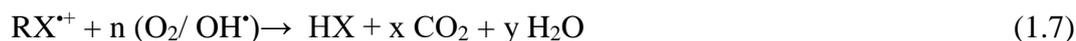
Les radicaux hydroxyles ciblent les zones de forte densité électronique, s'additionnant ainsi aux liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes [51].



ArX : composé aromatique halogéné.

◇ **Transfert d'électron (réaction d'oxydoréduction)**

Ce processus conduit à l'ionisation de la molécule. Il devient significatif lorsque les réactions de déshydrogénation et d'hydroxylation sont entravées par de nombreuses substitutions halogénées ou par un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques qui, en se combinant avec le dioxygène, produisent des radicaux peroxydes, ceux-ci initient à leur tour des réactions en chaîne de dégradation oxydative, aboutissant à la minéralisation du composé d'origine [49, 51].



RX: composé organique halogéné.

De plus, l'oxydation se déroule selon un processus relativement complexe, impliquant plusieurs types de réactions [25] :

Réactions d'initiation : Ce sont des étapes où se forment des espèces radicalaires notées R•.



Réactions de propagation : Ces réactions mettent en jeu les espèces radicalaires R• qui interagissent avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.



Réactions de terminaison : À ce stade, les radicaux se recombinent entre eux.



1.C.5. Procédés d'oxydation avancés générant le radical hydroxyle

Dans les procédés d'oxydation avancés (POA), le radical hydroxyle et d'autres espèces oxydantes actives peuvent être générés par différentes méthodes [52]. Certains des principaux POA générant le radical •OH sont présentés dans la Figure. 1.3.

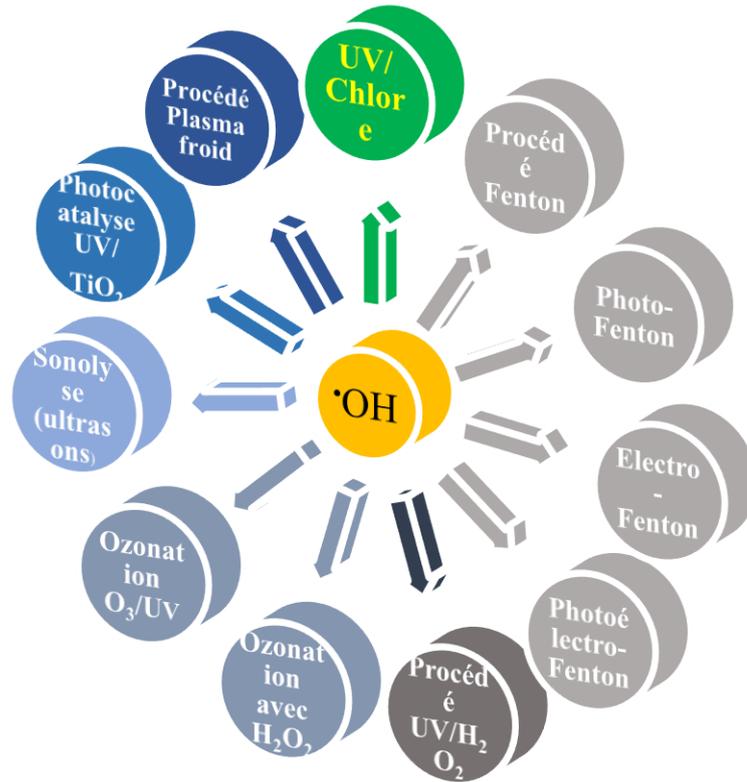


Figure 1.3. Procédés d'oxydation avancés générateur du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).

Les procédés d'oxydation avancés (POA) peuvent être classés selon deux critères principaux :

Nature de la phase réactionnelle : POA en phase homogène POA et en phase hétérogène comme le procédé UV/Chlore et le procédé UV/TiO₂ respectivement.

Méthode de production des radicaux hydroxyles : POA chimiques, POA photochimiques, POA électrochimiques et POA sonochimiques [52]

1.C.6. Étapes du procédé d'oxydation avancé

L'oxydation avancée s'effectue en trois étapes fondamentales.

- 1) La première étape consiste en la formation d'oxydants puissants tels que $\cdot\text{OH}$, Cl^\cdot , HO_2^\cdot , O_2^\cdot , ...etc.
- 2) Dans la deuxième étape, ces oxydants réagissent avec les contaminants organiques présents dans les eaux usées, les transformant en composés biodégradables.
- 3) La dernière étape est l'oxydation de ces intermédiaires biodégradables, conduisant à une minéralisation complète en eau, dioxyde de carbone et sels inorganiques [4].

L'efficacité de ces procédés est influencée par plusieurs facteurs, notamment l'intensité de la lumière UV, la concentration en oxydant, le pH et la température. De plus, la composition du milieu joue un rôle crucial, car la présence de composés organiques et/ou inorganiques peut mener à la consommation des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), réduisant ainsi l'efficacité de l'oxydation [52].

Cependant dans la section suivante on expose brièvement la manière dont les différents procédés d'oxydation avancée génèrent l'hydroxyle $\bullet\text{OH}$.

1. Procédé Fenton

Ce procédé repose sur la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions ferreux (Fe^{2+}), générant des radicaux hydroxyles [25, 53].



2. Photo-Fenton

C'est une version améliorée du procédé Fenton, où la lumière UV régénère les ions Fe^{2+} à partir de Fe^{3+} , augmentant ainsi la production de radicaux hydroxyles [54,55] et permettant la décomposition photolytique du H_2O_2 [23].



3. Procédé UV/ H_2O_2

Ce procédé utilise l'irradiation UV pour dissocier le peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles [25, 42].



4. Ozonation avec peroxyde d'hydrogène ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

L'ozone (O_3) en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène produit des radicaux hydroxyles en solution aqueuse [42]



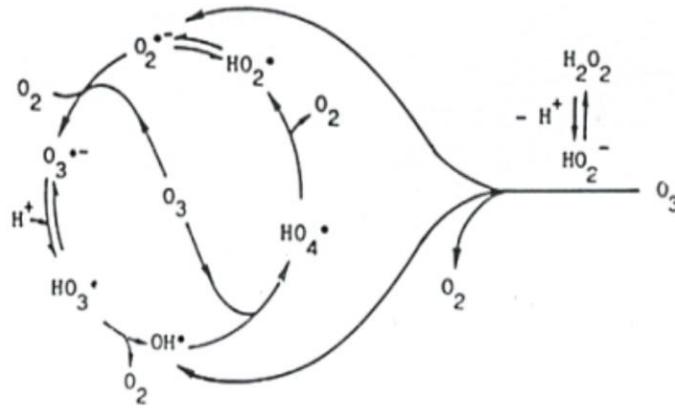


Figure 1.4. Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone [47].

5. Ozonation photolytique (O₃/UV)

Sous irradiation UV, l'ozone se décompose en radicaux hydroxyles [55]



6. Photocatalyse (TiO₂/UV)

Le dioxyde de titane (TiO₂), sous irradiation UV, catalyse la formation de radicaux hydroxyles à partir de l'eau [55].

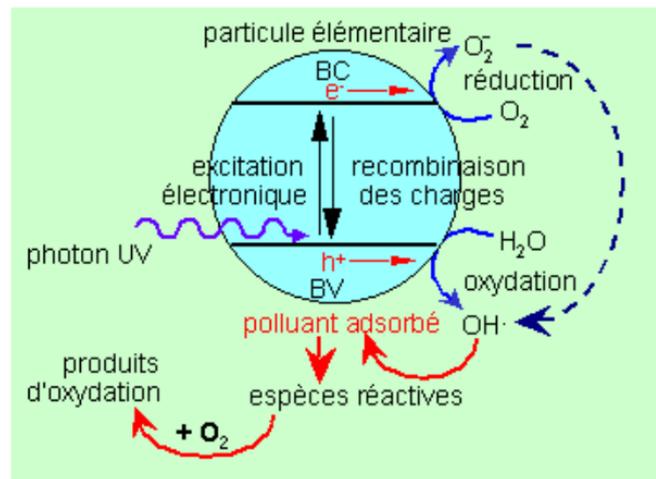
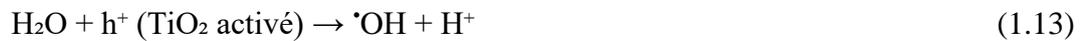


Figure 1.5. Photo-excitation d'un semi-conducteur [23].

7. Procédé Plasma froid

Les plasma froids, générés par des décharges électriques, produisent des radicaux hydroxyles à partir de l'eau ou de l'air [54].



8. Sonolyse (Ultrasons)

Les ultrasons provoquent la formation de bulles de cavitation qui, en éclatant, génèrent des radicaux hydroxyles à partir de l'eau [56].



9. Electro-Fenton

Le peroxyde d'hydrogène est généré par électro réduction de l'oxygène dissous, suivi de la formation de radicaux hydroxyles dans une réaction de type Fenton [54, 55].

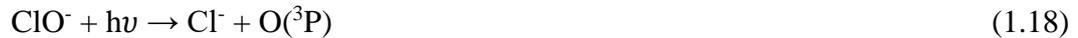


10. Photo électro-Fenton

Combine l'irradiation UV avec le procédé électro-Fenton, augmentant la production de radicaux hydroxyles en régénérant les ions Fe^{2+} [55].

11. UV/Chlore

Le chlore photolysé génère directement ou indirectement les radicaux hydroxyles [57].



Ces procédés sont utilisés pour dégrader les polluants organiques dans les eaux usées et industrielles, grâce à l'activité élevée des radicaux hydroxyles.

Étant donné que l'objectif de ce travail repose sur l'étude du comportement cinétique des radicaux libres participant à la dégradation d'un colorant par photolyse de l'ion hypochlorite, on a jugé utile de passer en revue le procédé d'oxydation avancée UV/Chlore. En quoi il consiste ? et quels sont les travaux effectués sur ce procédé jusqu'alors ?

1.C.7. Procédé d'oxydation avancé basé sur la photolyse du chlore

Récemment, le procédé UV/chlore a été exploré comme une alternative au procédé UV/ H_2O_2 et a été testé dans diverses installations de traitement de l'eau, tant à l'échelle pilote qu'à grande échelle, pour des applications telles que la réutilisation de l'eau, la production d'eau potable et la décontamination des eaux souterraines.

Deux cent dix-huit articles de revues scientifiques, ont été identifiés dans la base de données SCOPUS en utilisant les mots-clés « UV », « chlore » et « oxydation avancée », consultés le 12 janvier 2019 par Kishimoto [57]. Après avoir manuellement exclu les articles non pertinents aux AOP UV/chlore, 77 articles ont été retenus. Le nombre d'articles publiés chaque année est présenté dans la Figure 1.6. Cette figure illustre clairement que le nombre d'articles consacrés aux AOP UV/chlore a connu une forte augmentation depuis 2016. Ainsi, les processus UV/chlore constituent de nouvelles AOP, et des connaissances scientifiques et techniques se sont rapidement accumulées ces dernières années [57]

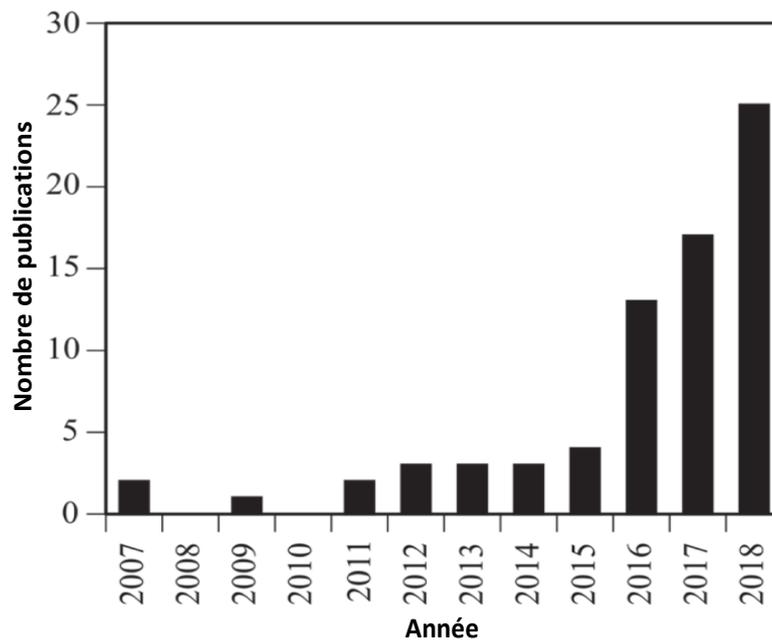


Figure 1.6. Nombre de publications sur les processus d'oxydation avancés (POA) utilisant l'UV et le chlore chaque année [57]

Comme l'ont souligné Allmand et al. [58], la photodécomposition du chlore dans l'eau est un sujet d'étude depuis les années 1850. Buxton et Subhani [59] ont démontré que le mécanisme de photodécomposition de l'ion hypochlorite est complexe et dépend de la longueur d'onde utilisée pour l'irradiation. Ce processus conduit à la formation de chlorure (Cl^-), chlorate (ClO_3^-), chlorite (ClO_2^-) et d'oxygène comme produits finaux, tout en générant in situ des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et des radicaux chlore ($\text{Cl}\cdot$), ainsi que de nombreux autres intermédiaires instables.

Quelques travaux de recherche réalisés pendant trois décennies successives, de 1970 à 1992, ont montré que l'UV/ Cl_2 peut oxyder ou minéraliser complètement des composés organiques résistants au chlore dans l'obscurité et aussi à la photolyse directe. Ces réactions

ont été démontrées dans le cas de l'éthanol, du n-butanol et de l'acide benzoïque à pH inférieur à 10 et à environ 350 nm [60], de l'éther diméthylique de glycol éthylène et de substrats apparentés, des acides acétique et propionique à pH supérieur à 12 avec une lampe Hg haute pression [50, 51], de l'acide benzoïque à pH supérieur ou égale à 12 et à $\lambda = 253,7$ nm et $\lambda \geq 350$ nm [52], de l'acide benzoïque et du nitrobenzène à pH 6 et $\lambda \geq 350$ nm [51], du 1-chlorobutane, du n-octanol et du nitrobenzène à des longueurs d'onde de lumière solaire [61,62].

En effet, Le chlore offre des avantages spécifiques pour les processus utilisant la lumière solaire, car il peut absorber des longueurs d'onde plus longues. En revanche, les AOP basés sur le H₂O₂ et le persulfate sont limités à la lumière UV-C en raison de leur faible absorptivité molaire [63–66]. La photolyse du chlore se distingue par l'utilisation d'un désinfectant rentable et largement accessible, ce qui en fait une option plus économique. De plus, ce processus élimine la nécessité de neutraliser le chlore résiduel, une étape requise dans les systèmes UV/persulfate et UV/H₂O₂ [67].

Les systèmes UV/chlore s'appuient généralement sur des lampes à vapeur de mercure basse pression (LP-UV) comme principale source de lumière UV. Toutefois, pour optimiser l'efficacité énergétique de ce processus, différentes lampes UV ont été utilisées, y compris des lampes à vapeur de mercure à pression moyenne (MP-UV), des lampes excimères et des diodes électroluminescentes UV (UV-LED). En outre, peu de recherches ont examiné la faisabilité de l'utilisation de la radiation solaire comme source de lumière UV pour les AOP UV/chlore [22, 68-71].

L'activation photo catalytique du chlore dépend de plusieurs facteurs, tels que le pH de la solution, la longueur d'onde d'irradiation, la dose de chlore, les matrices de l'eau et la température de la solution. A titre d'exemple, dans les recherches menées par Yin et al. [72], des lampes UV-LED, émettant à quatre longueurs d'onde dans le spectre UV-C et proche UV-C (257,7 nm, 268 nm, 282,3 nm et 301,2 nm), ont été utilisés pour analyser l'effet de la longueur d'onde sur la photolyse du chlore et la génération subséquente de radicaux réactifs.

Les vitesses de photodégradation basés sur la fluence de l'acide hypochloreux (HOCl) et de l'hypochlorite (OCl⁻) ont montré une corrélation monotone avec leurs coefficients d'absorption molaire et leurs rendements quantiques respectifs. Les vitesses de photodégradation du chlore étaient nettement plus influencées par les coefficients d'absorption molaire (0,949) que par les rendements quantiques (0,055) [73].

Les résultats de la modélisation ont indiqué que la constante de vitesse maximale basée sur la fluence ($1,46 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$) a été obtenue à 289,7 nm et à un pH de 9,95.

L'influence de la longueur d'onde sur les taux de photo dégradation était plus marquée en conditions alcalines qu'acides [73].

De plus, la sensibilité au pH était la plus forte à la plus grande longueur d'onde étudiée. La génération de $\cdot\text{OH}$ et d'espèces réactives du chlore (ERC) montrait des dépendances inverses vis-à-vis de la longueur d'onde à pH 6. Cependant, à pH 7, la formation de $\cdot\text{OH}$ et de ERC augmentait avec l'augmentation de la longueur d'onde. En outre, une concentration plus élevée de $\cdot\text{OH}$ a été observée à pH 6 par rapport au pH [71].

Le processus UV/chlore pourrait être amélioré grâce à l'utilisation de catalyseurs, comme le montre l'étude récente de Cheng et al [74] sur l'élimination de la carbamazépine (CBZ) avec le système UV₃₆₅/TiO₂/chlore. Ce système a permis d'obtenir une constante cinétique pseudo premier ordre, 34,2 et 3,9 plus élevée que celle des systèmes sans TiO₂ et sans chlore, respectivement. Dans ce contexte, le chlore joue un double rôle : il agit comme un catalyseur pour augmenter la production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sans être consommé et comme précurseur radicalaire, contribuant ainsi à la formation de $\cdot\text{OH}$ et d'espèces chlorées réactives [74].

L'augmentation de la dose de TiO₂, allant de 1,0 à 20,0 mg/L, ainsi que des intensités lumineuses croissantes (0,1 à 0,33 mW/cm²) et une diminution de la dose de chlore (5,0 à 1,0 mgCl₂/L), ont également conduit à une augmentation de la constante cinétique de dégradation de carbamazépine (k_{CBZ}). Cependant, bien qu'une hausse du pH entraîne une concentration plus élevée d'espèces réactives, la transformation de $\cdot\text{OH}$ et Cl \cdot en ClO \cdot , espèce moins réactive, a réduit k_{CBZ} entre pH 6,0 et 9,0 [75].

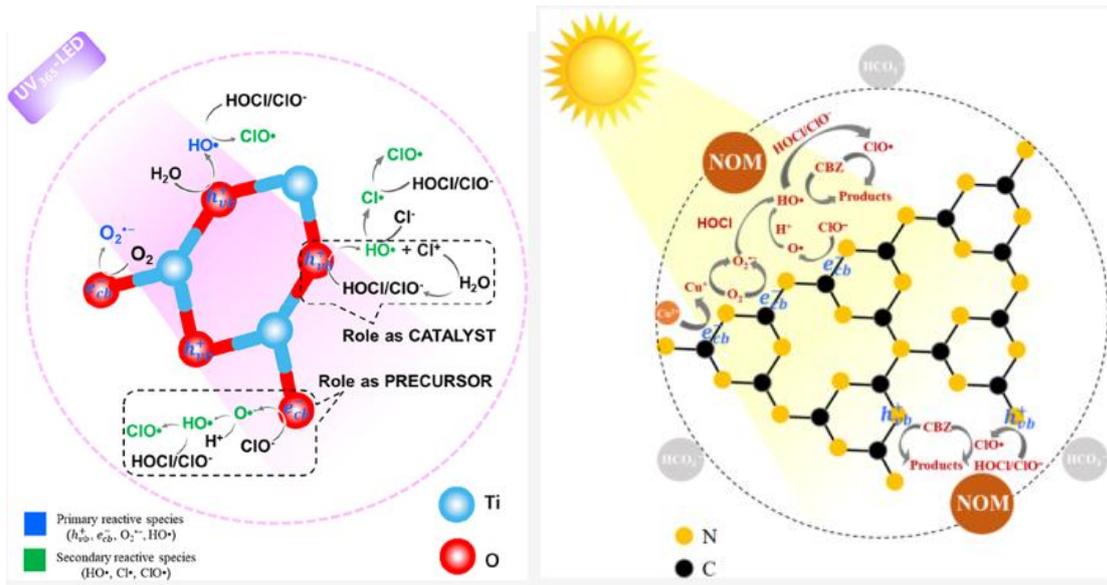


Figure 1.7. Mécanismes de dégradation photocatalytique [14; 74]

(a).Activation Photocatalytique du Chlore par Lumière Ultraviolette Proche : Mécanismes Novateurs d'Activation du Chlore.

(b).Processus d'Activation Photocatalytique du Chlore par Lumière Visible pour la Dégradation de la Carbamazépine dans l'Eau Potable

Un autre processus utilisant le nitrure de carbone graphitique ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) dans le système lumière visible/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /chlore a montré une amélioration significative de la constante de dégradation pseudo-premier ordre pour la carbamazépine. Cette méthode a permis d'obtenir des vitesses de dégradation respectivement 16 et 7 fois supérieures à ceux des systèmes ne contenant pas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ou de chlore. Le système a également démontré une performance stable lors de cycles d'utilisation répétés et s'est avéré particulièrement efficace en présence de matière organique naturelle (MON), Contrairement aux AOP UV/TiO₂ ou UV/Chlore, ce système est moins affecté par la NOM en raison de sa faible absorption lumineuse dans les longueurs d'onde visibles et de sa capacité réduite à piéger les espèces réactives liées à la surface [14, 75].

La photolyse du chlore est un processus chimique complexe, influencé par la longueur d'onde et la forme du chlore présente, variant en fonction du pH de la solution [74]. L'acide hypochloreux (HClO), ayant un pKa de 7,5, est majoritaire dans la plage de pH de 4,0 à 6,0. En revanche, tout le chlore est présent sous forme d'hypochlorite (ClO⁻) à des pH supérieurs à 10 [64, 74, 76]. La figure ci-après montre la spéciation du chlore en fonction du pH.

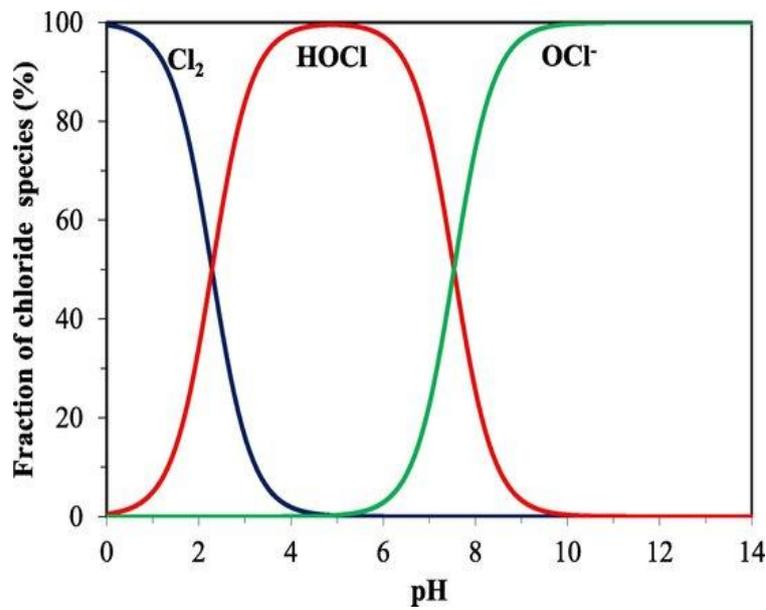


Figure 1.8. Spéciation du chlore dans une solution de 0,5 mM de chlore total en fonction du pH. Ce diagramme a été établi sur la base des équations d'équilibre.: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ et $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}^+$ utilisant $K_{a1} = 3.94 \times 10^{-4} \text{ M}^2$ et $K_{a2} = 2.9 \times 10^{-8} \text{ M}$ at 25 °C, respectivement. [76-79].

L'acide hypochloreux absorbe principalement à 236 nm ($\epsilon \sim 102 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), tandis que l'ion hypochlorite présente une bande d'absorption dépassant 350 nm, atteignant un pic à 294 nm ($\epsilon \sim 375 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ce qui le rend efficace pour l'activation par la lumière solaire [74, 76].

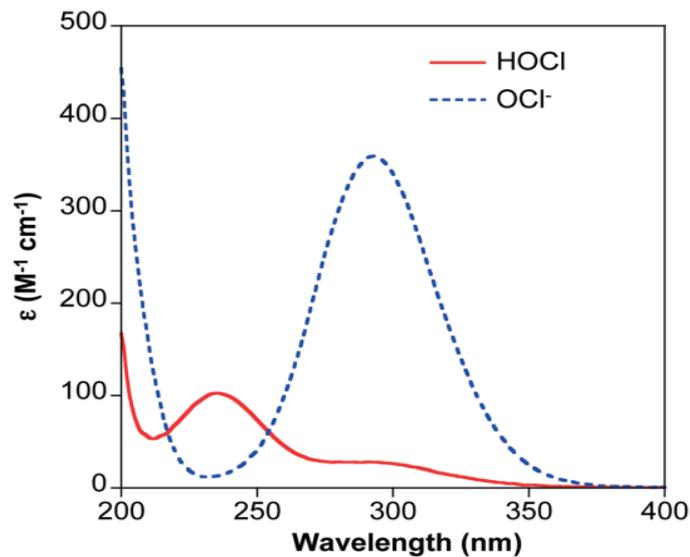


Figure 1.9. Spectre UV de HOCl et ClO⁻ dans l'eau [13, 77]

La photolyse de HClO génère des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et des radicaux chlorés ($\text{Cl}\cdot$) avec des rendements quantiques (Φ) diminuant avec la longueur d'onde [65], en revanche, celle de ClO^- produit des radicaux oxygène ($\text{O}\cdot$) et deux états excités d'oxygène $\text{O}({}^1\text{D})$ et $\text{O}({}^3\text{P})$. La figure 1.9 résume les principales réactions de photolyse du HClO/ ClO^- [65].

Tableau 1.5. Mécanismes de réaction de photolyse de HClO/ ClO^- et rendement quantique [65, 77-79]

Réaction	Paramètre	254 nm (UV-C)	303-313 UV-B	355-365 (UV-A)	>300 (Hg)	200-400nm (MP UV)
1. $\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Cl}\cdot$	Φ_{HOCl}	1,0-2,8	N/A	D/D	D/D	1,06-3,7
	$\Phi_{\cdot\text{OH}}$	1,4	1,0	D/D	D/D	0,79
2. $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}\cdot + \text{Cl}\cdot$ $\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	Φ_{ClO^-}	0,85-2,4	0,39-0,87	0,60	D/D	0,9-1,7
	$\Phi_{\cdot\text{OH}}$	0,278	0,127	0,08	D/D	D/D
3. $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{Cl}\cdot$ $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	$\Phi_{\text{O}({}^1\text{D})}$	0,133	0,020	0,00	D/D	D/D
4. $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{Cl}\cdot$ $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$\Phi_{\text{O}({}^3\text{P})}$	0,074	0,075	0,28	D/D	D/D

D/D : Données non disponibles.

Enfin les principales réactions dans le processus d'oxydation avancée par photolyse du chlore dans les systèmes d'eau douce rapportées par C. K. Remucal et al [77], sont résumées dans le tableau ci-après.

Tableau 1.6. Principales réactions de la photo décomposition de HOCl/ClO⁻ [77].

Reaction
$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$
$\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}^-$
$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$
$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OCl}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$
$\cdot\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
$\cdot\text{OH} + \text{OCl}^- \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{OH}^-$
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HOCl}^-$
$\text{Cl}\cdot + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
$\text{Cl}\cdot + \text{OCl}^- \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{Cl}^-$
$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$
$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl}^- + \text{H}^+$
$\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{Cl}^-$
$\text{Cl}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HOCl}^-$
$\text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HOCl}^- + \text{H}^+$
$\text{HOCl}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Cl}^-$
$\text{HOCl}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{OH}^-$
$\text{HOCl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_3 + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}_3^-$

1.D. Conclusion

En résumé, nous avons exploré en profondeur la problématique de la pollution de l'eau, en portant une attention particulière à celle générée par les colorants de l'industrie textile. Dans un premier temps, nous avons présenté la pollution de manière générale, en la classifiant et en identifiant ses différentes sources. Ensuite, nous avons focalisé notre analyse sur les colorants textiles, en discutant leurs structures, leurs classifications, et leurs impacts sur l'environnement, incluant leurs effets potentiels sur la santé humaine, soulignant ainsi la nécessité de traitements appropriés avant leur rejet dans le milieu naturel.

Nous avons ensuite évalué les actions curatives conventionnelles et leurs limites, ce qui a permis de mettre en lumière l'importance de recourir à des méthodes plus efficaces, comme les procédés d'oxydation avancés (POA). La troisième partie a donc été dédiée aux POA, en retraçant leur historique à travers les travaux effectués sur ce domaine et en détaillant les mécanismes de production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ainsi que leur rôle

dans les procédés d'oxydation. Parmi les diverses technologies générant ces radicaux, nous avons mis un accent particulier sur le procédé UV/chlore et spécifiquement UV_{solaire}/chlore, en le détaillant et en justifiant son application en tant que solution innovante pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles, conformément à l'objectif de notre étude.

***CHAPITRE II - OUTILS DE SIMULATION ET DONNEES DE
VALIDATION***

CHAPITRE II - OUTILS DE SIMULATION ET DONNEES DE VALIDATION

2.1 Introduction

La photolyse du chlore par rayonnement ultraviolet (UV/chlore) produit des radicaux HO^\bullet et Cl^\bullet , dont une partie se transforme ensuite en espèces réactives chlorées (ERC) telles que $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et ClO^\bullet et en espèces réactives oxygénées (ERO) comme HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}_3^{\bullet-}$. Ces radicaux sont responsables de l'effet d'oxydation avancée des processus UV/chlore. Des études fondamentales montrent que des conditions acides favorisent les processus UV/chlore en modifiant le rendement quantique de la photolyse du chlore, en déplaçant les équilibres des espèces radicalaires et en changeant l'effet de piégeage des radicaux du chlore libre. Des études comparatives révèlent que les processus UV/chlore sont généralement plus écoénergétiques que les processus UV/péroxyde d'hydrogène et UV/persulfate. Bien que la formation de sous-produits indésirables par les réactions des ERC soit préoccupante, les recherches d'application dans des eaux réelles montrent que les processus UV/chlore n'augmentent pas beaucoup la formation de sous-produits de désinfection. [13].

L'objectif de ce chapitre est d'effectuer une analyse assez approfondie sur le comportement des différentes espèces intervenant dans le traitement du polluant par procédé d'oxydation avancée. Nous allons mettre l'accent sur les méthodes utilisées pour cette analyse.

Le chapitre est organisé de la façon suivante :

La première partie consiste en la présentation du colorant modèle utilisé ainsi que la procédure expérimentale, réalisée au laboratoire des procédés avancés du LIPE, dont les résultats vont servir de données pour mettre en œuvre ce travail.

La deuxième partie concerne la présentation d'une part, du modèle cinétique élaboré et d'autre part, du logiciel utilisé dans le cadre de la simulation de la cinétique de dégradation du polluant modèle ainsi que les résultats expérimentaux obtenus.

2.2 Rhodamine B

Le colorant modèle utilisé dans cette étude est la Rhodamine B, ou 9-(2-carboxyphényl)-3,6-bis(diéthylamino) xanthylum chlorure. C'est un colorant de la famille des xanthènes. Il est cationique et se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre, une fois solubilisé, sa couleur devient rouge à violet, il est inodore, très soluble dans l'eau, 50 g/l

à 20°C, le méthanol et l'éthanol. Molécule lourde de masse molaire 479,02 g/mol, de formule chimique $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ [80], sa structure est représentée par la figure suivante.

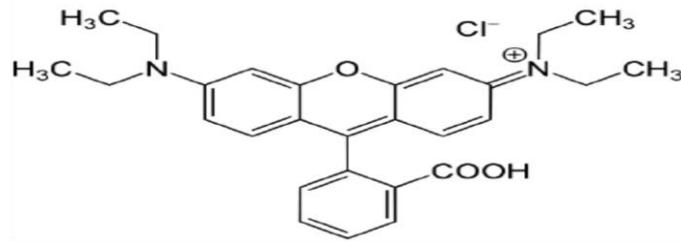


Figure 2.1 Structure chimique de la Rhodamine B (RhB) [81].

Quant à son utilisation, la rhodamine B est largement utilisée comme colorant pour tissus (coton, cuir, soie...etc.) et comme pigment dans les préparations pharmaceutiques et cosmétiques, utilisée aussi comme traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement. En raison de son caractère fluorescent, elle est facilement, et à peu de frais, détectables par des instruments appelés fluoromètres. La rhodamine B ainsi que ses homologues sont utilisées abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence [81].

Il est essentiel de souligner que la rhodamine B est dangereuse si elle est ingérée par les humains et les animaux, et peut provoquer des irritations cutanées, oculaires et même respiratoires. En raison de ses effets néfastes sur la santé. Les Etats-Unis d'Amérique ont limité son emploi dans l'industrie cosmétique. Effectivement, l'accumulation de cette substance dans l'organisme avec le temps peut même entraîner des problèmes de santé graves menant au cancer. [81].

2.3. Présentation des Équipements et Réactifs

Cette section est dédiée à une analyse détaillée des équipements et des réactifs employés dans la préparation des solutions réalisés au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) à la Faculté Génie des Procédés de l'Université Saleh Boubnider-Constantine 3 par H. Bouchoucha [82]. Elle aborde également les conditions opératoires mises en place pour garantir le succès des essais de dégradation. De plus, les procédures expérimentales et les méthodes d'analyse utilisées pour évaluer l'efficacité de la dégradation sont reportées avec précision.

2.3.a. Réactifs

La Rhodamine B (abréviation : RhB ; numéro C.I. : 45170 ; formule moléculaire : $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, Poids Moléculaire : 479,01 g/mol) a été acquise auprès de Sigma–Aldrich. La solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl) (chlore disponible ~16%) a été fournie par la société Henkel-Algeria. Tous les autres réactifs (tert-butanol, acide benzoïque, NaOH et H_2SO_4) étaient des produits commerciaux de la plus haute pureté (Sigma-Aldrich).

2.3.b. Configuration

L'installation expérimentale, illustrée à la Figure 2.2, se composait d'un réacteur en verre Pyrex à double enveloppe (250 mL) situé dans une chambre d'un simulateur commercial Suntest (Suntest CPS+, Atlas). Ce simulateur était équipé d'une lampe à arc au xénon, dont la plage d'émission était limitée aux longueurs d'onde comprises entre 280 et 800 nm, avec une irradiance maintenue à 500 W. 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 lumineuse était fixe. Les expériences ont été réalisées dans une plage de température de 25 à 55 °C, avec une température surveillée par un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel et maintenue à la valeur désirée en faisant circuler de l'eau provenant d'un bain thermostatique (RC6 Lauda) à travers une enveloppe entourant la cellule. Le pH de la solution a été surveillé pendant la réaction à l'aide d'un pH-mètre (Jenway 3505).

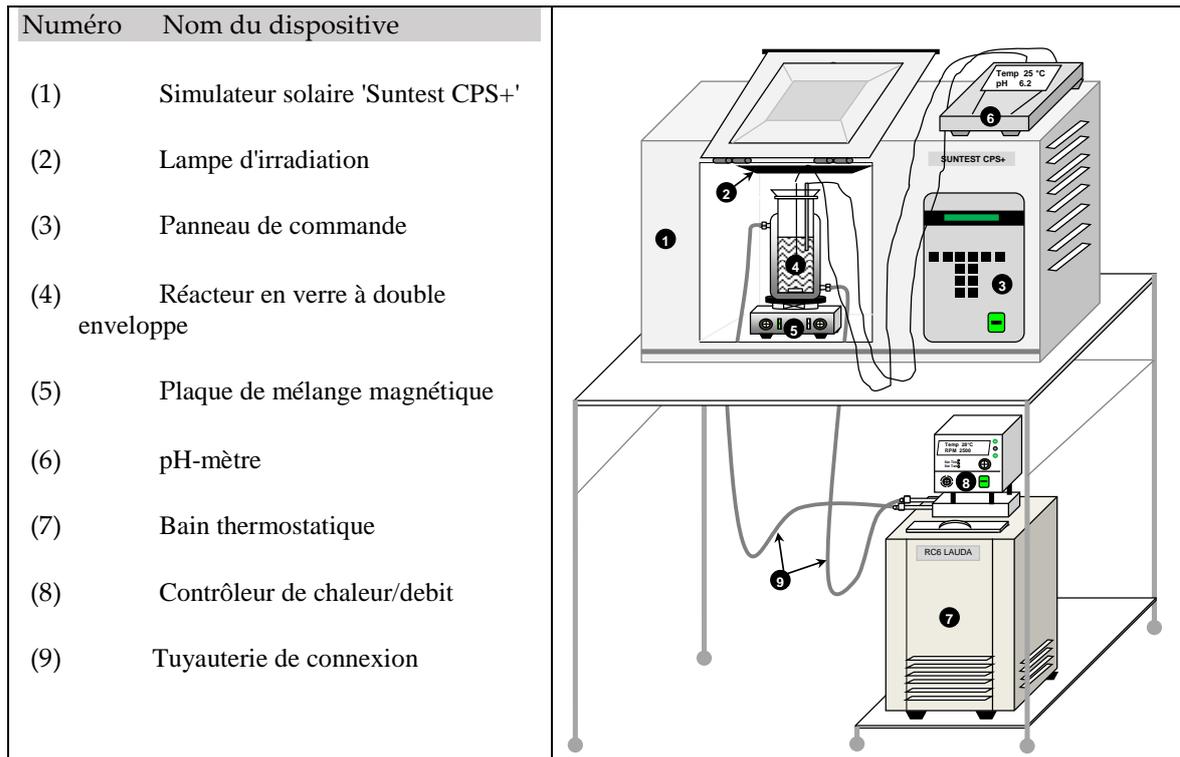


Figure 2.2. Schéma de l'installation expérimentale au laboratoire des procédés avancés du LIPE.

2.3.c. Procédure

Le dispositif expérimental utilisé, inclue un réacteur en verre Pyrex de 250 mL avec une chemise à eau, placé dans un simulateur Suntest CPS+ d'Atlas. Ce simulateur fonctionne à une intensité de radiation de 500 W, utilisant une lampe à arc Xe émettant dans la plage de 280 à 800 nm. Environ 0,5 % des photons émis sont en dessous de 300 nm et environ 7 % entre 300 et 400 nm, tandis que le spectre d'émission de 400 à 800 nm est similaire à celui de la lumière du soleil. La température pendant les expériences, réalisées entre 25 et 55 °C, est mesurée par un thermocouple plongé dans le mélange réactionnel. De l'eau provenant d'un bain contrôleur (RC6 Lauda) circulait dans la chemise du réacteur pour réguler la température. Le pH est contrôlé à l'aide d'un pH-mètre Jenway 3505. Un agitateur magnétique à 300 tr/min pour mélanger en permanence les 200 mL de solution de RhB irradiée, et des échantillons sont prélevés pour mesurer l'absorbance du colorant à $\lambda_{\max} = 551$ nm avec un spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V-730). Chaque expérience est répétée trois fois pour obtenir des valeurs moyennes avec des barres d'erreur.

2.4. Modèle cinétique et approche computationnelle

Les réactions radicalaires jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus chimiques, notamment dans les domaines de l'oxydation avancée, la photolyse et la dégradation des polluants. Ces réactions se caractérisent par la génération et la propagation de radicaux libres, des espèces hautement réactives participant à une série de réactions en chaîne. La modélisation cinétique de ces réactions est cruciale pour comprendre et prédire l'évolution des concentrations des différentes espèces au cours du temps.

2.4.1. Chemins de décomposition photolytique du ClO⁻

Comme on l'a mentionné, La photolyse de l'ion hypochlorite est plus complexe que celle de l'acide hypochloreux. Ce dernier conduit à la formation directe des radicaux hydroxyle et chlore, Buxton et Subhani [59] ont étudié attentivement la photolyse de ClO⁻ à l'aide de techniques de photolyse par éclairs et ont identifié les réactions photochimiques de ClO⁻ qui engendre des radicaux oxygène (O[•]) ainsi que deux états excités de l'oxygène, à savoir O(¹D) et O(³P) selon les réactions R₁-R₃ ci-dessous (tableau 2.1). Ce sont les réactions d'initiation de la chaîne radicalaire de dégradation du polluant.

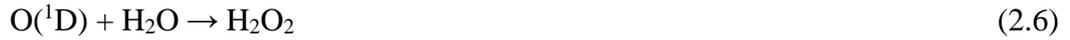


La voie O(³P) de la photolyse de l'hypochlorite (ClO⁻) montre que le rendement quantique augmente avec la longueur d'onde 0,074 à 253,7 nm, 0,075 à 313 nm et 0,28 à 365 nm (tableau 1.5) . Ainsi, il existe un potentiel considérable pour exploiter la lumière solaire, y compris la lumière UV comprise entre 300 et 400 nm, pour activer l'hypochlorite, en particulier en raison de sa bande d'absorption qui présente un pic à 294 nm (figure 1.9). Cependant, la voie O(¹D) n'est pas favorisée par la lumière solaire, car le rendement quantique de ClO⁻ à 365 nm est nul [71].

Les espèces actives d'oxygène, telles que le radical anion oxygène (O^{•-}) et l'oxygène singulet (O(¹D)), participent aux réactions suivantes (tableau 2.1):



Cette réaction est la réaction globale de deux réactions qui sont :



Le peroxyde d'hydrogène est ensuite photolysé et donne deux radicaux hydroxyles [83].



L'oxygène dissous (O_2), réagit avec l'oxygène triplet ($\text{O}(^3\text{P})$) et produit de l'ozone (O_3) [59].



L'oxygène triplet ($\text{O}(^3\text{P})$), en réagissant avec ClO^- produit également ClO_2^- selon la réaction (2.9) [59]:



$\text{O} (^3\text{P})$ réagit également avec H_2O_2 et génère aussi le radical $\cdot\text{OH}$ [59].



D'autre part $\text{O}(^3\text{P})$ produit $\cdot\text{OH}$ en réagissant avec l'anion HO_2^- , celui-ci est généré à partir de la décomposition de H_2O_2 selon les réactions ci-après :



Une autre réaction équilibrée induisant la formation du radical hydroxyle :



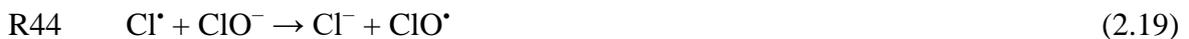
La photo décomposition de ClO^- , selon la réaction 2.1, engendre aussi la formation du radical chlore qui est plus sélectif que $\cdot\text{OH}$ mais autant réactif.



L'ion radical Cl_2^* est produit à partir de l'ion radical superoxyde O_2^* ainsi qu'à partir du radical chlore Cl^* , selon les réactions suivantes :



ClO^* provient de la réaction de Cl^* ou de $\cdot\text{OH}$ avec l'ion hypochlorite (Réactions 30 et 44 dans le Tableau 2.1)



Les radicaux chlorés générés lors de ces réactions sont essentiels pour la dégradation des contaminants aqueux et possèdent des potentiels redox élevés (2,43 V pour Cl^\bullet , 2,13 V pour $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et 1,5–1,8 V pour ClO^\bullet) [83]. Cl^\bullet est plus sélectif qu' $\bullet\text{OH}$ et interagit préférentiellement avec des substrats riches en électrons [84, 85]. $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ interagit de manière préférentielle avec une variété de composés organiques, bien qu'il soit généralement moins réactif que $\bullet\text{OH}$ et Cl^\bullet [77, 78].

En ce qui concerne les molécules organiques, les vitesses de réaction de ces radicaux sont d'environ 10^2 à $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, 10^7 à $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour ClO^\bullet et 10^8 à $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour Cl^\bullet et $\bullet\text{OH}$ [75, 77, 86-89]. Ces valeurs particulièrement élevées pour Cl^\bullet et $\bullet\text{OH}$, soulignent leur efficacité dans le traitement des eaux polluées.

Pour les réactions impliquées dans la photolyse de ClO^- , le processus de dégradation de RhB comprend des étapes d'initiation, de propagation et de terminaison ainsi que d'inhibition, comme exemple, on cite certaines d'entre elles :

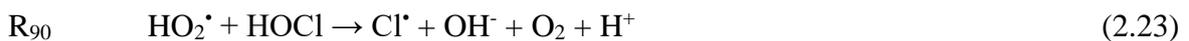
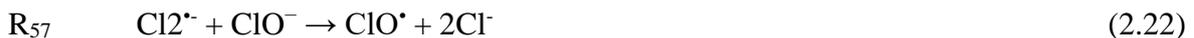
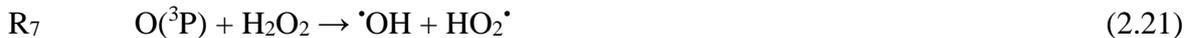
Initiation

C'est l'étape de formation de certains radicaux.



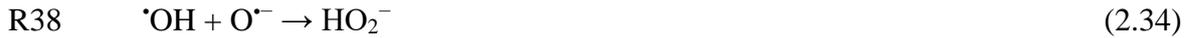
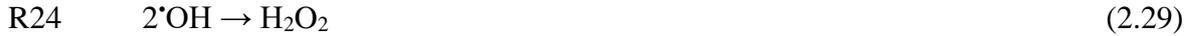
Propagation

Les radicaux générés lors de l'initiation participent à des réactions successives où ils réagissent avec d'autres molécules pour créer de nouveaux radicaux. On donne quelques exemples de réactions de propagation :



Terminaison

Les radicaux libres finissent par se recombiner, formant des produits plus stables et mettant fin à la chaîne de réactions.



Inhibition

Parfois, certaines espèces peuvent ralentir ou bloquer la chaîne radicalaire en neutralisant les radicaux libres.



Le tableau 2.1 résume les 144 réactions chimiques utilisées pour étudier la cinétique de dégradation de RhB. Ce schéma inclut les constituants initiaux (ClO^- , RhB, H_2O , O_2 , H^+ et OH^-), divers radicaux réactifs ($\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\text{ClOH}\cdot$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_3^{\cdot-}$), plusieurs intermédiaires/produits non radicaux libres (O_3 , ClO_2^- , ClO_3^- , H_2O_2 , HO_2^- et Cl_2O_2), ainsi que les réactions des radicaux libres et des oxydants avec la Rhodamine B et des piègeurs

de radicaux comme le tert-butanol (TBA) et l'acide benzoïque (AB). Les réactions chimiques et leurs constantes de vitesse proviennent de diverses références spécialisées (comme indiqué dans le tableau 2.1), à l'exception des constantes de vitesse des réactions R₁-R₃, R₁₂₅ et R₁₂₇-R₁₃₃, qui ont été déterminées dans cette étude.

Tableau 2.1. Équations du Modèle pour la Dégradation de la RhB dans une Solution Basique d'Hypochlorite Photoactivée par le Soleil (pH 11). Abréviations : TBA : Alcool Tert-butyle, BA : Acide Benzoïque, Prod_1 à Prod_11 : Espèces Non Spécifiées (provenant des sources).

Numéro	Reaction	Constante cinétique	Ref.		
R ₁ R ₂ R ₃	ClO⁻ photolyse Rxns	$\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$?	Cette étude	
		$\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{Cl}^-$?	Cette étude	
		$\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{Cl}^-$?	Cette étude	
R ₄	O(¹D)/O(³P) Rxns	$\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2^\bullet\text{OH}$	$1.2 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₅		$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₆		$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^\bullet$	$9.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₇		$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{HO}_2^\bullet$	$1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₈		$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{HO}_2^- \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}_2^\bullet$	$5.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₉		$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$4.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₁₀		$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(\text{}^3\text{P})$	$4.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	[85]	
R ₁₁		Speciations Rxns	$\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$1.41 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	[85]
R ₁₂			$\text{H}^+ + \text{ClO}^- \rightarrow \text{HOCl}$	$5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[61]
R ₁₃			$\text{HOCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0.182 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R ₁₄	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$		$0.27 \text{ M}^{-1}\text{s}$	[90]	
R ₁₅	$\text{HOCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\text{OH}^-$		$1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₁₆	$\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$		$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₁₇	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$		$8.6 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$	[90]	
R ₁₈	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$		$5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]	
R ₁₉	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$		0.13 s^{-1}	[61]	
R ₂₀	$\text{H}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$		$5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[61]	
R ₂₁	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$		0.001 s^{-1}	[90]	
R ₂₂	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$		$1.0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]	
R ₂₃	•OH Rxns	$\bullet\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[91]	
R ₂₄		$2^\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[91]	
R ₂₅		$\bullet\text{OH} + \text{ClO}^\bullet \rightarrow \text{ClO}_2^\bullet + \text{H}^+$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₂₆		$\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[61]	
R ₂₇		$\bullet\text{OH} + \text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$7.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]	
R ₂₈		$\bullet\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{OH}^-$	$1.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]	
R ₂₉		$\bullet\text{OH} + \text{Cl}_2^\bullet \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85, 90]	
R ₃₀		$\bullet\text{OH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{OH}^-$	$8.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]	
R ₃₁		$\bullet\text{OH} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85,90]	
R ₃₂		$\bullet\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HOCl}^\bullet$	$4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]	

Numéro	Reaction	Constante cinétique	Ref.
R33	$\cdot\text{OH} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{ClO}_2\cdot$	$4.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R34	$\cdot\text{OH} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_3\cdot + \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R35	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[61]
R36	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\cdot^-$	$7.05 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[61]
R37	$\cdot\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.25 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R38	$\cdot\text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R39	$\cdot\text{OH} + \text{ClO}_2\cdot \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	$4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R40	$\cdot\text{OH} + \text{O}_3\cdot^- \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2\cdot^-$	$8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R41	$\cdot\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2\cdot$	$1.05 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R42	Cl\cdot Rxns $2\text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2\cdot$	$8.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85,90]
R43	$\text{Cl}\cdot + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}\cdot + \text{H}^+$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[92,93]
R44	$\text{Cl}\cdot + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}\cdot$	$8.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[92,93]
R45	$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_3\cdot$	$5.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R46	$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl}^- + \text{H}^+$	$2.05 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R47	$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\cdot^-$	$8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]
R48	$\text{Cl}\cdot + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl}^-$	$1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]
R49	$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]
R50	$\text{Cl}\cdot + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Prod}_1$	$1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R51	$\text{Cl}\cdot + \text{ClO}_2\cdot \rightarrow \text{Prod}_2$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R52	$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}_2\cdot^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R53	$\text{Cl}\cdot + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2\cdot + \text{Cl}^-$	$7.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R54	Cl$_2\cdot^-$ Rxns $2\text{Cl}_2\cdot^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	$8.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R55	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl}^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R56	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl}^- + \text{Cl}^-$	$4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R57	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}\cdot + 2\text{Cl}^-$	$2.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R58	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Cl}^-$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85,90]
R59	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[90]
R60	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R61	$\text{Cl}_2\cdot^- \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{Cl}^-$	$6.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	[85]
R62	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{ClO}_2\cdot \rightarrow \text{Prod}_3$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R63	ClO\cdot Rxns $2\text{ClO}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	$2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[94]
R64	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[94]
R65	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[94]
R66	$\text{ClO}\cdot + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2\cdot + \text{ClO}^-$	$9.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R67	Ozone Rxns $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	$48 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[95]
R68	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_3\cdot^- + \text{HO}_2\cdot$	$5.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R69	$\text{O}_3 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{O}_3\cdot^-$	$1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R70	$\text{O}_3 + \text{ClO}^- \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{Cl}^-$	$110 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R71	$\text{O}_3 + \text{ClO}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}_2^-$	$30 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R72	$\text{O}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}^-$	$0.0016 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R73	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot$	$0.0272 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R74	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{OH} + \text{O}_2\cdot^-$	$5.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R75	$\text{O}_3 + \text{Cl}_2\cdot^- \rightarrow \text{Prod}_4$	$9.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R76	$\text{O}_3 + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3\cdot^-$	$1.55 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R77	$\text{O}_3 + \text{ClO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}_3\cdot$	$1230 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R78	$\text{O}_3 + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Prod}_5$	$0.0001 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]
R79	$\text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Prod}_6$	$0.0004 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[85]

Numéro	Reaction	Constante cinétique	Ref.
R ₈₀	$O_3 + ClO_2^- \rightarrow O_3^{\cdot-} + ClO_2^{\cdot}$	$2.01 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₁	ROS Rxns $H_2O_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl + O_2$	$1.3 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₂	$H_2O_2 + HOCl \rightarrow HCl + H_2O + O_2$	$1.1 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₃	$H_2O_2 + ClO^- \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2$	$1.7 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₄	$H_2O_2 + HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + \cdot OH + H_2O$	$3 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₅	$H_2O_2 + O_2^{\cdot-} \rightarrow O_2 + \cdot OH + OH^-$	$0.13 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₆	$H_2O_2 + O^{\cdot-} \rightarrow O_2^{\cdot-} + H_2O$	$4.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₇	$HO_2^- + O^{\cdot-} \rightarrow HO_2^{\cdot} + 2OH^-$	$5.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₈	$HO_2^- + O^{\cdot-} \rightarrow \cdot OH + O_2^{\cdot-}$	$4.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₈₉	$HO_2^- + ClO_2^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + ClO_2^-$	$9.57 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₀	$HO_2^{\cdot} + HOCl \rightarrow Cl^{\cdot} + OH^- + O_2 + H^+$	$7.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₁	$HO_2^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow Cl_2^{\cdot-} + H^+ + O_2$	$1.0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₂	$HO_2^{\cdot} \rightarrow H^+ + O_2^{\cdot-}$	$1.6 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₃	$HO_2^{\cdot} + O_2^{\cdot-} \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$7.9 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₄	$HO_2^{\cdot} + O_2^{\cdot-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9.7 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₅	$2 HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8.3 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₆	$HO_2^{\cdot} + ClO_2^{\cdot} \rightarrow Prod_7$	$1.0 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₇	$O_2^{\cdot-} + HOCl \rightarrow Cl^{\cdot} + OH^- + O_2$	$7.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₈	$O_2^{\cdot-} + HOCl \rightarrow Cl^- + \cdot OH + O_2$	$7.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₉₉	$O_2^{\cdot-} + ClO^- \rightarrow Cl^{\cdot} + 2 OH^- + O_2$	$2.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₀₀	$O_2^{\cdot-} + Cl_2 \rightarrow Cl_2^{\cdot-} + O_2$	$1.0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₀₁	$O_2^{\cdot-} + O^{\cdot-} \rightarrow 2OH^- + O_2$	$6.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₀₂	$O_2^{\cdot-} + Cl^- \rightarrow Prod_8$	$140 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₀₃	$O_2^{\cdot-} + ClO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + ClO_2^-$	$3.15 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₀₄	$O_2^{\cdot-} + ClO_2^- \rightarrow Prod_9$	$40 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₀₅	$O_2^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\cdot}$	$5.0 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$	[61]
R ₁₀₆	$O_2^{\cdot-} + ClO_3^- \rightarrow Prod_10$	$3.2 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₀₇	$O_3^{\cdot-} \rightarrow O_2 + O^{\cdot-}$	$3.2 \times 10^3 s^{-1}$	[85,95]
R ₁₀₈	$O_3^{\cdot-} + ClO^{\cdot} \rightarrow ClO^- + O_3$	$1.0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₀₉	$O_3^{\cdot-} + H^+ \rightarrow O_2 + \cdot OH$	$9.0 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₀	$O_3^{\cdot-} + O^{\cdot-} \rightarrow 2O_2^{\cdot-}$	$7.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₁	$O_3^{\cdot-} + ClO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + ClO_3^-$	$1.8 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₂	$2O_3^{\cdot-} \rightarrow Prod_11$	$9.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₃	$O_3^{\cdot-} + ClO_2^{\cdot} \rightarrow ClO_2^- + O_3$	$3.15 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₄	$O^{\cdot-} + ClO^- + H_2O \rightarrow ClO^{\cdot} + 2OH^-$	$2.3 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₅	$O^{\cdot-} + H_2O \rightarrow \cdot OH + OH^-$	$1.8 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[90]
R ₁₁₆	$O^{\cdot-} + O_2 \rightarrow O_3^{\cdot-}$	$3.5 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₇	$O^{\cdot-} + ClO_2^- \rightarrow OH^- + ClO_2^{\cdot}$	$1.95 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₈	$2O^{\cdot-} \rightarrow O_2^{\cdot-}$	$4.65 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₁₉	$O^{\cdot-} + ClO_2^{\cdot} \rightarrow ClO_3^-$	$2.7 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₂₀	Other RCS Rxns $HOCl^{\cdot-} \rightarrow Cl^{\cdot} + \cdot OH$	$6.1 \times 10^9 s^{-1}$	[96]
R ₁₂₁	$HOCl^{\cdot-} + H^+ \rightarrow Cl^{\cdot} + H_2O$	$2.1 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₂₂	$HOCl^{\cdot-} + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\cdot-} + OH^-$	$1.0 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₂₃	$ClO_2^{\cdot} \rightarrow Cl^{\cdot} + O_2$	$6.7 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]

Numéro		Reaction	Constante cinétique	Ref.
R ₁₂₄	Pollutants Rxns	$P + \cdot OH \rightarrow Prod_ \cdot OH$	$2.5 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$	[61]
R ₁₂₅		$P + O\cdot \rightarrow Prod_O\cdot$?	Cette étude
R ₁₂₆		$P + O_3 \rightarrow Prod_O_3$	$2450 M^{-1}s^{-1}$	[97]
R ₁₂₇		$P + Cl\cdot \rightarrow Prod_Cl\cdot$?	Cette étude
R ₁₂₈		$P + ClO\cdot \rightarrow Prod_ClO\cdot$?	Cette étude
R ₁₂₉		$P + Cl_2\cdot \rightarrow Prod_Cl_2\cdot$?	Cette étude
R ₁₃₀		$P + HOCl\cdot \rightarrow Prod_HOCl\cdot$?	Cette étude
R ₁₃₁		$P + HO_2\cdot \rightarrow Prod_HO_2\cdot$?	Cette étude
R ₁₃₂		$P + O_2\cdot \rightarrow Prod_O_2\cdot$?	Cette étude
R ₁₃₃		$P + O(^3P) \rightarrow Prod_O(^3P)$?	Cette étude
R ₁₃₄	TBA Rxns	$TBA + Cl\cdot \rightarrow Prod_Cl\cdot-TBA$	$3 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[98]
R ₁₃₅		$TBA + ClO\cdot \rightarrow Prod_ClO\cdot-TBA$	$1.30 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$	[98]
R ₁₃₆		$TBA + Cl_2\cdot \rightarrow Prod_Cl_2\cdot-TBA$	$700 M^{-1}s^{-1}$	[98]
R ₁₃₇		$TBA + \cdot OH \rightarrow Prod_ \cdot OH-TBA$	$3.80 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[99]
R ₁₃₈		$TBA + O_3 \rightarrow Prod_O_3-TBA$	$0.003 M^{-1}s^{-1}$	[100]
R ₁₃₉		$TBA + O\cdot \rightarrow Prod_O\cdot-TBA$	$5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$	[101]
R ₁₄₀	BA Rxns	$BA + Cl\cdot \rightarrow Prod_Cl\cdot-BA$	$1.8 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$	[98]
R ₁₄₁		$BA + ClO\cdot \rightarrow Prod_ClO\cdot-BA$	$< 3 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[102]
R ₁₄₂		$BA + Cl_2\cdot \rightarrow Prod_Cl_2\cdot-BA$	$2 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₄₃		$BA + \cdot OH \rightarrow Prod_ \cdot OH-BA$	$5.27 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[85]
R ₁₄₄		$BA + O\cdot \rightarrow Prod_O\cdot-BA$	$4 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$	[85]

Le processus UV/chlore a affiché des vitesses de dégradation élevés dans diverses conditions. Par exemple, dans leur analyse de la dégradation de la matière organique naturelle (NOM) par le processus UV/chlore, Wang et al. [89] ont constaté que cette méthode est particulièrement efficace pour éliminer les chromophores (environ 80%) et les fluorophores (76,4–80,8%), tandis que la réduction du carbone organique dissous (DOC) est moins marquée, se situant entre 15,1 et 18,6%. La contribution des radicaux hydroxyles s'est révélée être 1,4 fois plus élevée que celle des radicaux chlorés (Cl[•]). De même, selon la littérature [88], une étude systématique a été menée pour évaluer la dégradation de trois régulateurs lipidiques—le gemfibrozil, le bezafibrate et l'acide clofibrique—via un traitement UV/chlore. Le radical oxyde de chlore (ClO[•]) a été identifié comme contributeur principal à la dégradation du gemfibrozil et du bezafibrate, avec des constantes de vitesse de second ordre correspondantes de $4,2 (\pm 0,3) \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ et $3,6 (\pm 0,1) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$, respectivement. En revanche, la dégradation de l'acide clofibrique a été principalement attribuée à la photolyse UV et aux radicaux hydroxyles. Une corrélation linéaire a été observée entre les constantes de vitesse de premier ordre (k') pour la dégradation du gemfibrozil et du bezafibrate par photolyse et l'augmentation du dosage de chlore [88]. En

contrepartie, une relation inverse a été trouvée entre les valeurs de k' pour la dégradation du gemfibrozil, du bezafibrate et ainsi que celle de l'acide clofibrrique et le pH dans une plage allant de 5,0 à 8,4. Alors que, la contribution des espèces réactives chlorées (RCS) a montré une tendance légère à la hausse dans la plage de pH étudiée. Dans une étude menée par Fang et al. [103], les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et les radicaux chlorés (Cl^\bullet) ont été identifiés comme des contributeurs significatifs à la dégradation de l'acide benzoïque, tandis que l'implication d'autres espèces réactives, y compris le radical dichlorure ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) et le radical superoxyde (O^\bullet), a été jugée insignifiante. La vitesse globale de dégradation de l'acide benzoïque (BA) a diminué à mesure que le pH augmentait de 6 à 9. Alors que, les contributions relatives de HO^\bullet et Cl^\bullet au processus de dégradation ont évolué à 34,7% et 65,3 %, respectivement, à pH 6, à 37,9% et 62%, respectivement, à pH 9 dans les conditions expérimentales considérées. Deng et al [104] ont examiné la dégradation de la ciprofloxacine (CIP) en utilisant le processus UV/chlore. En 30 minutes, la photolyse UV et la chloration à l'obscurité n'ont atteint respectivement que 41,2% et 30,5% de dégradation de la CIP. En revanche, le processus synergique UV/chlore a entraîné une élimination de la CIP nettement améliorée, atteignant 98,5% en seulement 9 minutes. Dans des conditions aqueuses neutres, la ciprofloxacine a exhibé les constantes de vitesse de réaction pseudo-premier ordre les plus élevées pour sa dégradation. Parmi les espèces réactives impliquées, Cl^\bullet , HO^\bullet étaient les contributeurs de la photolyse UV.

Comprendre la génération d'espèces réactives est essentiel pour l'application efficace de la photolyse du chlore dans le traitement de l'eau. La distribution des oxydants réactifs dans un système UV/chlore est principalement déterminée par la réactivité du polluant avec les espèces produites, ainsi que par des conditions opératoires de traitement telles que le dosage de chlore, le pH de la solution et la longueur d'onde d'irradiation...etc. Pour évaluer les contributions de OH^\bullet , des RCS et d'autres oxydants à la dégradation des polluants, une approche novatrice a été développée. Cette méthode combine des piègeurs spécifiques de radicaux avec un modèle cinétique des radicaux libres, permettant de déterminer les profils des différentes espèces après validation du modèle par des tests expérimentaux de piégeage. En utilisant cette technique, Djaballah et al. [105] ont analysé la distribution des principaux radicaux libres impliqués dans la dégradation du vert réactif 12 à 254 nm, avec des pH de solution et des dosages de chlore variés. Leurs résultats ont indiqué que OH^\bullet était l'oxydant prédominant, comme déterminé par la technique des quencher. Avant eux, Bulman et al. [86] ont utilisé la même approche combinée pour étudier la génération d'oxydants réactifs lors de la photolyse du chlore à différentes longueurs d'onde d'irradiation (254 nm, 311nm

et 365 nm), dans une plage de pH de 6 à 10. Le nitrobenzène, l'acide cinnamique et le benzoate ont été sélectionnés comme produits chimiques témoins pour les radicaux hydroxyles, les RCS et l'ozone. Selon l'étude, les concentrations en régime permanent de $\cdot\text{OH}$ et de $\text{Cl}\cdot$ étaient plus élevées dans des conditions acides sous irradiation de 254 nm et 311 nm, tandis que les niveaux d'ozone atteignaient un pic à 254 nm dans des conditions alcalines. En raison de la plus grande absorptivité molaire de l'hypochlorite sous irradiation à haute longueur d'onde, les constantes de vitesse de dégradation du chlore augmentaient avec le pH. Les scientifiques ont conclu que la modélisation cinétique est une méthode efficace pour étudier les processus de photochimie des radicaux dans le processus UV/chlore. Cependant, les deux études mentionnées précédemment utilisaient des sources de lumière UV, et aucune approche similaire n'a été appliquée pour quantifier la génération et l'utilisation des radicaux libres dans le chlore activé par le solaire, en se concentrant particulièrement sur l'hypochlorite. L'exploration de cette approche—utilisant la lumière solaire dans des conditions très basiques—revêt une importance capitale par rapport à d'autres sources lumineuses. Cela est dû à son potentiel de réduction des coûts d'exploitation futurs de cette technique (UV/chlore) en exploitant la lumière du soleil (simulée ici par un simulateur de lumière solaire), une source d'énergie renouvelable, et vue de son adaptabilité aux niveaux de pH basiques fréquemment observés dans les effluents industriels.

Par conséquent, cette étude vise à examiner la dégradation, de l'hypochlorite activée par le soleil, de la Rhodamine B (RhB) à travers une modélisation cinétique détaillée, fournissant des informations sur les rôles des espèces réactives de l'oxygène (ERO) et des espèces réactives du chlore (ERC) dans le processus de dégradation. La modélisation cinétique a facilité la détermination des constantes de vitesse clés pour les voies radicalaires et non radicalaires de l'hypochlorite et l'oxydation de la RhB par les radicaux libres. En utilisant le logiciel de simulation cinétique open source COPASI[®], qui a été alimenté avec un mécanisme cinétique impliquant 144 réactions chimiques (tableau 2.1), le modèle cinétique des radicaux libres a été testé dans diverses conditions, y compris de températures allant de 25 à 55 °C, de divers dosages initiaux d'hypochlorite de 300 μM à 1000 μM , de concentrations de polluant variant de 10 à 25 μM et à un pH contrôlé de 11.

La Rhodamine B a été choisie comme modèle de polluant pour plusieurs raisons : (i) c'est un colorant polluant courant dont la dégradation a été largement étudiée dans la littérature [56, 106, 107], (ii) les constantes de vitesse de réaction de la RhB avec $\cdot\text{OH}$ et O_3 sont disponibles, ce qui réduit le nombre de paramètres inconnus dans le modèle cinétique de réaction, (iii) sa réaction avec le chlore est négligeable dans un milieu basique où ClO^-

2.4.2 Outil de simulation : le logiciel COPASI

COPASI, qui signifie "Complex Pathway Simulator," est un logiciel open-source conçu pour la simulation et l'analyse des réseaux biochimiques et chimiques et de leurs dynamiques. C'est en 1990 que Pedro Mendes et son équipe l'ont développé [15]. Il s'agit d'un outil performant pour développer des modèles cinétiques de réactions chimiques, simuler leur comportement et analyser leurs caractéristiques [108]

Ce logiciel transforme un réseau de réactions en un ensemble d'équations différentielles. Il propose de nombreuses fonctionnalités, notamment un nombre illimité d'espèces et de réactions. De plus, il permet de sélectionner les vitesses de réaction à partir de fonctions prédéfinies ou de les définir manuellement [109].

Le principal groupe de fonctions dans ce logiciel est le suivant [15] :

- **Modèle** : il peut être édité et visualisé selon une perspective biochimique, chimique ou mathématique.
- **Tâches** : consistant en les principales opérations numériques sur le modèle : état stationnaire, évolution temporelle, stœchiométrie, analyse du contrôle métabolique. En dessous de chaque tâche, une entrée avec les résultats apparaîtra après l'exécution de la tâche.
- **Tâches multiples** : qui sont des opérations répétant des tâches élémentaires : balayage de paramètres, optimisation et estimation de paramètres
- **Sortie** : où les graphiques et les rapports sont définis et listés.
- **Fonctions** : contenant les fonctions mathématiques disponibles, telles que les lois de vitesse.

Les recherches menées par Evan A. Haidasz et ses collègues [110] sur les réactions d'auto-oxydation des antioxydants piègeurs de radicaux (radical-trapping antioxidants RTA) illustrent parfaitement l'application du logiciel COPASI pour modéliser des systèmes de réactions radicalaires en chaîne.

Comme on vient de le mentionner, le logiciel COPASI® est un outil performant qui permet de déterminer les profils concentration-temps pour toutes les espèces impliquées dans le schéma réactionnel. Il optimise simultanément plusieurs constantes de vitesse de réaction inconnues afin d'obtenir le meilleur ajustement pour la courbe de dégradation du

micropolluant. Dans cette étude, la méthode d'optimisation déterministe Nelder-Mead Simplex, fournie par le logiciel, a été choisie pour optimiser les constantes de vitesse des réactions inconnues (R_1 – R_3 , R_{125} et R_{127} – R_{133}). Cette méthode est utilisée pour ajuster les constantes cinétiques afin de minimiser l'écart entre les prédictions du modèle et les données expérimentales, en affinant progressivement les valeurs des constantes cinétiques jusqu'à trouver le meilleur ajustement possible.

Les paramètres d'entrée du logiciel comprennent les concentrations de départ des espèces suivantes : ClO^- , RhB, O_2 , H_2O , OH^- , H^+ , le tert-butanol (TBA) et l'acide benzoïque (AB), ainsi que le schéma de réaction du tableau 2.1 et leurs constantes de vitesse correspondantes. Ensuite, le simulateur génère des profils de concentration pour chaque espèce au cours de la période d'oxydation. Le profil de dégradation expérimental de la RhB au cours du temps a été intégré dans le logiciel afin de déterminer les constantes de vitesse inconnues, y compris celles de la photolyse de ClO^- (réactions R_1 – R_3) et les réactions de la RhB avec d'autres espèces réactives (réactions R_{125} et R_{127} – R_{133}). Ce profil a été ajusté en optimisant les constantes de vitesse inconnues en tant que paramètres.

Exemple d'équation différentielle donnant la variation de la concentration du radical $\cdot\text{OH}$ en fonction du temps telle que résolue par le logiciel:

$$\begin{aligned}
 d([\cdot\text{OH}] \cdot V)/dt = & +V(3[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{HO}_2\cdot]) + V(0,13[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2\cdot]) + V(4 \cdot 10^8[\text{HO}_2\cdot] \cdot [\text{O}\cdot]) \\
 & + V(7,5 \cdot 10^6[\text{O}_2\cdot] [\text{HOCl}]) + V(9 \cdot 10^{10}[\text{O}_3\cdot] [\text{H}^+]) + V(1 \cdot 8 \cdot 10^6[\text{O}\cdot] \\
 &] [\text{H}_2\text{O}]) + V(0[\text{HOCl}]) + V(6,1 \cdot 10^9[{}^{\cdot}\text{HOCl}]) - V(2,5 \cdot 10^{10}[\text{P}][\cdot\text{OH}]) - \\
 & V(3,8 \cdot 10^{+08} \cdot [\text{TBA}][\cdot\text{OH}]) + 2V(0[\text{H}_2\text{O}_2]) - V(5,27 \cdot 10^9[\text{BA}][\cdot\text{OH}]) + V(0[\text{HO}_2\cdot]) \\
 & + 2V(1,2 \cdot 10^{11}[\text{O}({}^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}]) + V(1,6 \cdot 10^9[\text{O}({}^3\text{P})][\text{H}_2\text{O}_2]) + V(5,3 \cdot 10^9[\text{O}({}^3\text{P})][\text{HO}_2\cdot]) - \\
 & V(2 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{HOCl}]) - 2V(5,5 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\cdot\text{OH}]) - V(1 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{ClO}\cdot]) - \\
 & V(2,7 \cdot 10^7[\cdot\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2]) - V(7 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{O}_2\cdot]) - V(1,1 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{Cl}\cdot]) - \\
 & V(1 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{Cl}_2\cdot]) - V(8,8 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{ClO}\cdot]) - V(6,6 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{HO}_2\cdot]) - \\
 & V(4,3 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{Cl}\cdot]) - V(4,5 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{ClO}_2\cdot]) - V(1 \cdot 10^6[\cdot\text{OH}][\text{ClO}_3\cdot]) - \\
 & V(7,5 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{HO}_2\cdot]) - V(7,05 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{HO}_2\cdot]) - V(1,25 \cdot 10^{10}[\cdot\text{OH}][\text{OH}\cdot]) - \\
 & V(2 \cdot 10^{10}[\cdot\text{OH}][\text{O}\cdot]) - V(4 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{ClO}_2\cdot]) - V(8,5 \cdot 10^9[\cdot\text{OH}][\text{O}_3\cdot]) - \\
 & V(1,05 \cdot 10^8[\cdot\text{OH}][\text{O}_3]) + V(0,0272[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}_2]) + V(5,5 \cdot 10^6[\text{O}_3][\text{HO}_2\cdot]) \quad (2.51)
 \end{aligned}$$

Cet exemple illustre l'une des équations différentielles générées automatiquement par le logiciel COPASI à partir du mécanisme réactionnel fourni (tableau 2.1), et résolue dans le cadre de la simulation.

Il convient de noter que l'élimination du RHB par le processus UV solaire/chlore semble suivre une cinétique pseudo-première ordre ($-d[P]/dt = k_{app}[P]$), et la courbe de décroissance est décrite par l'équation de la courbe exponentielle ($P/P_0 = e^{(-kt)}$), où P est la concentration instantanée de RHB en fonction du temps (t) et P_0 est la concentration initiale. La vitesse de décroissance pseudo-première ordre (k_{app}) du RHB est donc la pente des courbes $\ln(P/P_0)$ en fonction du temps.

2.4.3 Contribution des espèces réactives

La contribution de chaque espèce réactive (RC : $\bullet OH$, $O^{\bullet -}$, $O(^3P)$, Cl^{\bullet} , ClO^{\bullet} , $Cl_2^{\bullet -}$, O_3 , etc.) à la dégradation globale du micropolluant a été quantifiée en calculant leur sélectivité. Celle-ci est donnée par l'équation suivante :

$$S_{RC/RhB} = \frac{(r_{RC-prod})}{(-r_{RhB})} \quad (2.52)$$

Ici, $(-r_{RhB})$ est la vitesse de dégradation de la rhodamine B, et $(r_{RC-prod})$ est la vitesse de formation du produit organique suite à la réaction directe de chaque espèce réactive spécifique (ER) avec la RhB. Les deux vitesses cinétiques ont été quantifiées (à partir des profils optimisés) pendant les premiers stades de la réaction. L'approche de sélectivité permet d'évaluer l'impact de chaque espèce réactive sur le processus de dégradation, fournissant ainsi une compréhension claire de leurs contributions relatives aux premiers stades de la réaction.

Cependant, la simulation nécessite l'utilisation de données expérimentales provenant de la référence [79], concernant la dégradation de RhB en fonction du temps, pour : différentes concentrations initiales du polluant cible, du dosage initial de NaClO, de diverses températures, ainsi que les concentrations des agents de piégeage TBA et BA.

2.4.4. Contribution des réactions de photolyse de l'hypochlorite

La contribution des réactions une et deux (R_1 et R_2) de photolyse de l'ion hypochlorite est évaluée selon le rapport de la constante de vitesse de R_1 ou R_2 à la constante de vitesse de décomposition globale de ClO^{\bullet} , l'équation est comme suit :

$$S_{k_i/k_{Globale}} = \frac{(k_i)}{(k_{Globale})} \quad (2.53)$$

Avec :

k_i : Constante de vitesse de R_1 ou R_2 .

k_{Globale} : constante de vitesse de décomposition globale de ClO^- .

$S_{ki/k_{\text{globale}}}$: sélectivité de la réaction i .

Dans cette deuxième partie nous exposerons les résultats expérimentaux, sous forme de graphes et de tableaux, ayant servi de données pour notre simulation.

2.4.5. Données de simulation

2.4.5.1. Cinétique de Dégradation de la rhodamine B par photolyse et par chloration séparées

Les résultats expérimentaux, donnant le rapport de concentration actuelle de RhB à la concentration initiale de RhB, $C/C_0 = [\text{RhB}]/[\text{RhB}]_0$, sont illustrés sur les figures 2.4.

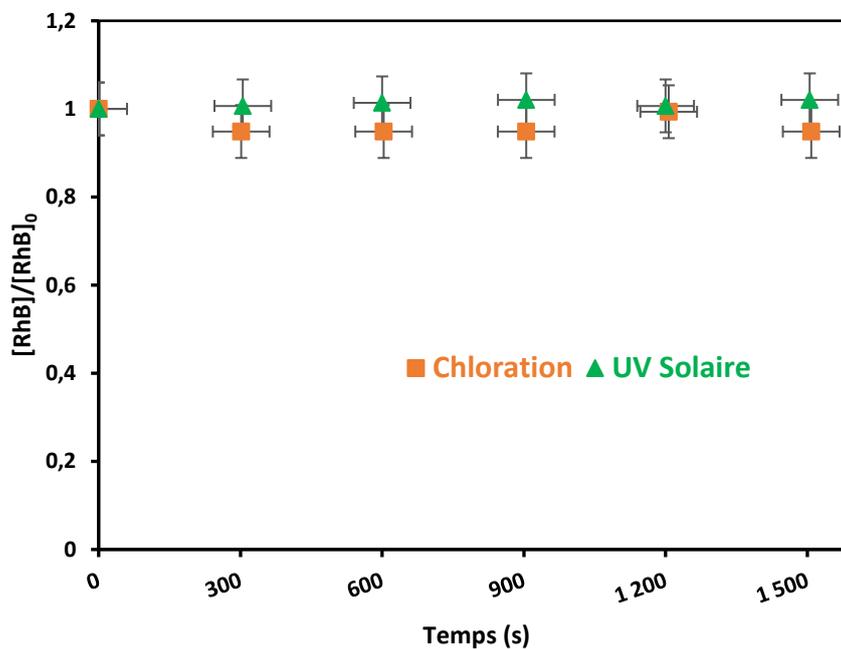


Figure 2.4. Profils expérimentaux de concentration de la dégradation de RhB par les rayons solaires seuls et par chloration seule. ($[\text{RhB}]_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}] = 1000\mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C), [82].

D'après la figure ci-dessus, la photolyse directe du polluant ne contribue en rien à la dégradation du polluant et la dégradation du colorant par chloration dans l'obscurité s'améliore avec la concentration initiale de l'hypochlorite de sodium mais reste négligeable.

2.4.5.2. Cinétique de Dégradation de la rhodamine en absence et en présence de tert-butanol et d'acide benzoïque

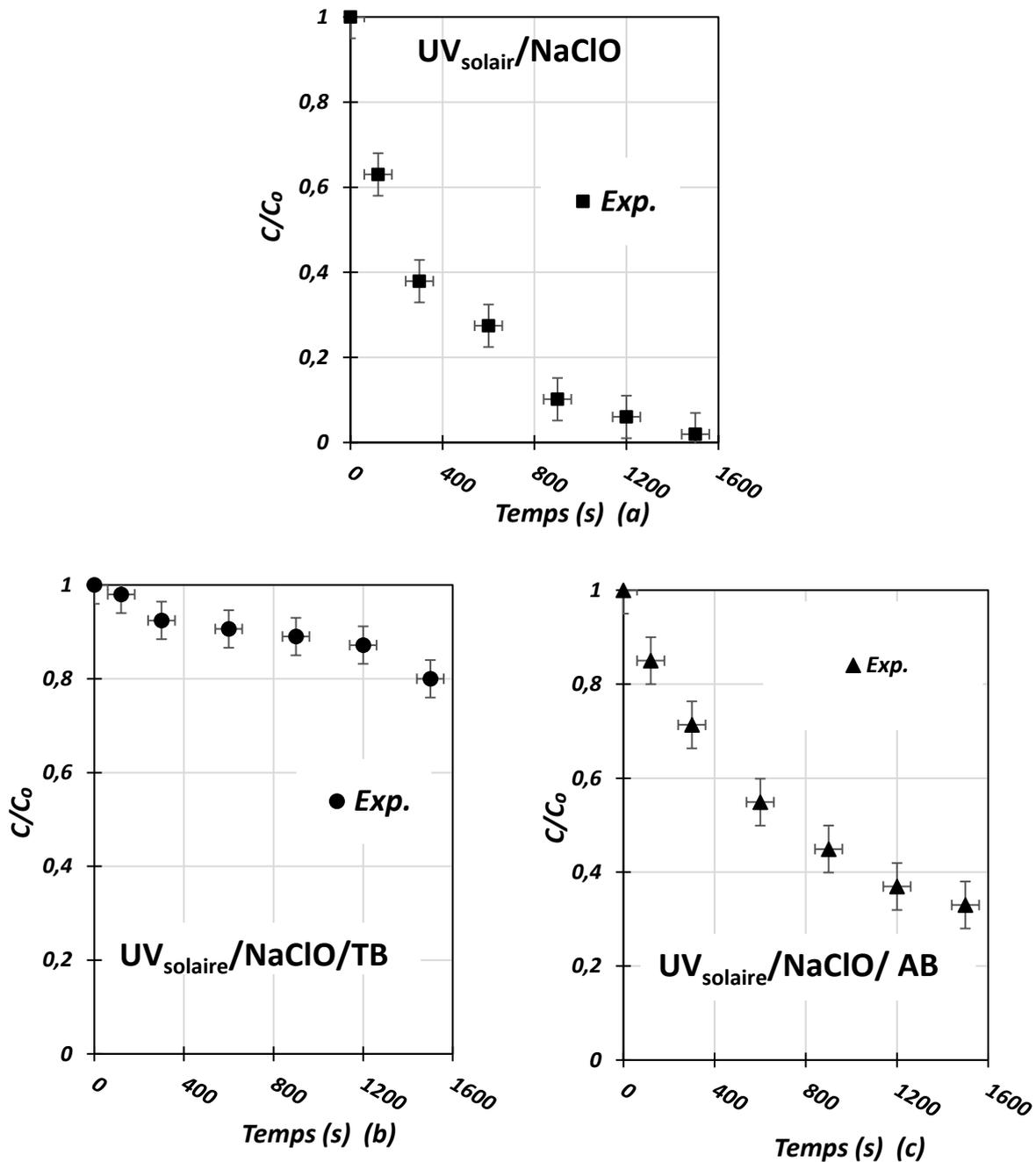


Figure 2.5. Profils expérimentaux de concentration de la photo dégradation de RhB par le Chlore : en l'absence et en présence de TBA et de BA. ($[RhB]_0 = 10\mu M$, $[NaClO] = 1000\mu M$, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, AB = 10 mM).

Selon le premier graphe de la figure 2.5, On constate que la photolyse de l'ion hypochlorite génère une bonne dégradation du colorant. En revanche l'ajout du tert butanol (TBA) ou de l'acide benzoïque (AB), montre un effet négatif sur cette dégradation dans la

mesure où il la frêne, et d'après la même figure l'impact du tert-butanol est plus accentué. Le tableau ci-après regroupe les résultats expérimentaux.

Tableau 2.2. Résultats expérimentaux de la photo dégradation de RhB en présence et en absence de TBA et AB, ($[RhB]_0 = 10\mu M$, $[NaClO] = 1000\mu M$, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, AB = 10 mM)

Temps (s)	UVsolaire/NaClO	UVsolaire/NaClO/AB	Uvsolaire/NaClO/TBA
[RhB]/[RhB] ₀			
0	1	1	1
120	0,63	0,85	0,98
300	0,37917	0,71343	0,92446
600	0,2744	0,5488	0,90624
900	0,10165	0,4491	0,89004
1200	0,06009	0,36934	0,87181
1500	0,01954	0,33	0,8

2.4.5.3. Effet de la concentration initiale de ClO⁻ sur la dégradation de RhB

La figure suivante présente les résultats de dégradation de la rhodamine B par UV solaire/Chlore pour les conditions suivantes Chlore T, et pH.

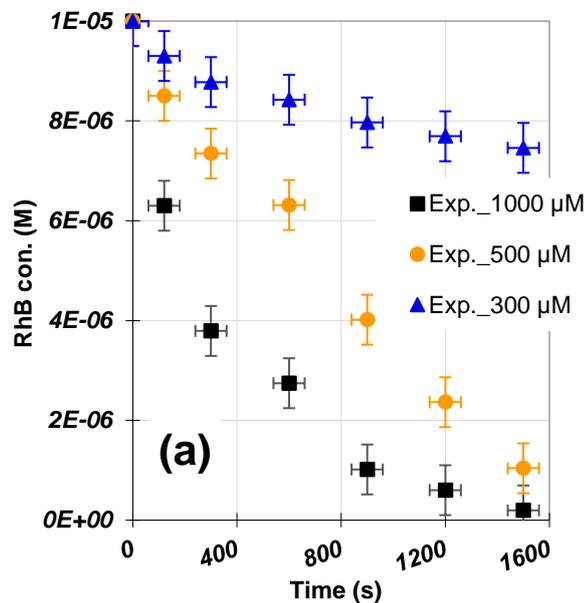


Figure 2.6. Profils expérimentaux de concentration de la photodégradation de RhB par le Chlore pour différents dosages de ClO⁻. ($[RhB]_0 = 10\mu M$, $[NaClO] = (300-1000)\mu M$, pH 11, Température = 25°C).

Cette figure exprime clairement l'effet de l'augmentation du dosage initial de l'ion hypochlorite sur la Rhodamine en augmentant sa dégradation.

Le tableau 2.2 présente les valeurs du rapport de concentration $[RhB]/[RhB]_0$ au cours du temps pour différentes doses de ClO^- .

Tableau 2.3. Résultats expérimentaux de la photodégradation de RhB pour diverse doses initiales de ClO^- , ($[RhB]_0 = 10\mu M$, $[NaClO] = (300-1000)\mu M$, pH 11, Température = $25^\circ C$).

Time (s)	$[NaClO]_0 = 300 \mu M$	$[NaClO]_0 = 500 \mu M$	$[NaClO]_0 = 1000 \mu M$
$[RhB]/[RhB]_0$			
0	1	1	1
120	0,93	0,85	0,63
300	0,87777	0,73457	0,37917
600	0,8424	0,63138	0,2744
900	0,79678	0,4016	0,10165
1200	0,76915	0,23641	0,06009
1500	0,74592	0,10389	0,01954

2.4.5.4. Effet de la concentration initiale de la Rhodamine sur la dégradation de RhB

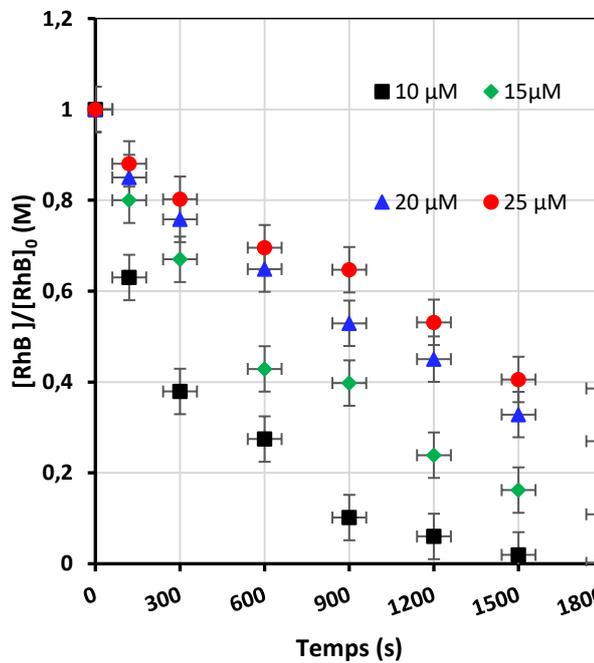


Figure 2.7. Effet de la concentration initiale de la rhodamine B sur sa dégradation. ($[RhB]_0 = (10-25)\mu M$, $[NaClO] = 1000 \mu M$, pH 11, Température = $25^\circ C$).

Dans cette partie on présente les résultats concernant l'étude cinétique de la dégradation de la rhodamine B en faisant varier sa concentration initiale.

Comme le montre la figure 2.7 l'augmentation de la quantité du colorant dans l'eau a un effet néfaste sur son élimination pour les conditions opératoires fixées. En effet plus la solution devient concentrée en polluant, mauvaise et difficile son élimination.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau ci-après.

Tableau 2.4. Résultats expérimentaux de la photodégradation de RhB en fonction de la concentration initiale du polluant, ($[RhB]_0 = (10-25)\mu M$, $[NaClO] = 1000 \mu M$, pH 11, Température = 25°C).

Time (s)	$[RhB]_0=10 \mu M$	$[RhB]_0=15 \mu M$	$[RhB]_0=20 \mu M$	$[RhB]_0=25 \mu M$
	$[RhB]/[RhB]_0$			
0	1	1	1	1
120	0,63	0,8	0,85	0,88
300	0,37917	0,67	0,75787	0,80227
600	0,2744	0,42879	0,64846	0,69557
900	0,10165	0,39765	0,52928	0,64708
1200	0,06009	0,23894	0,45035	0,53134
1500	0,01954	0,16209	0,3284	0,40561
1800	0,00183	0,1089	0,26975	0,38579

2.4.5.5. Impact de la température du milieu sur la dégradation de Rhodamine B

Les résultats de l'évolution de la concentration de la rhodamine B sont reportés dans la figure ci-dessous.

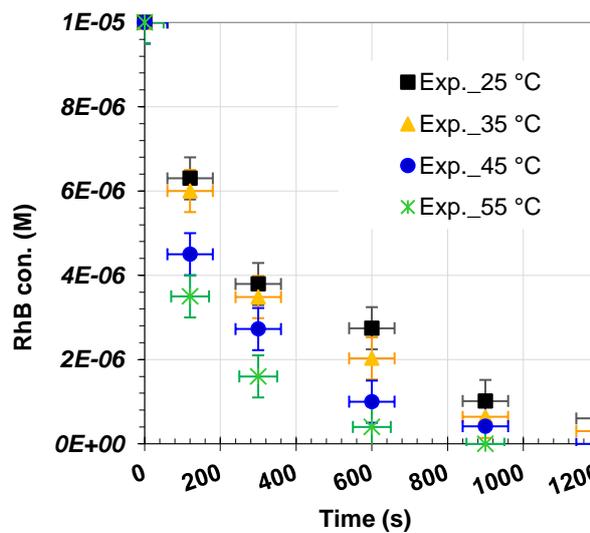


Figure 2.8. Effet de la température du milieu sur la dégradation. ($[RhB]_0 = 10 \mu M$, $[NaClO] = 1000 \mu M$, pH 11, Température = (25-55)°C).

La figure 2.8. montre que le chauffage de la solution contribue positivement à la dégradation du polluant en accélérant son élimination.

On regroupe les résultats dans le tableau suivant :

Tableau 2.5. Résultats expérimentaux de la photodégradation de RhB en fonction de la température de la solution, ($[\text{RhB}]_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}] = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = (25-55)°C).

Time (s)	T=25°C	T=35 °C	T=45 °C	T=55 °C
	$[\text{RhB}]/[\text{RhB}]_0$			
0	1	1	1	1
120	0,63	0,6	0,45	0,35
300	0,37917	0,34826	0,2723	0,19062
600	0,2744	0,20271	0,11905	0,06944
900	0,10165	0,06397	0,04178	0
1200	0,0660	0,0343	0,00119	0

2.4.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter en détail la méthodologie utilisée pour la simulation des processus étudiés, en mettant en lumière l'importance de l'approche computationnelle pour la modélisation des réactions radicalaires de la photolyse de l'ion hypochlorite pour la dépollution de l'eau contenant le micro polluant la rhodamine B, polluant réfractaire résistant à toute sorte de traitement classique. Les données expérimentales fournies par le laboratoire LIPE vont servir de base pour la validation du modèle, garantissant ainsi la cohérence entre les simulations et l'expérience.

CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présentera et analysera les résultats clés de cette étude sur la simulation et la modélisation du procédé d'oxydation avancée utilisé pour traiter la rhodamine B, polluant récalcitrant résistant aux différents traitements, impliquant l'hypochlorite de sodium (NaClO) comme agent oxydant. On va mettre l'accent sur la validation du modèle cinétique développé, la détermination des constantes de vitesse. on étudiera également, la réactivité, à travers les profils de concentration, des espèces réactives, du ClO^- et des produits de dégradation. De plus, on examinera l'effet de la concentration initiale du ClO^- et du polluant, ainsi que l'impact de la température de la solution sur l'efficacité du traitement. Enfin, on discutera la contribution relative des produits de réaction et des espèces réactives générées lors du processus d'oxydation.

3.2. Cinétiques de dégradation de la RhB par l'UV/Chlore

3.2.1. Validation du modèle

Dans un premier temps, on procède à la validation du modèle cinétique (tableau 2.1) en comparant les résultats de la simulation par le logiciel COPASI aux résultats expérimentaux de la photo dégradation de la rhodamine B utilisant l'hypochlorite de sodium (NaClO). Les conditions opératoires sont comme suit : RhB ($C_0 = 10 \mu\text{M}$), pH 11 en présence de NaClO ($[\text{ClO}^-] = 1000 \mu\text{M}$).

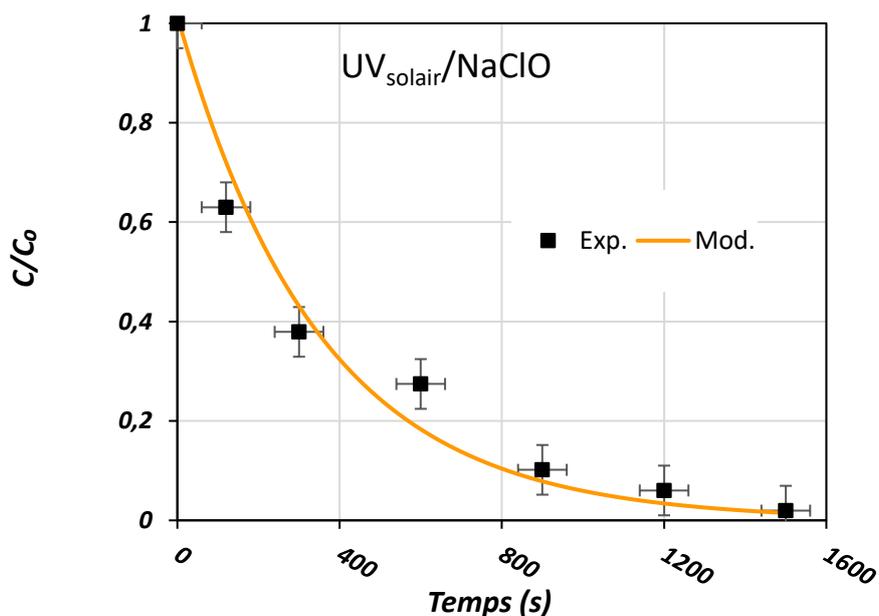


Figure 3.1. Profil de concentration de la photo dégradation de RhB par le Chlore, profil expérimental et profil modélisé. ($[\text{RhB}]_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000\mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C)

D'après le graphe de la figure 3.1, les deux courbes représentant le rapport de concentration de la rhodamine (C/C_0) en fonction du temps suivent la même tendance.

Le modèle prédit une décroissance exponentielle de la concentration du colorant au cours du temps, impliquant une cinétique de pseudo-premier ordre, avec une phase initiale rapide suivie d'une dégradation plus lente. Les résultats expérimentaux montrent une bonne correspondance avec le modèle théorique. Les écarts observés semblent négligeables.

Le modèle cinétique paraît être bien ajusté, avec un coefficient d'ajustement R^2 de 97.68% indiquant une excellente concordance.

Selon la figure 2.5.a (chapitre 2), la dégradation de la Rhodamine B est plus efficace par photolyse solaire de l'ion hypochlorite. Effectivement après 25 minutes de réaction, 98% du colorant a été dégradé, alors qu'en présence de la lumière solaire seule (figure 2.4), le polluant montre une résistance au traitement. En effet, aucun changement de concentration du colorant n'a été remarqué (0% de dégradation) dans la durée de temps étudiée, tandis qu'en présence du chlore seul (figure 2.4), la dépollution n'a atteint que 7%, ce qui est négligeable.

Cela montre que l'action combinée du chlore et de l'illumination solaire dans le modèle Sun Test conduit à un traitement pleinement synergique. Le mécanisme d'oxydation par radicaux libres est la principale voie responsable du synergisme observé dans la dégradation de la RhB pendant le traitement photo-assisté UV/NaClO à pH 11. Cette conclusion a été

corroborée par l'ajout du tert-butanol (TBA) et de l'acide benzoïque (AB), qui ont considérablement ralenti la décomposition de la RhB. En présence du TBA seulement 20% du polluant ont été éliminés en 25 minutes, alors qu'en présence du AB la dégradation à atteint 67% pendant la même période, comme il est illustré sur la figure 3.2.

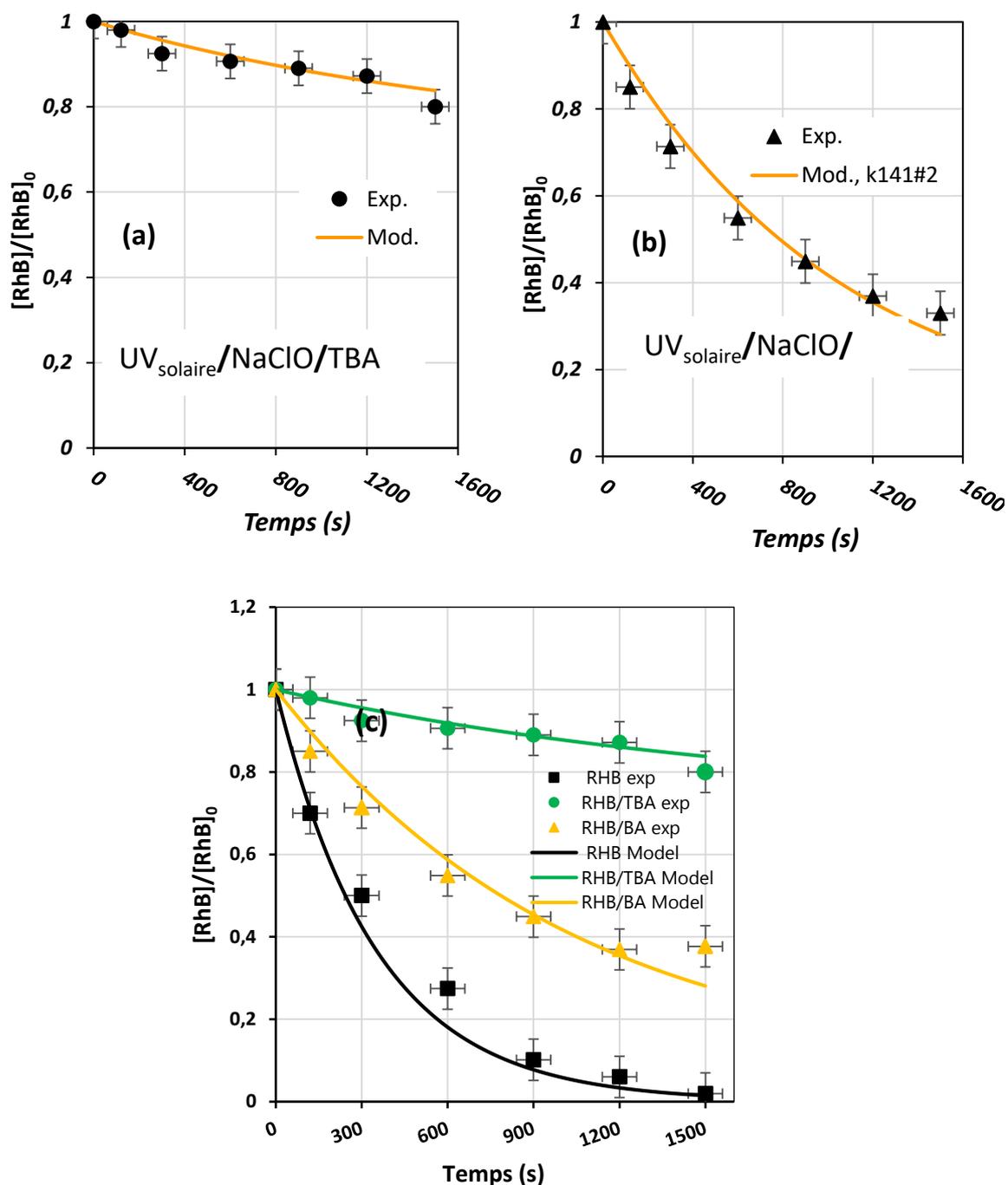


Figure 3.2. Profils de concentration de la photo dégradation de RhB par le Chlore, (a) en présence de TBA, (b) en présence de AB, (c) en absence et en présence de TBA et de AB. $[RhB]_0 = 10\mu\text{M}$, $[NaClO] = 1000\mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, BA = 10 mM), $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

En effet, l'hypochlorite photolysé à pH basique génère des radicaux libres très réactifs tel que l'hydroxyle $\cdot\text{OH}$ espèce non sélective, sa base conjuguée $\text{O}^{\cdot-}$ et les espèces chlorées réactives comme les radicaux Cl^{\cdot} , $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, ClO^{\cdot} ..., ces espèces peuvent initier d'autres réactions chimiques et contribuent donc à la dégradation des polluants réfractaires tel que les colorants.

Cependant, il faut noter que la constante de vitesse de réaction de l'acide benzoïque avec le ClO^{\cdot} en milieu basique (k_{141} dans le tableau 2.1) ; rapportée par Alfassi et al. [102] ainsi que par Meghlaoui et al. [98, 111]; est inférieure à $3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. A pH acide, elle est beaucoup plus faible de $7,26 \times 10^3$ [111] et de $3,13 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [112]. Par conséquent, pour trouver la valeur adéquate de la constante cinétique, une simulation a été effectuée en choisissant trois valeur de k_{141} à savoir $k_{141\#1} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, et $k_{141\#3} = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Bien que les trois valeurs aient donné un bon ajustement entre les profils expérimentaux et simulés, le meilleur a été observé avec $k_{141\#2}$ fixé à $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, (Figure 3.3).

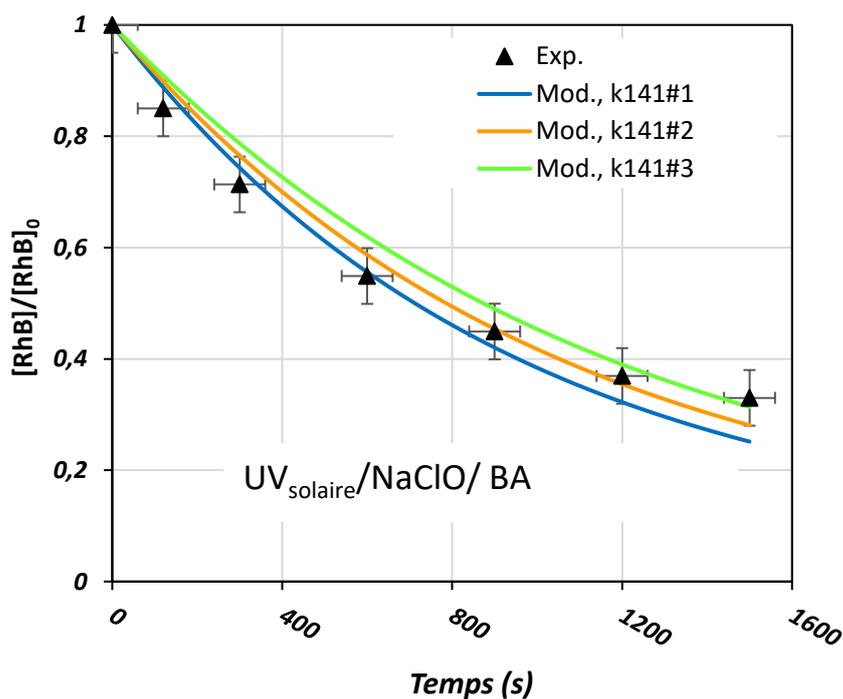


Figure 3.3. Profile de concentration de RhB en présence de AB pour différentes valeurs de la constante cinétique de la réaction de ClO^{\cdot} avec AB. ($[\text{RhB}]_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C , BA = 10 mM). $k_{141\#1} = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{141\#3} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

De plus, il est évident, d'après les figures 3.2.a-c, que le modèle cinétique correspond précisément aux profils expérimentaux de dégradation, tant en l'absence qu'en présence d'un excès de ter-Butanol (TBA) ou de l'acide benzoïque (AB).

Les constantes de vitesse de dégradation de la RhB observée à partir des résultats expérimentaux, d'abord dans le cas du système UV solaire/NaClO est $k_{obs} = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9785$). Cependant, en présence des piègeurs de radicaux libres (scavengers), c'est à dire les systèmes UV solaire/NaClO/TBA, UV solaire/NaClO/BA, elle a diminué, soit : $k_{obs/TBA}$ de $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9305$) et $k_{obs/BA}$ de $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9816$). Les valeurs prédites à partir des profils modélisés correspondent étroitement aux valeurs expérimentales, avec $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 1$), $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9933$) et $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9997$) pour les systèmes UV solaire/NaClO, UV solaire/NaClO/TBA, UV solaire/NaClO/BA respectivement. Le tableau suivant résume les différentes constantes pseudo premier ordre observées (k_{obs}).

Tableau 3.1. Constantes de vitesse de dégradation du polluant en l'absence et en présence du tert-butanol (TBA) et de l'acide benzoïque (AB).

Constantes de vitesse	Expérimental		Modèle	
	$k_{obs} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$R^2 \text{ (\%)}$	$k_{obs} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$R^2 \text{ (\%)}$
UV/NaClO	3×10^{-3}	97,85	3×10^{-3}	100
UV/NaClO/TBA	1×10^{-4}	93,05	1×10^{-4}	99,33
UV/NaClO/AB	8×10^{-4}	98,16	9×10^{-4}	99,97

Les profils simulés (Figure 3.2c) ont été obtenus en utilisant des constantes de vitesse spécifiques optimisées pour plusieurs réactions répertoriées dans le tableau 2.1, ce qui sera abordé dans la section suivante.

Il est important tout d'abord, d'estimer la contribution globale de certaines espèces réactives dans la dégradation du colorant, en se basant sur la tendance expérimentale du BA et du TBA piègeurs des radicaux hydroxyles et chlorés.

Selon le mécanisme décrit dans le Tableau 2.1, plusieurs espèces radicalaires, notamment $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$ et $\text{Cl}_2\cdot^-$, peuvent être générées dans le système UV solaire/chlore. Ces espèces jouent un rôle clé dans le processus de photodécomposition du chlore et possèdent des potentiels redox plus élevés (2,80 V pour $\cdot\text{OH}$, 2,43 V pour $\text{Cl}\cdot$, 2,13 V pour $\text{Cl}_2\cdot^-$ et 1,5–1,8 V pour $\text{ClO}\cdot$) [17,83], ce qui leur confère la capacité de participer à la dégradation des polluants.

Les constantes de vitesse de second ordre pour les réactions impliquant ces radicaux se situent entre 10^8 et $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour $\cdot\text{OH}$ et $\text{Cl}\cdot$, entre 10^7 et $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour $\text{ClO}\cdot$, et entre 10^2 et $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour $\text{Cl}_2\cdot^-$ [73].

A pH basique, l'acide benzoïque existe sous forme de benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$). Dans un système photo induit UV/Chlore, ce dérivé ionisé est un piègeur efficace de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à travers la réaction de substitution électrophile sur le cycle aromatique, formant ainsi des hydroxybenzoates, la constante de vitesse est $k_{\text{BA}\cdot\text{OH}} = 5,27 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [85]. Le radical oxygène ($\text{O}\cdot^-$), base conjuguée de $\cdot\text{OH}$, est moins réactif et ne réagit que lentement avec le benzoate, la constante de vitesse est $k_{\text{BA}\cdot\text{O}\cdot^-} = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [85]. Quant au radical chlore ($\text{Cl}\cdot$), son mécanisme réactionnel avec le benzoate est similaire à celui observé avec le $\cdot\text{OH}$, la constante cinétique est $k_{\text{BA}\cdot\text{Cl}\cdot} = 1,8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [98], plus élevée que celle de $\cdot\text{OH}$ avec l'acide. Cependant, ses réactions avec $\text{ClO}\cdot$ et $\text{Cl}_2\cdot^-$ sont relativement insignifiantes, avec des constantes de vitesse $k_{\text{BA}\cdot\text{ClO}\cdot} < 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [102] et $k_{\text{BA}\cdot\text{Cl}_2\cdot^-} = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [85]. Donc l'acide benzoïque est utilisé pour montrer plus la contribution du $\text{Cl}\cdot$, étant donné que sa réaction avec celui-ci est plus rapide.

Tableau 3.2. Constantes de vitesse des réactions des radicaux oxygénés et chlorés avec l'acide benzoïque (BA).

Numéro de la réaction	Réaction	$k_{\text{BA}\cdot\text{R}\cdot} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	Référence
R ₁₄₀	$\text{BA} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Prod_Cl}\cdot\text{-BA}$	$1,8 \times 10^{10}$	[98]
R ₁₄₁	$\text{BA} + \text{ClO}\cdot \rightarrow \text{Prod_ClO}\cdot\text{-BA}$	$< 3 \times 10^6$	[102]
R ₁₄₂	$\text{BA} + \text{Cl}_2\cdot^- \rightarrow \text{Prod_Cl}_2\cdot^-\text{-BA}$	2×10^6	[85]
R ₁₄₃	$\text{BA} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Prod_}\cdot\text{OH}\text{-BA}$	$5,27 \times 10^9$	[85]
R ₁₄₄	$\text{BA} + \text{O}\cdot^- \rightarrow \text{Prod_O}\cdot^-\text{-BA}$	4×10^7	[85]

De même, le ter-butanol (TBA) réagit avec les radicaux hydroxyles en formant des radicaux stabilisés par abstraction d'un hydrogène sur le carbone tertiaire produisant un radical alcool ($\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{O}\cdot$). Avec le radical ($\text{O}\cdot^-$), le TBA interagit aussi. Le radical chlore ($\text{Cl}\cdot$) peut également réagir avec le tert-butanol par abstraction d'un hydrogène pour former HCl. Le radical hypochlorite ($\text{ClO}\cdot$), quant à lui, il est moins réactif avec le TBA que les précédents radicaux [89], mais sa réaction reste plus importante que celle avec l'acide benzoïque. Les constantes de vitesse de ces radicaux avec le TBA sont, $k_{\text{TBA}\cdot\text{OH}} = 3,80 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{TBA}\cdot\text{O}\cdot^-} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{TBA}\cdot\text{Cl}\cdot} = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [98,99,102], et $k_{\text{TBA}\cdot\text{ClO}\cdot} = 1,30 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [88,90]. Cependant, le TBA réagit de manière insignifiante avec $\text{Cl}_2\cdot^-$ et l'ozone, avec

des constantes de vitesse $k_{\text{TBA-Cl}_2^{\bullet-}} = 700 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [98] et $k_{\text{TBA-O}_3} = 0,003 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [100]. En conséquence, le TBA capture les radicaux $\cdot\text{OH}$, Cl^{\bullet} , O^{\bullet} et ClO^{\bullet} avec des constantes cinétiques relativement similaires.

Tableau 3.3. Constantes de vitesse des réactions des radicaux oxygénés et chlorés avec l'alcool tertiaire butylique (TBA).

Numéro de la réaction	Réaction	$k_{\text{TBA-R}^{\bullet}}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Référence
R ₁₃₄	$\text{TBA} + \text{Cl}^{\bullet} \rightarrow \text{Prod_Cl}^{\bullet}\text{-TBA}$	3×10^8	[98]
R ₁₃₅	$\text{TBA} + \text{ClO}^{\bullet} \rightarrow \text{Prod_ClO}^{\bullet}\text{-TBA}$	$1,30 \times 10^7$	[98]
R ₁₃₆	$\text{TBA} + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod_Cl}_2^{\bullet-}\text{-TBA}$	700	[98]
R ₁₃₇	$\text{TBA} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Prod_}\cdot\text{OH}\text{-TBA}$	$3,80 \times 10^8$	[99]
R ₁₃₈	$\text{TBA} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Prod_O}_3\text{-TBA}$	0,003	[100]
R ₁₃₉	$\text{TBA} + \text{O}^{\bullet} \rightarrow \text{Prod_O}^{\bullet}\text{-TBA}$	5×10^8	[102]

Ainsi, la contribution de ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\bullet} + \text{Cl}^{\bullet}$) peut être estimée en fonction de l'impact retardateur du BA en utilisant le rapport

$$\text{Contribution}(\%) = \frac{k_{\text{obs}} - k_{\text{obsAB}}}{k_{\text{obs}}} \quad (3.1)$$

Où

$k_{\text{obs}} = 3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$: Constante de vitesse pseudo premier ordre de dégradation de RhB par UVsolaire/Chlore.

$k_{\text{obsAB}} = 8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$: Constante cinétique de dégradation de RhB par UV/Chlore en présence de l'acide benzoïque.

Par conséquent, la contribution de ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet}$) est d'environ 73 %.

La contribution de ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\bullet} + \text{Cl}^{\bullet} + \text{ClO}^{\bullet}$) peut être estimée en utilisant le rapport

$$\text{Contribution}(\%) = \frac{k_{\text{obs}} - k_{\text{obsTBA}}}{k_{\text{obs}}} \quad (3.2)$$

Avec

$k_{\text{obs}} = 3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$: Constante de vitesse pseudo premier ordre de dégradation de RhB par UVsolaire/Chlore.

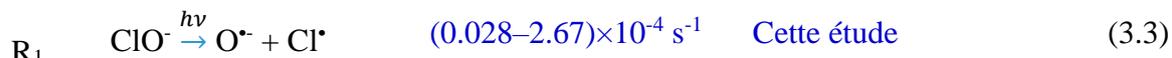
$k_{\text{obsTBA}} = 1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$: Constante cinétique de dégradation de RhB par UV/Chlore en présence du tert-butanol.

La contribution de ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\bullet} + \text{Cl}^{\bullet} + \text{ClO}^{\bullet}$) est de 96,6 %. Ainsi, la contribution de ClO^{\bullet} , qui est la différence des deux contributions, est estimée à 23,6 %. Les contributions spécifiques des autres radicaux et oxydants sont difficiles à estimer expérimentalement en

raison de l'absence de piègeurs spécifiques, mais ces contributions seront prédites sur la base du meilleur ajustement fourni par le modèle.

3.2.2. Détermination des constantes de vitesse inconnues

Comme mentionné dans la section précédente, le modèle de radicaux libres créé a anticipé de manière précise le profil de dégradation du RhB dans diverses conditions opératoires (Figure 3.1). Cependant pour estimer les constantes de vitesses inconnues de la photolyse du ClO^- , en trouvant la meilleure correspondance avec les données expérimentales, la méthode d'optimisation Nelder-Mead du logiciel COPASI a été utilisée. C'est une méthode d'optimisation fréquemment utilisée. Cette méthode déterministe est dite "directe" : elle tente de résoudre le problème en utilisant directement la valeur de la fonction objectif, sans faire appel à ses dérivées. Elle est surtout appréciée pour sa robustesse, sa simplicité de programmation, sa faible consommation de mémoire et son faible temps de calcul. À pH 11, l'ion hypochlorite est le seul existant dans la solution comme on l'a montré à la figure 1.4, de concentration initiale de $1000 \mu\text{M}$ et à une température d'environ 25°C , les valeurs trouvées sont :



Ces résultats montrent que la voie radicalaire (R_1) de la photolyse de ClO^- sous irradiation solaire est plus rapide que les voies non radicalaires (R_2 et R_3), bien que cela soit spécifique aux conditions de simulation utilisées ($1000 \mu\text{M}$ de ClO^- , pH 11 et 25°C). En effet, la voie d'activation du chlore peut être influencée par diverses conditions opératoires, telles que la température du milieu, le pH, la dose de chlore, la concentration du polluant et la présence d'un catalyseur.

De plus, Buxton et Subhani [59] ont rapporté qu'à pH 10 et 11.5, l'oxygène $\text{O}({}^1\text{D})$ n'a pas été détecté lors de la photolyse de ClO^- , ce qui se traduit par $\Phi_{R_3} = 0$ et donc $k_{R_3} = 0 \text{ s}^{-1}$. De même, Watts et al. [71] ont trouvé des résultats similaires à 365nm.

Dans les sections suivantes on examinera les possibilités d'activation du chlore sous différentes concentrations de chlore, celle du colorant et de la température de la solution afin d'évaluer leur importance dans le mécanisme global, notamment l'élimination de l'hypochlorite ainsi que les contributions des espèces réactives de l'oxygène (ER) et des espèces réactives du chlore (ERC).

Il convient aussi de noter que les constantes de vitesse (k_{R1} , k_{R2} et k_{R3}) sont en bon accord avec les rendements quantiques déterminés par Buxton et Subhani [59] à 313 nm : $\Phi_{R1} = 0,127$, $\Phi_{R2} = 0,075$ et $\Phi_{R3} = 0,02$. À 365 nm, le rendement quantique pour R_3 est effectivement le plus bas [58].

Il est essentiel de souligner que la photolyse de H_2O_2 , HO_2^- et O_3 n'est pas incluse dans le schéma réactionnel car ces composés sont produits en faibles concentrations et leur absorptivité molaire est négligeable entre 300 et 400 nm [5] (figure 3.4).

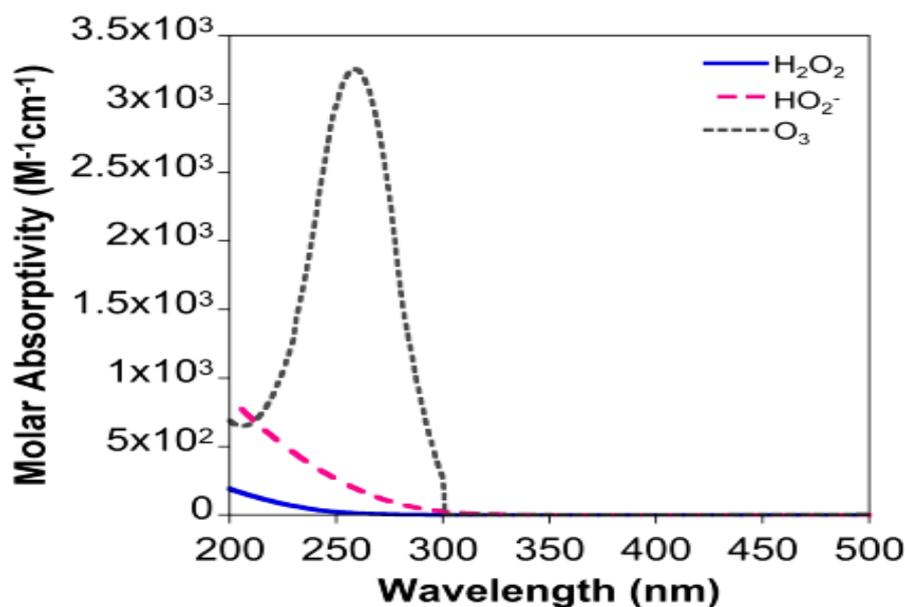


Figure 3.4. Absorptivité molaire de H_2O_2 , HO_2^- et de O_3 en fonction de la longueur d'onde [13]

De plus, à pH 11, ClO^- est la seule espèce chlorée présente dans la solution (voir : figure 1.4 de distribution de $HOCl/ClO^-$ en fonction du pH de la solution), et pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 400 nm l'absorptivité de $HOCl$ est négligeable, tandis que celle de ClO^- atteint son maximum à environ 300 nm (voir figure 1.5 illustrant l'absorptivité de $HOCl/ClO^-$ en fonction de la longueur d'onde) donc les réactions de photolyse de l'acide hypochloreux ($HOCl$) ne sont pas significatives. Sous une irradiation à 254 nm (pH 9), Djaballah et al. [105] ont trouvé une constante de vitesse d'environ $8,3 \times 10^{-3} s^{-1}$ et De-Laat, Stefan 2017 [75] de $9 \times 10^{-3} s^{-1}$ pour R_1 . La différence entre notre valeur et la leur est attribuée à l'énergie plus élevée ($E = hc/\lambda$) de la lumière à 254 nm comparée à notre système solaire, qui ne comprend qu'environ 0,5 % de lumière UV < 300 nm et 7 % entre 300 et 400 nm (avec une intensité plus faible). De plus, $\Phi_{254 (R1)}$ de 0,278 [13], est bien plus élevé que $\Phi_{365 (R1)}$ qui est de 0,08 [73,77].

Les constantes de vitesse de la photolyse de $S_2O_8^{2-}$ et H_2O_2 sous irradiation à 254 nm ont été trouvées de $1,5 \times 10^{-5} s^{-1}$ [113] et $1,16 \times 10^{-5} s^{-1}$ [114], respectivement, alors que nos valeurs prédites (réactions R_1 et R_2) de la photolyse solaire de l'ion hypochlorite sont plus élevées que celles de H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$. Cela semble logique, car le coefficient d'absorption molaire de ClO^- est plus élevé que celui de H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$ (à 254 nm, $\epsilon_{ClO^-} = 66,0 M^{-1} cm^{-1}$ [115], comparé à $19,0 M^{-1} cm^{-1}$ pour H_2O_2 et $47,50 M^{-1} cm^{-1}$ pour $S_2O_8^{2-}$ [103]).

Les constantes de vitesse pour les réactions de la RhB avec $\cdot OH$ et O_3 ont été déterminées expérimentalement : $k_{R124} = 2,5 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ [61] et $k_{R126} = 2450 M^{-1} s^{-1}$ [97], respectivement. En revanche, les constantes de vitesse pour les réactions du colorant avec O^\cdot , Cl^\cdot , Cl_2^\cdot et ClO^\cdot ont été prédites, comme suit : $k_{R125} = 4,8 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$, $k_{R127} = 1,45 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$, $k_{129} = 2,5 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ et $k_{128} = 8, 10^4 M^{-1} s^{-1}$ (Tableau 2.1). De plus, des constantes de vitesse plus faibles ont été prédites pour les réactions de la RhB avec $HOCl^\cdot$, HO_2^\cdot , O_2^\cdot et $O(^3P)$, avec $k_{R130} = 4,1 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$, $k_{R131} = 7,3 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$, $k_{R132} = 3,6 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$ et $k_{R133} = 0,40 M^{-1} s^{-1}$, respectivement (Tableau 2.1).

R_{124}	$P + \cdot OH \rightarrow Prod_ \cdot OH$	$2.5 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$	[61]	(3.6)
R_{125}	$P + O^\cdot \rightarrow Prod_ O^\cdot$	$4.8 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	Cette étude	(3.7)
R_{126}	$P + O_3 \rightarrow Prod_ O_3$	$2450 M^{-1} s^{-1}$	[97]	(3.8)
R_{127}	$P + Cl^\cdot \rightarrow Prod_ Cl^\cdot$	$1.45 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	Cette étude	(3.9)
R_{128}	$P + ClO^\cdot \rightarrow Prod_ ClO^\cdot$	$8.70 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$	Cette étude	(3.10)
R_{129}	$P + Cl_2^\cdot \rightarrow Prod_ Cl_2^\cdot$	$2.50 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$	Cette étude	(3.11)
R_{130}	$P + HOCl^\cdot \rightarrow Prod_ HOCl^\cdot$	$4.10 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$	Cette étude	(3.12)
R_{131}	$P + HO_2^\cdot \rightarrow Prod_ HO_2^\cdot$	$7.30 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$	Cette étude	(3.13)
R_{132}	$P + O_2^\cdot \rightarrow Prod_ O_2^\cdot$	$3.60 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$	Cette étude	(3.14)
R_{133}	$P + O(^3P) \rightarrow Prod_ O(^3P)$	$0.40 M^{-1} s^{-1}$	Cette étude	(3.15)

Ces valeurs prédites sont en accord avec celles rapportées pour divers polluants organiques, y compris les colorants. La réactivité de $O(^3P)$ avec le noir de chlorazol a été jugée négligeable [105], de plus les réactions de $HOCl^\cdot$, HO_2^\cdot et O_2^\cdot avec les colorants sont également souvent négligeables [84,105,116]. Des études ont montré que Cl^\cdot est hautement réactif envers les solutés aromatiques organiques, tels que le toluène ($k = 1,80 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$), le chlorobenzène ($k = 1,80 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$) et l'acide benzoïque ($k = 1,80 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$). Quant au Cl_2^\cdot , il réagit avec l'orange azoïque acide 7 à $k = 3,65 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ [113]; cependant, d'autres valeurs de la constante cinétique, telles que $2,50 \times 10^8$, $2,80 \times 10^8$ et $3,0 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ ont été rapportées pour le phénol, l'acide p-hydroxybenzoïque et l'acide p-chlorobenzoïque, respectivement [75].

Il est important de noter que lors de l'étude des effets de la température de la solution et des concentrations initiales de chlore et de RhB, seules les constantes de vitesse k_{R1} et k_{R2} (correspondant aux voies de photolyse radicalaire et non radicalaire de ClO^-) sont optimisées en fonction des résultats expérimentaux. Les constantes de vitesse des réactions de la RhB avec les radicaux (Réactions R_{125} et R_{127} – R_{133} dans le Tableau 2.1) restent inchangées.

3.3. Étude de la réactivité des espèces participant à la dégradation de la rhodamine

3.3.1. Cas de la dégradation de la rhodamine par UVsolaire-simulé/ NaClO .

La Figure 3.5 présente les profils de concentration simulés des différents réactifs, espèces réactives et produits de réaction dans le système RhB-hypochlorite photoactivé par le rayonnement solaire simulé, en utilisant les mêmes conditions d'ajustement que dans la figure 3.1 (paragraphe 3.2.1). Comme illustré sur la Figure 3.5.a, l'épuisement de l'ion hypochlorite (ClO^-) et du colorant (RhB) conduit à la formation substantielle de l'ion dichlorohydroxyl (Cl_2OH^-), soit à 800 secondes 60% de ClO^- et 90% de RhB ont été épuisés et 30% de Cl_2OH^- ont été formés. Une étude effectuée par Wang et al. [127, 128] sur plusieurs micropolluants avec une concentration initiale de chlore de 10 mg/L (pH =7,2), pendant 5 minutes dans le processus UV-chlore a révélé que les quantités formées de trichloromethane (TCM), acide trichloroacétique (ATCA) et acide dichloroacétique (ADCA) étaient respectivement de 7,6, 6,5 et 3,2 $\mu\text{g/L}$, ce qui représente 33,8 % à 68,4 % de celles formées lors de la chloration seule. Les rendements plus faibles en sous-produits de désinfection (SPD) pendant le processus UV-chlore peuvent être attribués à la consommation plus rapide du chlore par photolyse UV, ce qui réduit la quantité de chlore libre disponible pour les réactions avec les précurseurs de SPD dans l'eau recyclée. D'autre part, la formation de HO^\bullet dans le processus UV-chlore peut inhiber la réaction du chlore avec les précurseurs de SPD en raison de la non-sélectivité de l'oxydation par HO^\bullet , entraînant ainsi une formation réduite de SPD.

Il a également généré une quantité importante de produits de dégradation de la Rhodamine B et une augmentation transitoire des espèces réactives de l'oxygène et du chlore (ERO et ERC) (Figure 3.5.c,d). En effet à 800 secondes, environ 13 minutes, la concentration de $\text{Prod}_- \bullet\text{OH}$ résultant de la réaction du radical hydroxyl (R_{124}) avec le polluant (P), atteint $6,2 \times 10^{-6}$ M alors qu'il ne reste que $1,5 \times 10^{-6}$ M de rhodamine (Figure 3.5.b). La concentration de Cl_2OH^- augmente au cours du temps, devenant le principal sous-produit de la photolyse de l'hypochlorite, tandis que HOCl est initialement produit à un rendement plus faible,

atteignant une concentration stable de $1,89 \times 10^{-5}$ M avant d'être rapidement consommé. Après 100 secondes, les ions Cl_2OH^- atteignent une concentration de $5,97 \times 10^{-5}$ M, comparée à $1,58 \times 10^{-5}$ M pour HOCl, en revanche, d'autres espèces telles que ClO_2^- , ClO_3^- , H_2O_2 , HCl, Cl⁻ et Cl_2O_2 sont produites en concentrations négligeables (Figure 3.5 a).

Comme le montrent les figures 3.5 (c, d), les concentrations à l'état stationnaire de $\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{\cdot-}$ et Cl^{\cdot} ont atteint respectivement $7,54 \times 10^{-14}$ M, $1,22 \times 10^{-14}$ M et $1,38 \times 10^{-14}$ M, avec des rapports $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}/[\text{O}^{\cdot-}]_{\text{ss}} = 6,18$ et $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}/[\text{Cl}^{\cdot}]_{\text{ss}} = 5,46$. Ceci montre clairement l'abondance des radicaux hydroxyles par rapport à $\text{O}^{\cdot-}$ et Cl^{\cdot} .

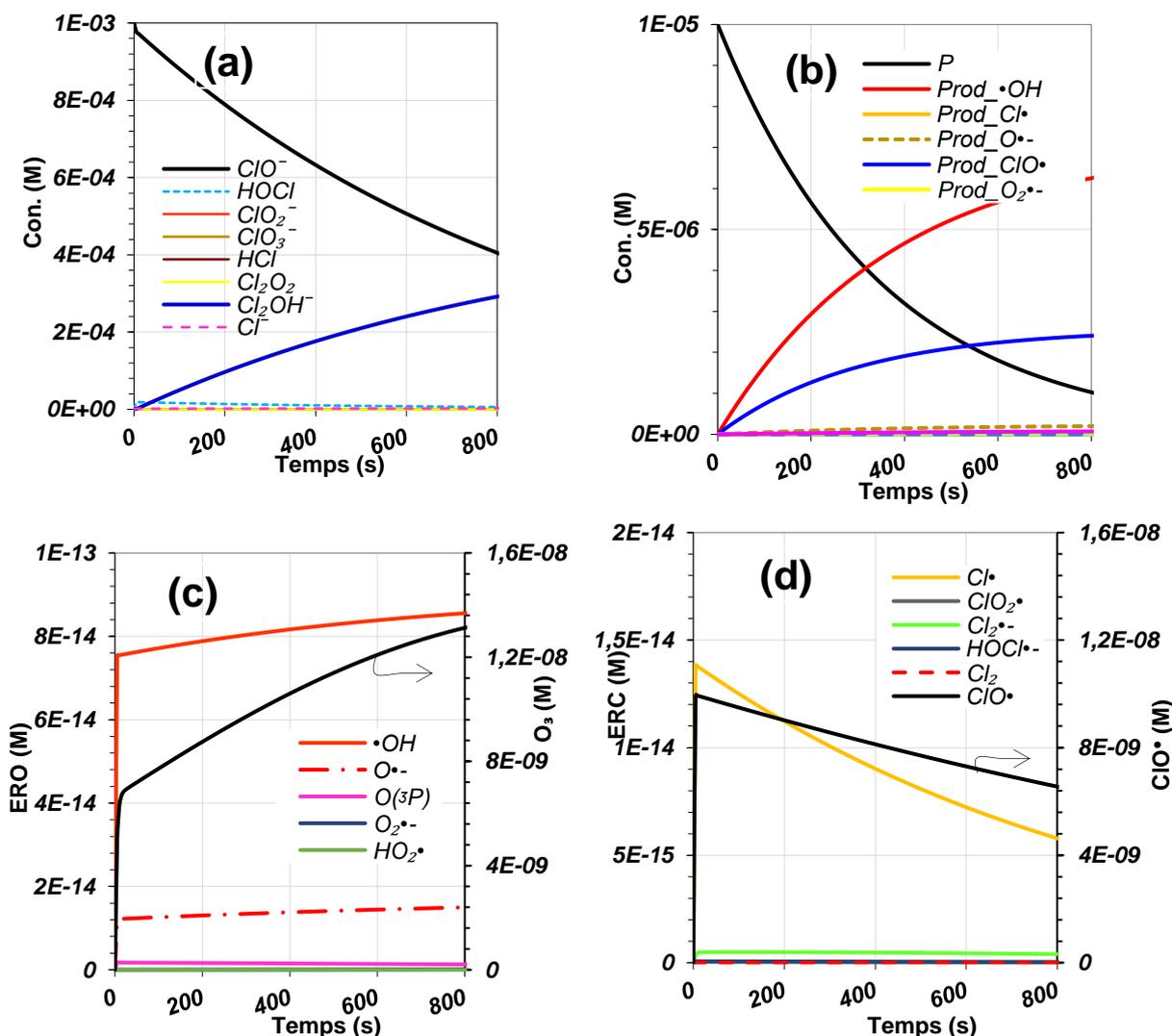
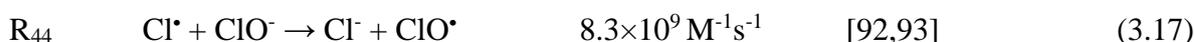
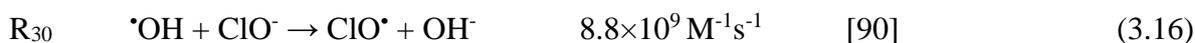


Figure 3.5. Évolution de la concentration des différentes espèces durant la dégradation de la Rhodamine B par photolyse solaire de l'hypochlorite de sodium, $[\text{RhB}]_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C ,
 (a) Hypochlorite et ses dérivés de chlore moléculaire,
 (b) Rhodamine B (c'est-à-dire P) et ses produits de dégradation,
 (c) Espèces réactives de l'oxygène (ROS),
 (d) Espèces réactives du chlore (RCS).

$\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et $\text{O}(^3\text{P})$ ont atteint des concentrations à l'état stationnaire plus faibles de $3,69 \times 10^{-16}$ M et $1,73 \times 10^{-15}$ M, respectivement. En revanche, ClO^{\bullet} et O_3 ont été produits en concentrations significativement plus élevées, avec $[\text{ClO}^{\bullet}]_{\text{ss}} = 9,95 \times 10^{-9}$ M et $[\text{O}_3]_{\text{ss}} = 4,96 \times 10^{-9}$ M, résultant en des rapports $[\text{ClO}^{\bullet}]_{\text{ss}}/[\text{Cl}^{\bullet}]_{\text{ss}}$ et $[\text{O}_3]_{\text{ss}}/[\text{OH}^{\bullet}]_{\text{ss}}$ de $7,21 \times 10^5$ et $6,58 \times 10^4$, respectivement. La concentration élevée de ClO^{\bullet} peut être attribuée à la réaction rapide des radicaux formés initialement ($^{\bullet}\text{OH}$ et Cl^{\bullet}) avec l'ion hypochlorite, qui est en excès aux premiers stades de la réaction, comme décrit par les Réactions R_{30} et R_{44} suivantes (Tableau 2.1) :



La formation significative d' O_3 est dû au rendement élevé de $\text{O}(^3\text{P})$ issu de la réaction R_2 , et à la réaction rapide subséquente de $\text{O}(^3\text{P})$ avec l' O_2 dissout pour produire O_3 avec une constante cinétique élevée de $4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (tableau 2.1),



Notamment, la concentration d' O_3 continue d'augmenter au cours du temps, atteignant $1,31 \times 10^{-8}$ M à $t = 800$ s, en raison de la libération continue de $\text{O}(^3\text{P})$ selon la réaction R_2 , alors que la concentration de l'ion hypochlorite reste élevée même à 800 s (figure 3.5 a).

Il est crucial de préciser que des niveaux élevés d' O_3 et de ClO^{\bullet} ne signifient pas nécessairement qu'ils exercent un rôle dominant dans la dégradation du RhB. En réalité, la vitesse de dégradation est influencé par les concentrations des espèces réactives (ER) et du RhB, ainsi que par leurs constantes cinétiques, $r_i = k_{\text{ER-RhB}}[\text{ER}][\text{RhB}]$, qui seront examinées ultérieurement.

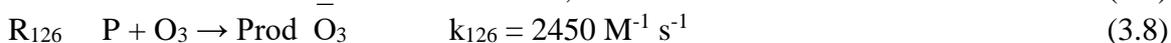
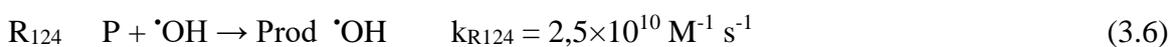
D'après la Figure 3.5.b, on peut observer que les profils de concentration des produits de la réaction des radicaux libres $^{\bullet}\text{OH}$ et de ClO^{\bullet} , $\text{Prod_}^{\bullet}\text{OH}$ et $\text{Prod_ClO}^{\bullet}$ ont augmenté en fonction du temps en tant que principaux sous-produits de la dégradation de RhB, avec une légère présence de Prod_O^{\bullet} également constatée. Aucun autre sous-produit résultant des réactions des espèces réactives avec la rhodamine n'a été généré.

3.3.2. Contribution des espèces réactives à la dépollution de l'eau.

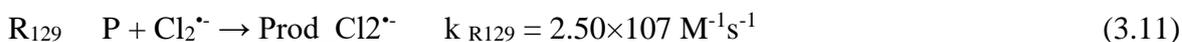
Cependant, La phase initiale de ces profils est d'un intérêt particulier, car les sous-produits formés rivalisent avec la rhodamine B quant à la consommation des radicaux après une irradiation prolongée (le modèle de réaction présenté dans le Tableau 2.1 n'a pas pris en compte ce scénario). Aux premiers stades de la réaction (avant d'atteindre $t_{1/2}$ [117]), les réactions entre le colorant cible (RhB) et les radicaux prédominant (le niveau des sous-produits reste faible), permettant ainsi d'évaluer la contribution de chaque radical à la dégradation de RhB en utilisant l'Équation (2.52). Cette équation a donné des contributions de 67 %, 2,1 % et 29,6 % pour $\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{\cdot-}$ et ClO^{\cdot} , respectivement, à la dégradation de RhB dans le processus photo associé au chlore. Les contributions de toutes les autres espèces réactives, y compris O_3 , Cl^{\cdot} , $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}({}^3\text{P})$ et $\text{Cl}_2\text{OH}^{\cdot}$, dans les conditions de simulation données sont négligeables, bien que leurs contributions puissent varier en fonction des conditions opératoires, telles que la dose initiale d'hypochlorite, comme cela sera discuté dans les sections suivantes.

Dans la section 3.2.1, les deux derniers paragraphes traitent de l'effet de la présence du TBA et du BA, qui indiquent une contribution estimée à 23,6 % pour ClO^{\cdot} et 73 % pour l'ensemble ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-} + \text{Cl}^{\cdot}$). Bien que ces valeurs soient en accord avec les prédictions faites dans cette section (67 % pour $\cdot\text{OH}$, 2,1 % pour $\text{O}^{\cdot-}$ et 29,6 % pour ClO^{\cdot}), les simulations numériques fournissent une détermination plus précise des contributions spécifiques de chaque espèce radicalaire, mettant en évidence l'absence de contribution de Cl^{\cdot} et un rôle dominant pour $\cdot\text{OH}$ par rapport à $\text{O}^{\cdot-}$. Malgré le fait que la photolyse ait été réalisée à un pH 11, où le pKa de $\cdot\text{OH}$ est de 11,9, la spéciation du radical hydroxyle favorise toujours la forme $\cdot\text{OH}$, avec une dominance de 86,3 % par rapport à une présence de 13,6 % de $\text{O}^{\cdot-}$.

Cependant, comme mentionné précédemment, la vitesse de dégradation du RhB est déterminé par les concentrations des espèces réactives (ER) et du RhB, ainsi que par leurs constantes de vitesse de réaction, $r_i = k_{\text{ER-RhB}}[\text{ER}][\text{RhB}]$. Par conséquent, même si les concentrations d' O_3 et de ClO^{\cdot} sont plus élevées dans la solution, leurs contributions sont inférieures à celle de $\cdot\text{OH}$, principalement en raison de la constante de vitesse significativement plus élevée entre RhB et $\cdot\text{OH}$ par rapport à celles de RhB avec O_3 et ClO^{\cdot} .



Une interprétation similaire s'applique aux contributions nulles de Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, HOCl^\bullet , HO_2^\bullet , O_2^\bullet et $\text{O}(^3\text{P})$, en tenant compte à la fois des concentrations plus faibles de ces radicaux (Figure 3.5.b,c) et de leurs constantes de vitesse beaucoup plus faibles avec RhB (R_{127} , R_{129} - R_{132} du Tableau 2.1) comparées à celles liées à $\bullet\text{OH}$.



3.3.3. Cas des systèmes UVsolair-simulé/NaClO/TBA et UVsolair-simulé/NaClO/BA

Les figures 3.6 et 3.7 illustrent les profils de concentration simulés des différents réactifs, espèces réactives et produits de réaction dans le système photo activé RhB/hypochlorite en présence des piègeurs de radicaux le tert-butanol (TBA) et l'acide benzoïque (BA), respectivement (dans les mêmes conditions que celles de la Figure 3.1 (paragraphe 3.2.1), soit $C_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}] = 1000\mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C , TBA = 100 mM, BA = 10 mM), $k_{141} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

L'ajout en excès de TBA et de BA a entraîné une diminution significative de la concentration à l'état stationnaire de $\bullet\text{OH}$ à $5,65 \times 10^{-15} \text{ M}$ et $2,89 \times 10^{-14} \text{ M}$, représentant des réductions de 92,5% et 61,6%, respectivement.

- Pour le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), TBA a montré un effet de piégeage de 92,50 %, soulignant sa haute réactivité avec les radicaux hydroxyles et son efficacité en tant que scavenger ou piègeur de radicaux. En comparaison, BA a également piégé $\bullet\text{OH}$ de manière significative, mais dans une moindre mesure à 61,59 %, indiquant que, bien qu'il soit efficace, il n'est pas aussi puissant que TBA.



Cela est dû au fait que nous avons utilisé une concentration initiale plus élevée de TBA (100 mM) par rapport à BA (1 mM) pour des raisons de solubilité.

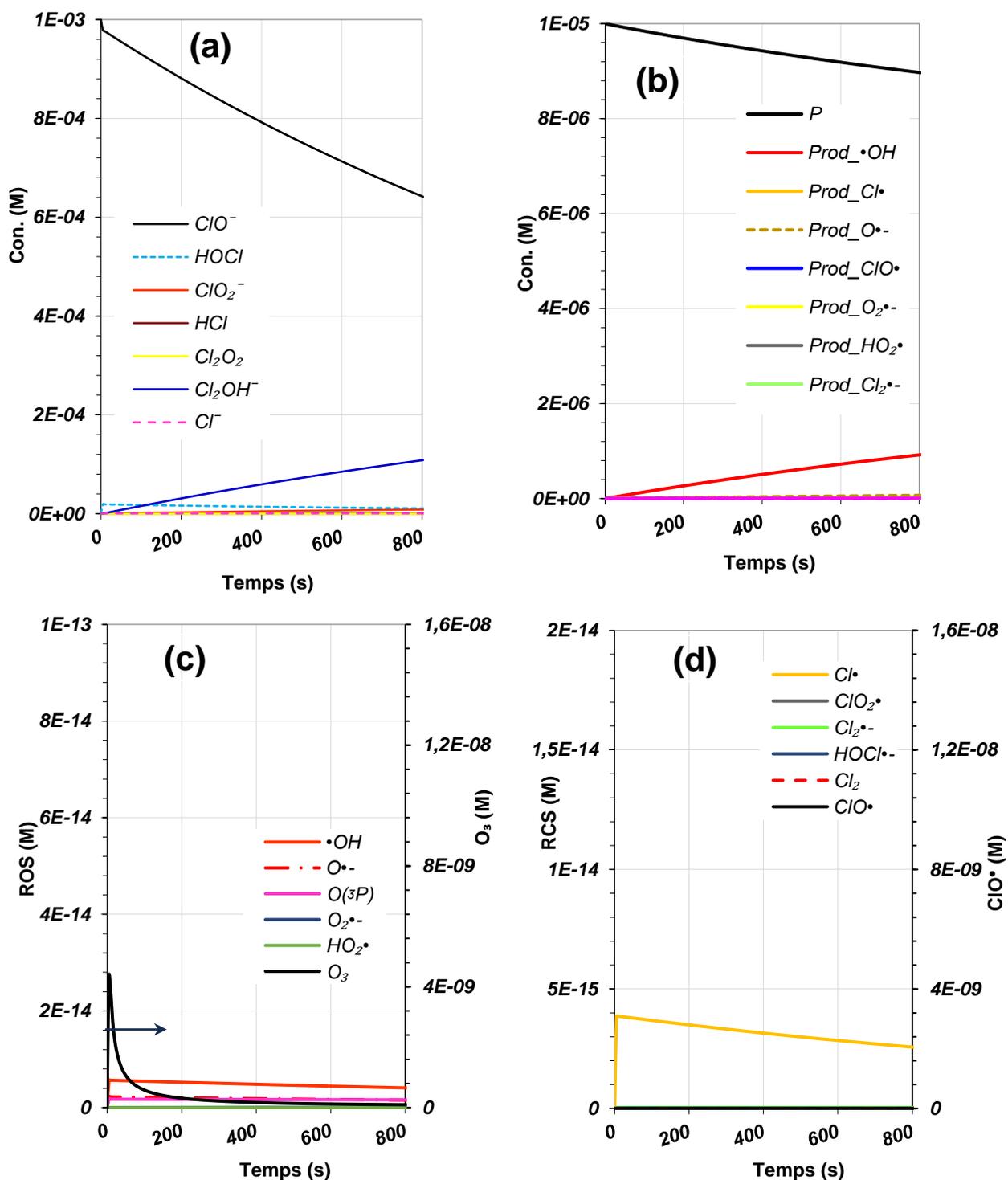


Figure. 3.6. Évolution de la concentration des différentes espèces lors de la photolyse solaire de l'hypochlorite pour la dégradation de la Rhodamine B en présence de TBA, dans les mêmes conditions que la Figure 3.2: $[\text{RhB}]_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C , TBA = 100 mM, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- (a) Ion hypochlorite et ses espèces de chlore moléculaire,
- (b) Rhodamine B (c'est-à-dire P) et ses produits de dégradation,
- (c) Espèces réactives de l'oxygène (ERO),
- (d) Espèces réactives du chlore (ERC).

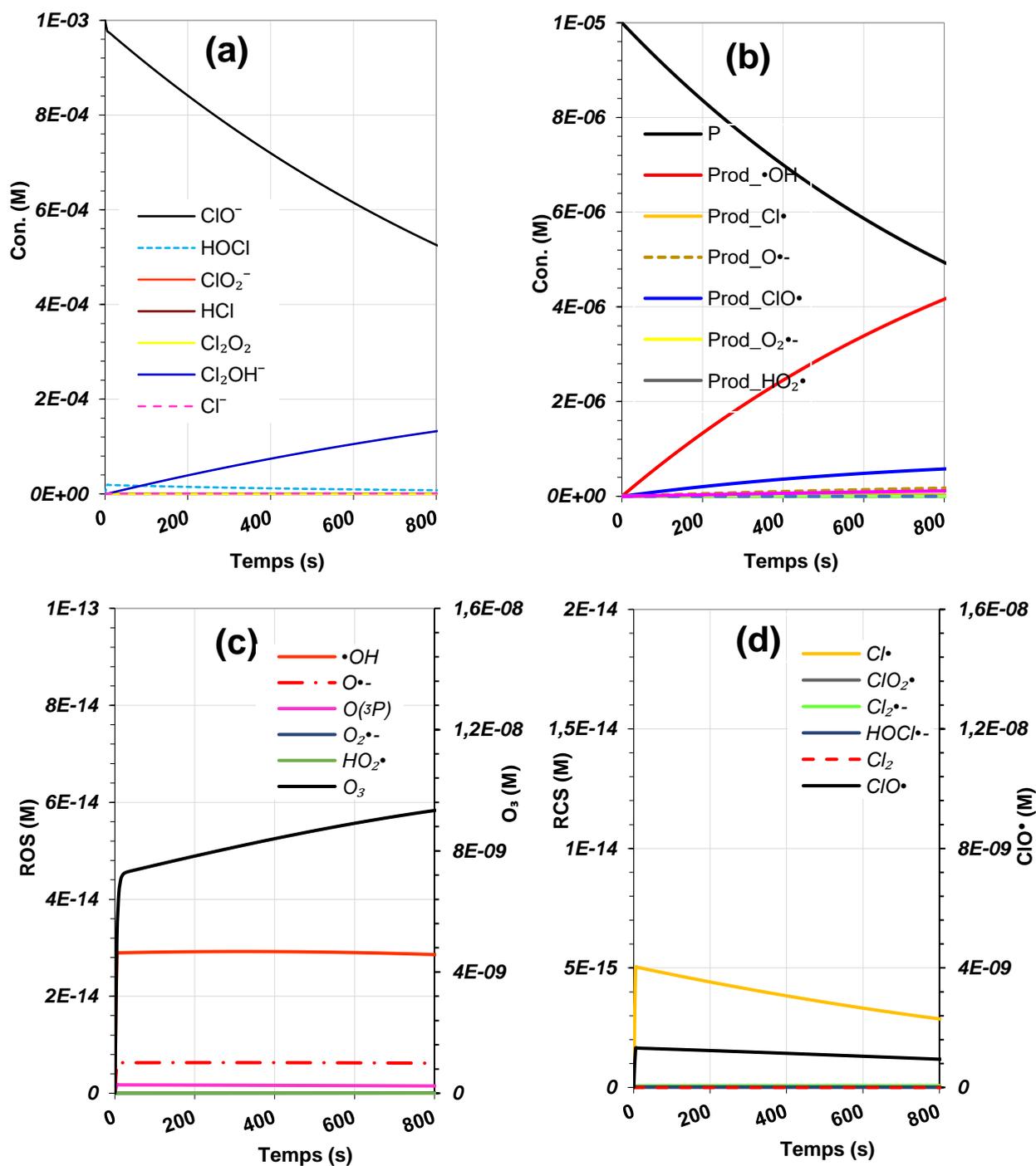


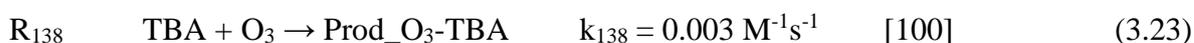
Figure 3.7. Évolution de la concentration des différentes espèces lors de la photolyse solaire de l'hypochlorite pour la dégradation de la Rhodamine B en présence de BA, $[\text{RhB}]_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C , BA = 10 mM, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

- (a) Ion hypochlorite et ses espèces de chlore moléculaire,
- (b) Rhodamine B (c'est-à-dire P) et ses produits de dégradation,
- (c) Espèces réactives de l'oxygène (ERO),
- (d) Espèces réactives du chlore (ERC).

- Le radical anion oxyde ($O^{\bullet-}$) a montré une tendance similaire, avec TBA qui a piégé 81,75 % de $O^{\bullet-}$, démontrant ainsi son impact considérable. BA, en revanche, a réduit la concentration de $O^{\bullet-}$ de 48,41 %, ce qui est encore significatif mais comparativement à TBA l'effet reste inférieur.

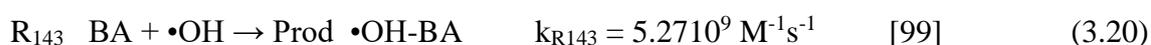


- Pour l'ozone (O_3), TBA a causé une réduction de 12,28 %, suggérant que TBA affecte légèrement la formation d'ozone ($k_{R141} = 0,003 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). À l'inverse, BA n'a montré aucun effet de désactivation en raison de la réaction négligeable entre O_3 et BA.

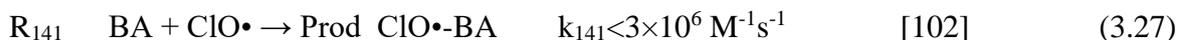


- Il est intéressant de noter que ni TBA ni BA n'ont eu d'effet sur l'oxygène atomique dans son état fondamental ($O(^3P)$), avec un taux de piégeage de 0 % pour les deux. Cela suggère qu'il n'y a pas d'interaction significative entre le TBA et le BA avec $O(^3P)$, et que cette espèce n'a pas joué un rôle majeur dans le système réactif analysé.
- Le piégeage du radical chlore (Cl^{\bullet}) était significatif avec à la fois TBA et BA. La concentration a été réduite de 72,09 % par le TBA, tandis que le BA a obtenu un effet légèrement inférieur de 63,57 %, indiquant des interactions fortes mais différentielles avec Cl^{\bullet} .

Pour le radical oxyde de chlore (ClO^{\bullet}), le TBA a été extrêmement efficace, atteignant une désactivation de 100 %, éliminant donc complètement cette espèce en raison de capture efficace de Cl^{\bullet} et $\bullet OH$, deux précurseurs importants de ClO^{\bullet} . Le BA a également eu un effet fort, avec un taux de quenching de 86,76 %, bien qu'il soit légèrement moins efficace que le TBA.



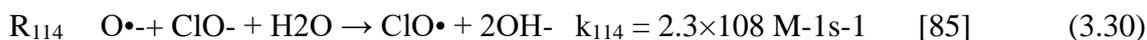
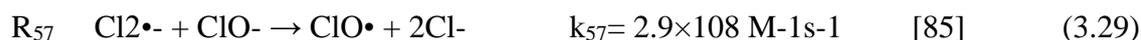
Les réactions de ClO^- avec TBA et BA sont :



- Le piégeage du radical anion dioxyde de chlore ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) a également été élevé, avec un taux de 91,46 % pour le TBA et de 85,99 % pour le BA, indiquant que les deux agents réduisent efficacement la concentration de ce radical. Cela est attribué à l'effet de quenching (piégeage) efficace des deux, TBA et BA, sur le précurseur de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, qui est Cl^\bullet .



- L'ion hypochlorite (ClO^-) a subi un effet de quenching modéré de 42,11 % avec le TBA, tandis que l'effet du BA était plus faible à 23,89 %, suggérant une interaction moins prononcée mais encore significative. Cela est lié à l'impact direct du TBA et du BA sur la capture des radicaux réactifs avec ClO^- , comme le montrent les réactions R_{137} et R_{143} pour $\bullet\text{OH}$, R_{134} et R_{140} pour Cl^\bullet , R_{136} et R_{142} pour $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et R_{139} et R_{144} pour $\text{O}^{\bullet-}$ (Tableau 2.1).



Enfin, pour l'anion dichlorure de monoxyde (Cl_2OH^-), le TBA a causé une réduction de 68,53 %, tandis que le BA a entraîné une réduction de 60,21 %, mettant en évidence leurs impacts importants mais différenciés sur cette espèce (figure 3.8).

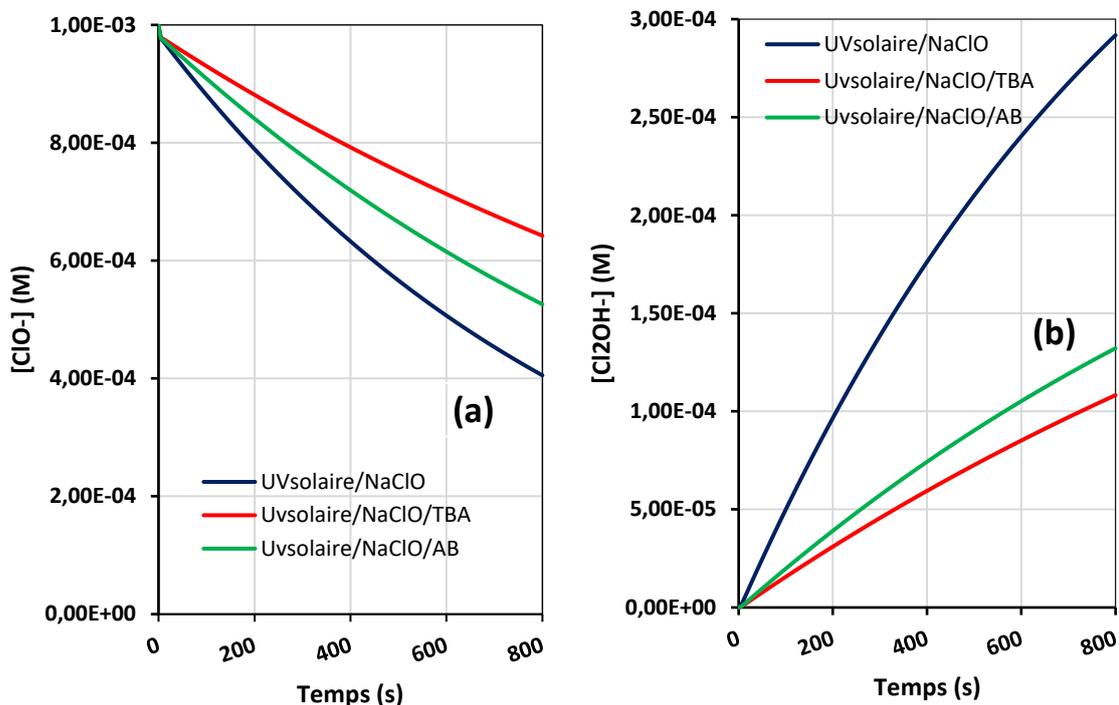


Figure 3.8. Évolution de la concentration de ClO^- et Cl_2OH^- lors de la photolyse solaire de l'hypochlorite pour la dégradation de la Rhodamine B en absence et en présence de TBA et AB, $[\text{RhB}]_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C , TBA = 100 mM AB = 10 mM, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

(a) Ion hypochlorite,

(b) Cl_2OH^-

Les résultats du piégeage des espèces clés du système réactionnel par les différents agents sont illustrés dans la figure 3.9. Les données des piégeurs, fournies par cette figure, révèlent des informations importantes sur les effets de TBA et de BA sur les différentes espèces réactives dans le traitement photo-assisté de RhB. Les pourcentages de piégeage significatifs illustrent leurs interactions directes ou indirectes sur les différentes espèces.

Le piégeage des radicaux se manifeste par un changement dans leur concentration à l'état stationnaire. Pour l'ion ClO^- , le quenching est observé par une diminution de sa vitesse de disparition (figure 3.8.a). Pour l'espèce Cl_2OH^- , le quenching se manifeste par un changement dans la vitesse de formation (figure 3.8.b). Tous les effets d'inhibition des espèces mentionnées ont été calculés en comparant les résultats obtenus avec ceux de la photodégradation de RhB en l'absence de TBA et BA. Cela permet d'évaluer l'impact spécifique de ces composés sur le système de réaction.

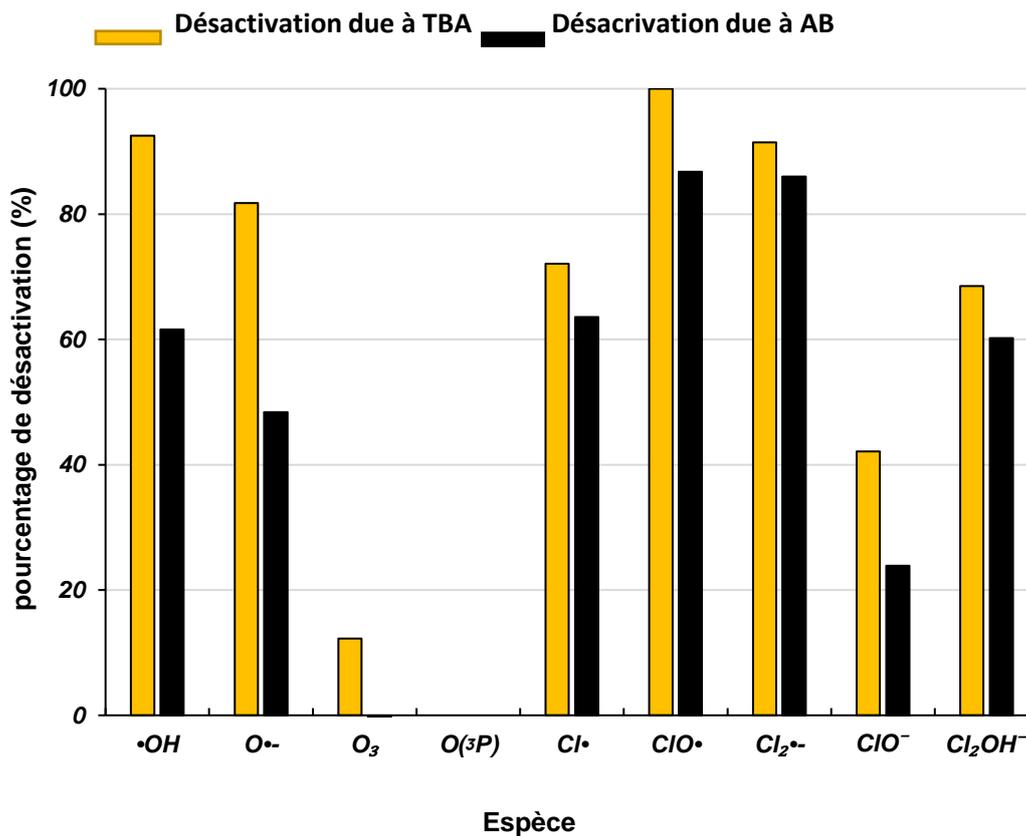


Figure 3.9. Pourcentage de désactivation des espèces clés dans le système de réactions en raison de l'implication de TBA et BA. $[\text{RhB}]_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000\mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C, TBA = 100 mM, BA = 10 mM), $k_{141} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

En résumé, TBA et BA influencent la dynamique des espèces chimiques dans une réaction, en réduisant leur activité ou leur concentration, ce qui se reflète sur leur contribution à dégrader le polluant. La figure 3.10 résume les profils des produits issus des réactions des radicaux libres ($\cdot\text{OH}$, $\text{ClO}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ et $\text{O}^{\cdot-}$) avec la rhodamine B en absence et en présence de tert-butanol et de l'acide benzoïque.

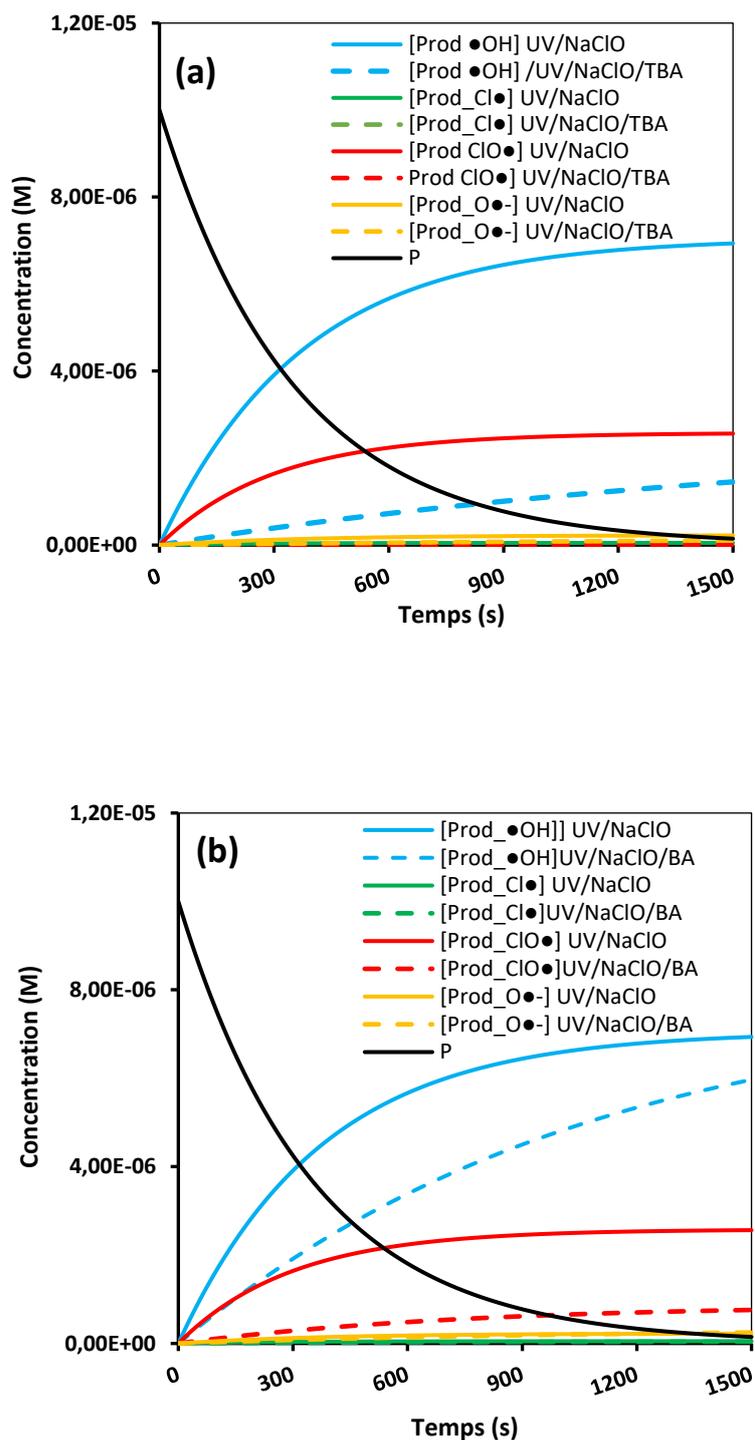


Figure 3.10. Profils de concentration des produits de radicaux libres avec RhB (P) $[RhB]_0 = 10\mu M$, $[NaClO]_0 = 1000\mu M$, $pH = 11$, Température = $25^\circ C$, TBA = 100 mM, BA = 10 mM), $k_{141} = 2 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$

(a) Prod_Radical en absence et en présence de TBA,

(b) Prod_Radical en absence et en présence de BA.

Dans ce qui suit, on examinera l'effet des concentrations de l'ion hypochlorite, du polluant ainsi que l'impact de la température sur la cinétique de photolyse du ClO^- et la contribution des différents radicaux au traitement de l'eau polluée par la rhodamine.

3.4. Effet du Dosage Initial d'Hypochlorite

3.4.1. Cinétique de dégradation de RhB

Dans la Figure 3.11.a, les profils de concentration de RhB simulés sont comparés aux profils expérimentaux pour trois concentrations initiales d'hypochlorite (300, 500 et 1000 μM) sous les conditions de pH 11 et à une température de 25 °C. La comparaison révèle que les résultats expérimentaux et simulés s'accordent, indiquant que la vitesse de dégradation de RhB augmente avec des concentrations initiales plus élevées de chlore. Effectivement, le rendement de dégradation augmente avec la dose du chlore de 29,3% à 300 μM à 81,2% à 500 μM pour atteindre 98,5% à 1000 μM . Il y a une excellente concordance entre les données expérimentales et les profils de modélisation. Cette tendance, à une dégradation accrue avec des concentrations de chlore plus élevées, a également été observée dans diverses études expérimentales pour différents contaminants [118–120]. En effet, Watts et al. [118] ont trouvé que la dégradation du nitrobenzène par UV- Cl_2 , à des concentrations initiales d'oxydant de 0,05 ou 0,06 mM, était le processus d'oxydation le plus efficace, ainsi Guo, Z. [120] et al. ont rapporté que la minéralisation du chlortoluron a considérablement augmenté avec l'augmentation de la dose de chlore et la diminution du pH pendant le procédé UV/chlore, La même observation a été réalisée par Wang et al. [119] lors de l'étude de la dégradation de la carbamazépine par le système UV/chlore, Yu et al. [121], en étudiant la photo-dégradation, par le chlore, de l'acide clofibrique, ont constaté que la dégradation est plus importante en augmentant la dose du chlore.

Les constantes de vitesse pseudo-premier ordre de dégradation de RhB ont augmenté à $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 10^{-3} s^{-1} et $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour les concentrations de ClO^- initiales de 300, 500 et 1000 μM , respectivement. En conséquence, les vitesses initiales de dégradation de RhB ont augmenté à $4,07 \times 10^{-9} \text{ M.s}^{-1}$, $8,85 \times 10^{-9} \text{ M.s}^{-1}$ et $2,07 \times 10^{-8} \text{ M.s}^{-1}$.

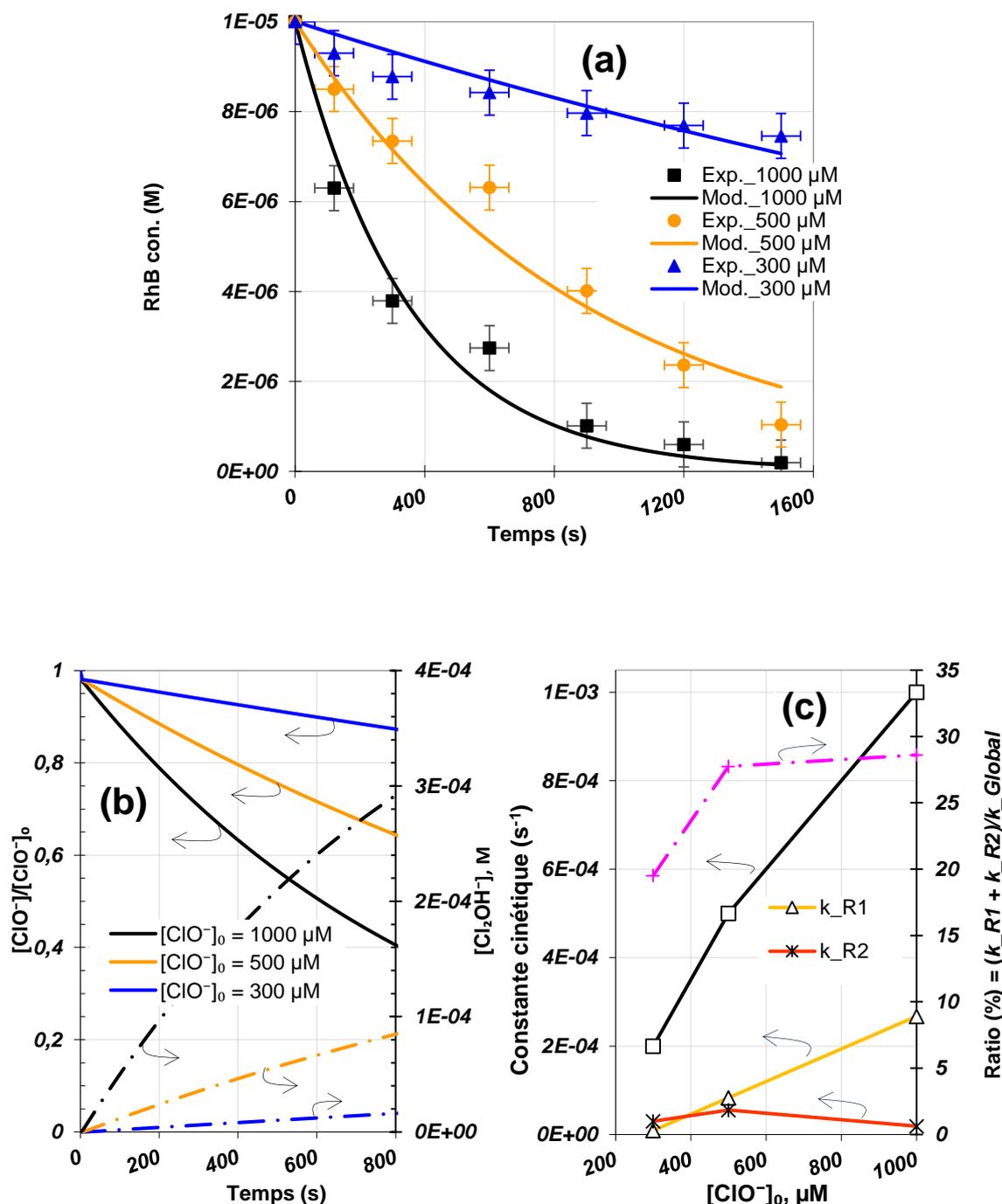
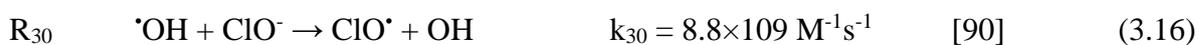
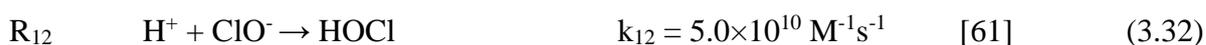
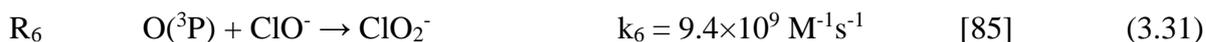


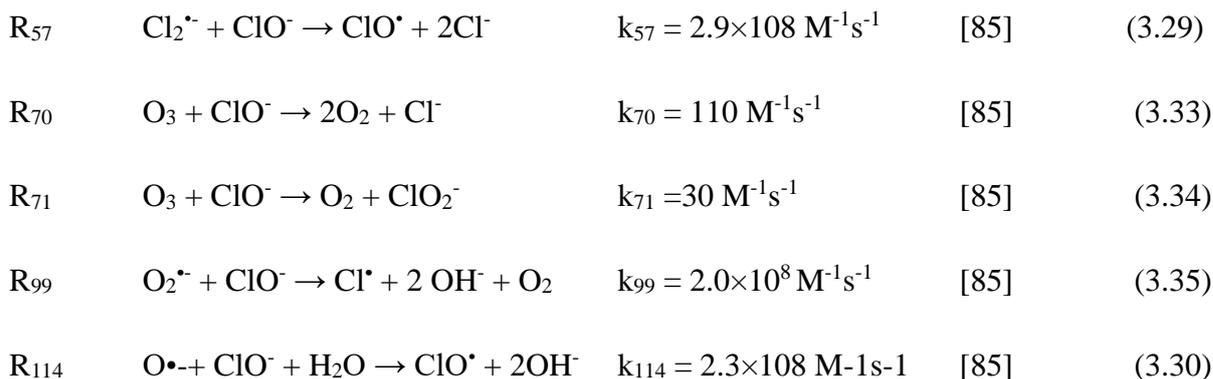
Figure 3.11. Impact de la concentration initiale d'hypochlorite sur :
 (a) Profils expérimentaux et prédits par modélisation de concentration de dégradation du RhB. $[\text{RhB}]_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = (300-1000)\mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, Température = 25°C
 (b) Epuisement de ClO^- et le taux de formation subséquent de Cl_2OH^-
 (c) Variation des constantes de vitesse pour les réactions de photolyse spécifiques (R_1 et R_2) et l'élimination globale de l'hypochlorite,

Dans la Figure 3.11.b, la cinétique de consommation d'hypochlorite et de la formation de Cl_2OH^- (le principal sous-produit) sont illustrées sous les conditions

d'ajustement optimales de la Figure 3.11.a. La consommation de ClO^- et la formation de Cl_2OH^- augmentent avec des dosages initiaux plus élevés d'hypochlorite, éclaircissant le comportement de la dégradation de RhB observé dans la Figure 3.11.a. Un épuisement plus important d'hypochlorite conduit à une plus grande génération de radicaux et à un taux accru de libération de Cl_2OH^- . Comme le montre la Figure 3.11.b, l'hypochlorite s'épuise à des vitesses initiales croissantes de $8,84 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$, $3,22 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$ et $1,1 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$, tandis que Cl_2OH^- se forme à des vitesses de $1,92 \times 10^{-8}$, $1,19 \times 10^{-7}$ et $4,97 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ à mesure que le dosage initial d'hypochlorite passe de 300 μM , 500 μM et à 1000 μM , respectivement. Par conséquent, le rendement de production de Cl_2OH^- à partir de l'épuisement d'hypochlorite augmente à 21,7 %, 37 % et 43,2 % pour des valeurs de $[\text{ClO}^-]_0$ de 300, 500 et 1000 μM , respectivement.

Dans la Figure 3.11.c, la constante de vitesse globale de photolyse d'hypochlorite (dérivée des profils de la Figure 3.11.b) et les constantes de vitesse spécifiques de photolyse de ClO^- (k_{R1} et k_{R2} , optimisées) sont tracées en fonction de la concentration initiale d'hypochlorite $[\text{ClO}^-]_0$. La constante k_{R1} croît linéairement, passant de $9,05 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à 300 μM d'hypochlorite à $2,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 1000 μM d'hypochlorite. En revanche, la constante de la réaction 2 de photolyse de ClO^- (k_{R2}) montre moins de variation, étant de $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 300 μM , $5,54 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 500 μM , et $1,88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 1000 μM . De plus, la Figure 3.11.c montre que la constante de vitesse globale d'ordre 1 (k_{Globale}) de l'épuisement du chlore est supérieure à la somme des constantes de vitesse spécifiques, $k_{R1} + k_{R2}$. Le rapport $(k_{R1} + k_{R2})/k_{\text{Globale}}$ est de 0,195, 0,277 et 0,286, respectivement, aux concentrations indiquées, ceci montre que la contribution combinée, des Réactions de photolyse de ClO^- (R_1 et R_2), à l'épuisement de l'hypochlorite ne dépasse pas 30 %. Ce résultat montre que la consommation d'hypochlorite se produit également par d'autres voies en plus des Réactions R_1 et R_2 . En effet, des radicaux tels que O^- , Cl^* , O_3 et $\cdot\text{OH}$, générés par les Réactions R_1 , R_2 et R_{115} , peuvent décomposer l'hypochlorite à des constantes de vitesse plus élevées selon les Réactions R_6 , R_{12} , R_{30} , R_{44} , R_{57} , R_{70} , R_{71} , R_{99} et R_{114} du tableau 2.1.





3.4.2. Évolutions des concentrations des espèces réactives oxygénées et chlorées (ERO, ERC)

La Figure 3.12 illustre les profils simulés des principales espèces réactives, soit oxygénées ou chlorées (ERO et ERC). À mesure que la concentration d'hypochlorite augmente, la concentration des ERC (Cl^{\bullet} , ClO^{\bullet} et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) et des ERO ($\text{OH}^{\bullet}/\text{O}^{\bullet-}$) augmente également.

- La concentration en régime permanent de OH^{\bullet} passe de $4,3 \times 10^{-15} \text{ M}$ à $300 \mu\text{M}$ à $2,76 \times 10^{-14} \text{ M}$ à $500 \mu\text{M}$, puis à $7,54 \times 10^{-14} \text{ M}$ à $1000 \mu\text{M}$.
- De même, $\text{O}^{\bullet-}$ montre une augmentation, bien que de moindre ampleur, avec des concentrations de $5,68 \times 10^{-16} \text{ M}$ à $300 \mu\text{M}$, $3,9 \times 10^{-15} \text{ M}$ à $500 \mu\text{M}$, et $1,22 \times 10^{-14} \text{ M}$ à $1000 \mu\text{M}$.
- En revanche, la concentration de O_3 atteint son maximum à $500 \mu\text{M}$ avec $[\text{O}_3]_{\text{ss}} = 1,53 \times 10^{-8} \text{ M}$, une tendance qui reflète le comportement optimal de son précurseur $\text{O}(^3\text{P})$ atteignant une concentration de $4,49 \times 10^{-15} \text{ M}$ au même dosage de ClO^- et à la diminution de la constante cinétique ($k_{\text{R}2}$) de la photolyse de la réaction R₂ au-delà de $500 \mu\text{M}$, après avoir atteint sa valeur optimale d'environ $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à cette concentration comme le montre la Figure 3.12.
- Pour la même gamme de concentrations d'hypochlorite, les radicaux Cl^{\bullet} atteignent des valeurs en régime permanent de $3,23 \times 10^{-16} \text{ M}$, $2,9 \times 10^{-15} \text{ M}$, et $1,38 \times 10^{-14} \text{ M}$.

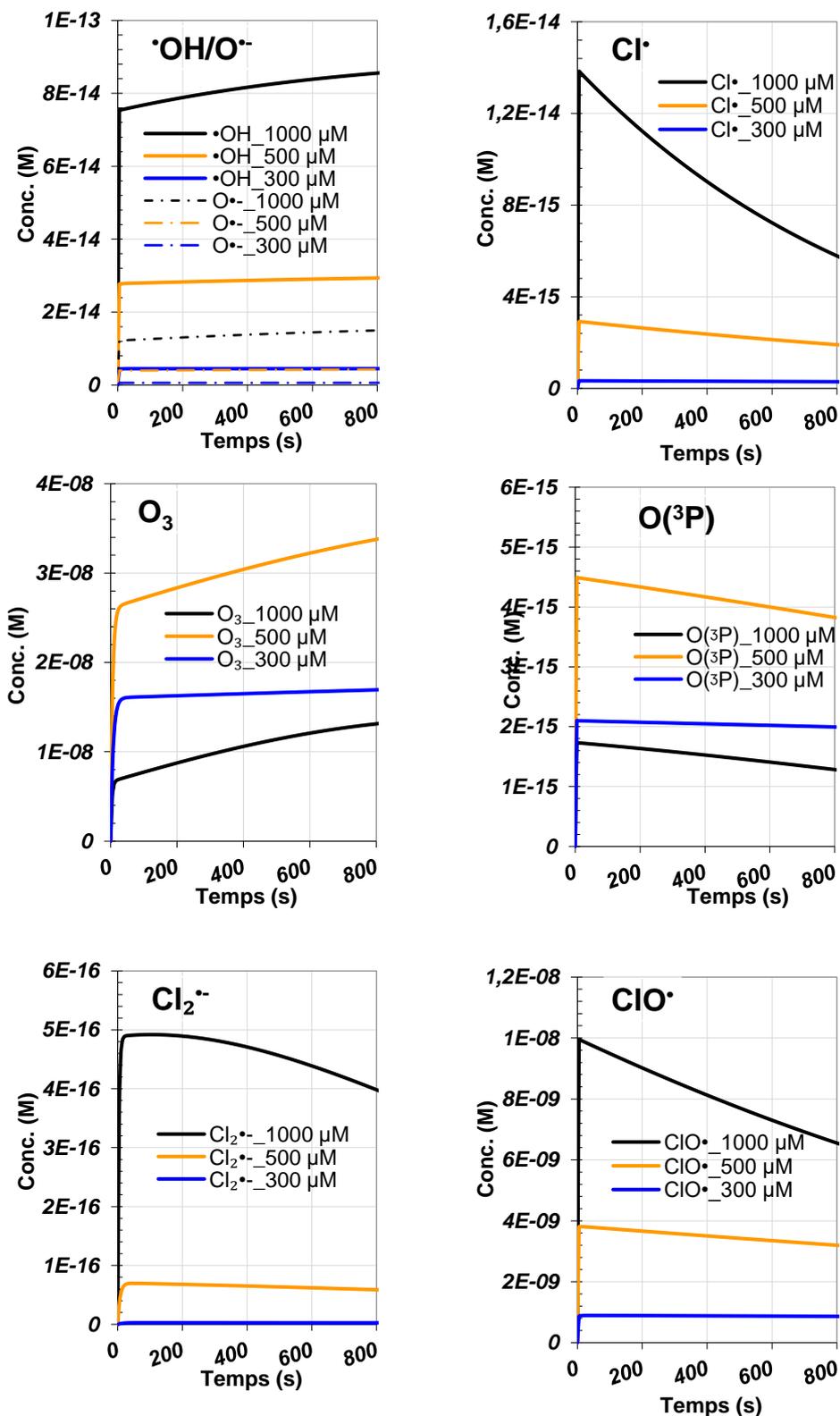
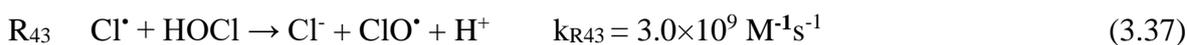
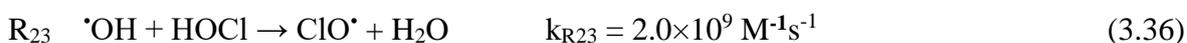


Figure 3.12. Impact de la dose initiale d'hypochlorite sur les concentrations des espèces réactives de l'oxygène et du chlore (ERO et ERC), ($[RhB]_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}] = (300-1000)\mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, Température = 25°C).

- Les radicaux ClO^\bullet , en revanche, atteignent des concentrations en régime permanent plus élevées par rapport à $\bullet\text{OH}$ et Cl^\bullet , avec des valeurs de $8,67 \times 10^{-10}$ M, $3,8 \times 10^{-9}$ M, et $9,95 \times 10^{-9}$ M pour 300, 500, et 1000 μM de $[\text{ClO}^-]_0$, respectivement.

- De même, les radicaux $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ suivent la même tendance, bien qu'ils soient les moins formés parmi les ERC, leur concentration est de l'ordre de 10^{-16} .
- Dans l'ensemble, à l'exception de l' O_3 , le rendement des espèces réactives a augmenté avec la concentration croissante d'hypochlorite. Cela justifie l'effet accru des concentrations plus élevées d'hypochlorite sur la vitesse de dégradation de la RhB, comme le montre la Figure 3.12.
- Le chlore libre est une source d'espèces radicalaires réactives produites dans le système UV/chlore. Par conséquent, on s'attend à ce qu'une augmentation de la dose de chlore améliore la dégradation des polluants grâce à une augmentation de la production de radicaux. En effet, certains chercheurs ont rapporté que la dégradation de la carbamazépine, du bleu de méthylène et du triméthoprime était améliorée par une augmentation de la dose de chlore [13,119,122,123,124]. Des résultats semblables ont été observés par Fang J. et al [103] lors de l'étude de la dégradation de l'acide benzoïque par le chlore photolysé à des concentrations de chlore de 0 à $100 \mu\text{M}$.

Cependant, le chlore libre agit comme piègeur de radicaux, en produisant le radical ClO^{\cdot} , par les réactions R_{23} , R_{30} , R_{43} , R_{44} et R_{57} présentées ci-dessous et par la figure 3.18.



Par conséquent, un ajout excessif de chlore libre peut inhiber la dégradation des polluants. Chan et al. [124] ont observé que le taux de dégradation de l'acide cyclohexanoïque était amélioré avec une augmentation de la dose de chlore jusqu'à $1,55 \text{ mM}$, mais diminuait avec des doses plus élevées de chlore dans la plage de $1,55$ à $7,5 \text{ mM}$. La diminution du taux de dégradation à des doses de chlore supérieures à $1,55 \text{ mM}$ a été attribuée à l'effet de piégeage des radicaux par ClO^- . Dans notre cas, l'augmentation de la dose de chlore contribue d'une manière positive sur la dégradation du polluant, mais il serait intéressant de déterminer la valeur optimale de la concentration initiale de ClO^- dans le cas des conditions opératoires fixées dans cette étude.

On constate aussi que la concentration de ClO^\bullet et de $^\bullet\text{OH}$ augmentent linéairement avec la dose du ClO^- Figure 3.13. Wu et al. [125] ont trouvé des résultats similaires pour ClO^\bullet , qui ont rapporté que la concentration de ClO^\bullet augmentait linéairement avec l'augmentation de la dose de chlore, tandis que la concentration de HO^\bullet restait presque constantes. En conséquence, le taux de dégradation des polluants réactifs au ClO^\bullet tels que la caféine et l'acide nalidixique a été linéairement amélioré avec l'augmentation de la dose de chlore. Une augmentation similaire de la contribution du ClO^\bullet à la dégradation du triméthoprime avec la dose de chlore a également été observée. Ainsi, le ClO^\bullet indirectement produit par les réactions R_1 , R_2 et R_3 contribuera principalement à l'augmentation du taux de dégradation des polluants avec une augmentation de la dose de chlore. En revanche, les taux de dégradation des polluants non réactifs au ClO^\bullet tels que le métronidazole et le diéthyltoluamide n'ont pas été améliorés par une augmentation de la dose de chlore.

Ces résultats suggèrent qu'il est crucial d'optimiser le dosage d'hypochlorite pour maximiser l'efficacité de la dégradation de la RhB, en prenant en considération à la fois la génération des espèces réactives et leur dynamique d'interaction.

3.4.3. Contribution des Produits et des Espèces Réactives

La Figure 3.13 présente les profils simulés des principaux produits de dégradation de RhB considérés, à savoir $\text{Prod}_\bullet\text{OH}$, $\text{Prod}_\bullet\text{O}$, Prod_O_3 , $\text{Prod}_\text{Cl}^\bullet$, $\text{Prod}_\text{ClO}^\bullet$, et $\text{Prod}_\text{Cl}_2^\bullet$, en fonction du dosage initial de l'ion hypochlorite.

- $\text{Prod}_\bullet\text{OH}$ et $\text{Prod}_\text{ClO}^\bullet$ sont les produits principaux, avec leurs concentrations augmentant avec celle de ClO^- .
- $\text{Prod}_\bullet\text{O}$ et Prod_O_3 sont générés en quantités moindres.
- Tandis que $\text{Prod}_\text{Cl}^\bullet$ et $\text{Prod}_\text{Cl}_2^\bullet$ ne sont pas détectés, ce qui montre que les seuls radicaux intervenant dans la dégradation de RhB sont principalement les radicaux hydroxyle et hypochlorite.

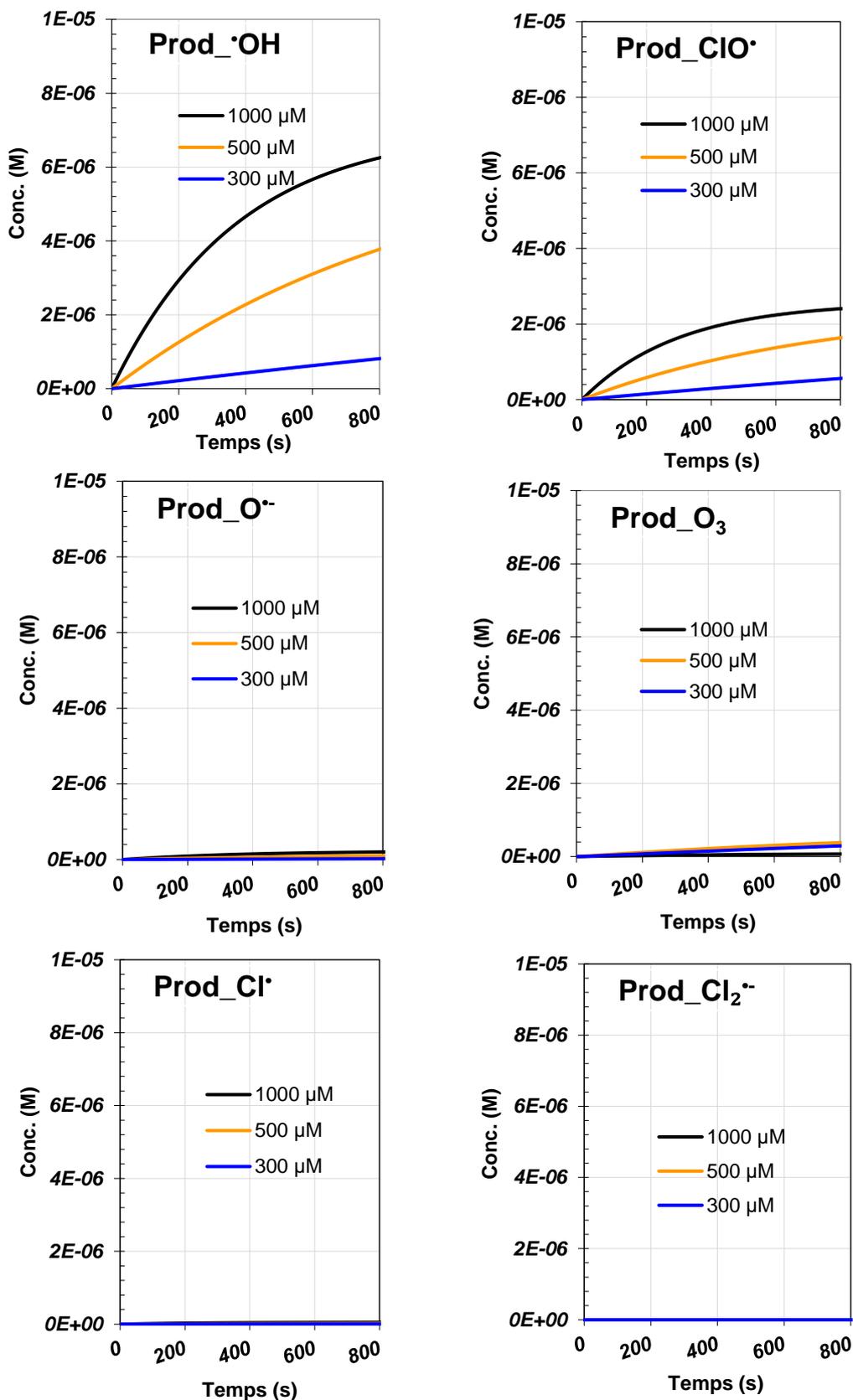


Figure 3.13. Impact de la concentration initiale d'hypochlorite sur les principaux produits résultant de la réaction des espèces réactives (ERO/ERC) avec la RhB, ($[RhB]_0 = 10\mu M$, $[NaClO] = (300-1000)\mu M$, pH 11, Température = 25°C).

Pour soutenir cette constatation, nous avons calculé la contribution à la dégradation globale du colorant de chaque radical, selon la dose initiale de ClO^- , en utilisant l'équation 2.1 exprimant la sélectivité. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4. Vitesse de dégradation de RhB et de formation des produits de réaction des radicaux libres avec la rhodamine B et contribution de chaque espèce réactive (ERO, ERC) à la dégradation du colorant en fonction de la dose de ClO^-

Espèce	Vitesse (M/s)	Contribution (%)
$[\text{ClO}^-]_0 = 300 \mu\text{M}$		
RhB	$2,70 \times 10^{-7}$	
Prod_ $\cdot\text{OH}$	$1,31 \times 10^{-7}$	48,43
Prod_ $\text{ClO}\cdot$	$9,16 \times 10^{-8}$	33,93
Prod_ O_3	$4,38 \times 10^{-8}$	16,21
Prod_ $\text{O}\cdot$	$3,32 \times 10^{-9}$	1,23
Prod_ $\text{Cl}\cdot$	$5,60 \times 10^{-10}$	0,21
$[\text{ClO}^-]_0 = 500 \mu\text{M}$		
RhB	$1,25 \times 10^{-6}$	
Prod_ $\cdot\text{OH}$	$7,84 \times 10^{-7}$	62,78
Prod_ $\text{ClO}\cdot$	$3,69 \times 10^{-7}$	29,54
Prod_ O_3	$7,00 \times 10^{-8}$	5,61
Prod_ $\text{O}\cdot$	$2,12 \times 10^{-8}$	1,70
Prod_ $\text{Cl}\cdot$	$4,61 \times 10^{-9}$	0,37
$[\text{ClO}^-]_0 = 1000 \mu\text{M}$		
RhB	$2,89 \times 10^{-6}$	
Prod_ $\cdot\text{OH}$	$1,94 \times 10^{-6}$	67,01
Prod_ $\text{ClO}\cdot$	$8,58 \times 10^{-7}$	29,63
Prod_ O_3	$1,75 \times 10^{-8}$	0,60
Prod_ $\text{O}\cdot$	$6,05 \times 10^{-8}$	2,09
Prod_ $\text{Cl}\cdot$	$1,93 \times 10^{-8}$	0,67

- Selon les résultats, $\cdot\text{OH}$ est le principal contributeur à la dégradation de RhB, représentant 67% à 1000 μM , 62,78% à 500 μM , et 48,43% à 300 μM .
- $\text{ClO}\cdot$ est le deuxième contributeur le plus important, avec environ 29,5% à la fois à 1000 et 500 μM , et 33,93% à 300 μM .
- La contribution de $\cdot\text{OH}$ diminue avec des dosages d'hypochlorite plus faibles, tandis que $\text{ClO}\cdot$ montre une tendance inverse.

- La troisième espèce contributrice, bien que moins significative que les deux précédentes, est O_3 , contribuant de 16,21% à 300 μM et de 5,61% à 500 μM , mais à 1000 μM de ClO^- sa contribution est négligeable (0,6%).
- Par conséquent, la dégradation par ozonation augmente avec la diminution du dosage d'hypochlorite, tandis que l'attaque par radicaux libres (impliquant $\bullet OH$ et $ClO\bullet$) devient plus significative à des concentrations initiales de ClO^- plus élevées.
- Le reste des radicaux à savoir $O\bullet^-$ et $Cl\bullet$, ont une contribution négligeable.

Cela nous conduit à conclure que la dégradation du polluant est principalement assurée par les radicaux $\bullet OH$, $ClO\bullet$, tandis que l'ozone, $O\bullet^-$ et $Cl\bullet$ n'ont pas d'effet significatif sur l'élimination du colorant dans la plage de concentration de l'ion hypochlorite étudiée.

Cependant, il est important de souligner que l'évolution des concentrations des produits dépend de deux paramètres cinétiques : les constantes de vitesse et la concentration des espèces réactives, comme discuté précédemment. L'interaction (multiplication) entre ces paramètres détermine la contribution globale de chaque espèce réactive dans le processus de dégradation du colorant.

La figure 3.14 montre clairement l'effet de la concentration initiale de ClO^- sur les deux principaux contributeurs. Effectivement, aux concentrations faibles de ClO^- , une légère diminution est observée, en revanche, aux grandes concentrations l'effet négatif sur la génération de $ClO\bullet$ est beaucoup plus marqué comparé sur celle de $\bullet OH$ qu'on peut considéré comme négligeable, c'est ce qui explique la décroissance de la contribution de $ClO\bullet$ avec le dosage initial de ClO^- .

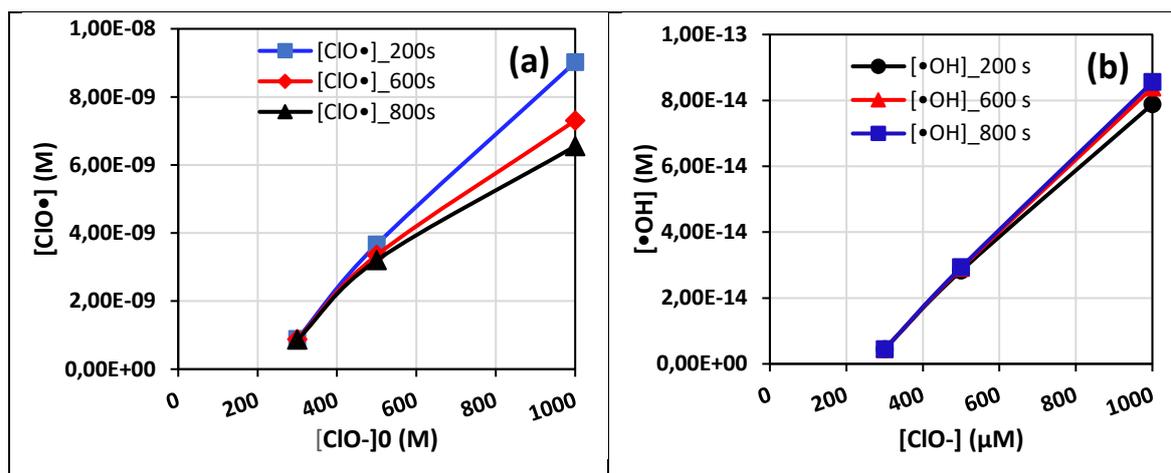


Figure 3.14. Variation de la concentration des radicaux libres en fonction de la dose de ClO^- . ($[RhB]_0 = 10\mu M$, $[NaClO] = (300-1000)\mu M$, pH 11, Température = 25°C).
 (a) Concentration de $ClO\bullet$ en fonction de celle de ClO^- à (200, 600, 800) s,
 (b) Concentration de $\bullet OH$ en fonction de celle de ClO^- à (200, 600, 800) s.

3.5. Effet de la concentration initiale du polluant

3.5.1 Cinétique de dégradation de RhB

La Figure 3.15 présente les données expérimentales et les résultats de la simulation de l'évolution de la concentration de RhB lors de son traitement pour différentes concentrations du polluant allant de 10 μM à 25 μM et à pH 11, la température étant fixée à 25°C et utilisant une concentration initiale de l'ion hypochlorite de 1000 μM .

L'analyse graphique de cette figure montre que :

- La concentration du colorant est très influente sur la durée de traitement de RhB, son effet est négatif dans les conditions opératoires fixées ($[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C). Une augmentation de la concentration se traduit par une augmentation de la durée de dégradation. En effet, au bout de 900 s la concentration de la rhodamine B ($[\text{RhB}]$) obtenue, pour une solution contenant initialement 10 μM de RhB, est de $1,02 \times 10^{-6} \text{ M}$, alors qu'elle atteint $5,96 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1,06 \times 10^{-5} \text{ M}$, $1,63 \times 10^{-5} \text{ M}$ pour les concentrations initiales en RhB de 15 μM , 20 μM et 25 μM respectivement, avec des rendement diminuant de 89,84 % pour 10 μM , 60,23 % pour 15 μM , 47,1 % pour 20 μM et 35,3 % pour 25 μM .

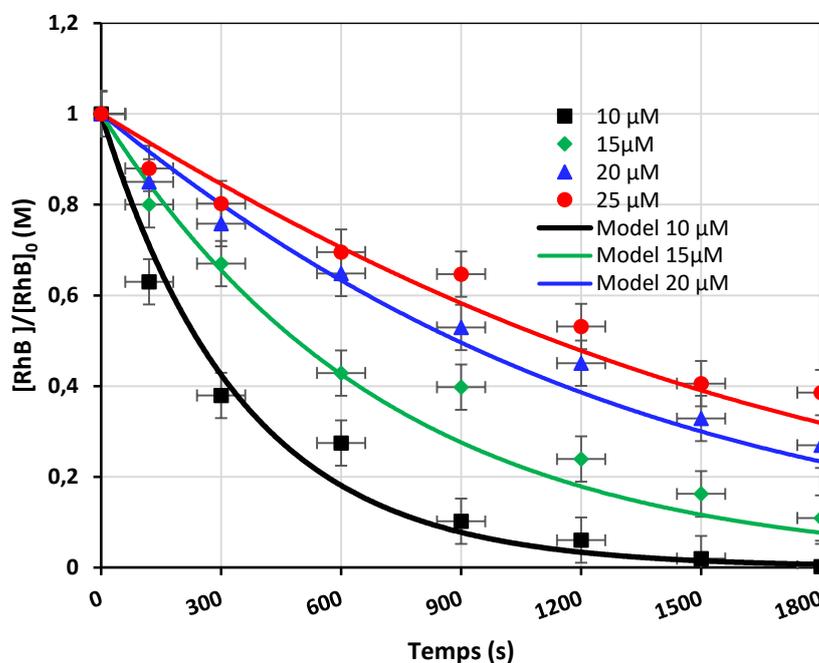


Figure 3.15. Impact de la concentration initiale de RhB sur la cinétique d'élimination de la rhodamine : résultats expérimentaux et prédits par modélisation. ($[\text{RhB}]_0 = (10-25) \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C)

- Il y a une excellente concordance entre les données expérimentales et les profils de concentration modélisés. La comparaison révèle que le taux de dégradation de la RhB décroît avec la dose du colorant. Cette tendance, à une dégradation décélérée avec des concentrations du colorant plus élevées, a également été observée dans diverses études expérimentales pour différents contaminants. En effet, Wang et al. [126], ont trouvé que la dégradation de l'iodoforme (CHI_3) lors de l'UV/chloration diminue à mesure que les concentrations initiales de CHI_3 augmentaient de 100 à 400 $\mu\text{g/l}$. [126].
- Les constantes de vitesse pseudo-premier ordre de dégradation de la RhB diminuent à mesure que la dose du polluant augmente, comme on peut le constater à travers les résultats du tableau suivant :

Tableau 3.5. Effet de la concentration du polluant sur la constante cinétique de dégradation de RhB.

Concentration du polluant (μM)	Constante cinétique de dégradation (k_{obs}) (s^{-1})
10×10^{-6}	$2,89 \times 10^{-3}$
15×10^{-6}	$1,23 \times 10^{-3}$
20×10^{-6}	$6,73 \times 10^{-4}$
25×10^{-6}	$4,42 \times 10^{-4}$

Un résultat similaire a été observé par Fang et al. [103], lors de la dégradation par UV/Chlore de l'acide benzoïque à pH 6 pour des concentrations de l'acide variant de 5 μM à 20 μM . Ils ont trouvé que la constante cinétique pseudo premier ordre d'élimination de l'acide diminue avec l'augmentation de la concentration de celui-ci.

Pour analyser d'une manière plus approfondie l'effet de la concentration du polluant, nous avons tracé les profils de concentration de l'ion hypochlorite (ClO^-), générateur de radicaux libres, et de l'ion hydroxyle dichlorure (Cl_2OH^-) principal sous-produit (figure 3.16).

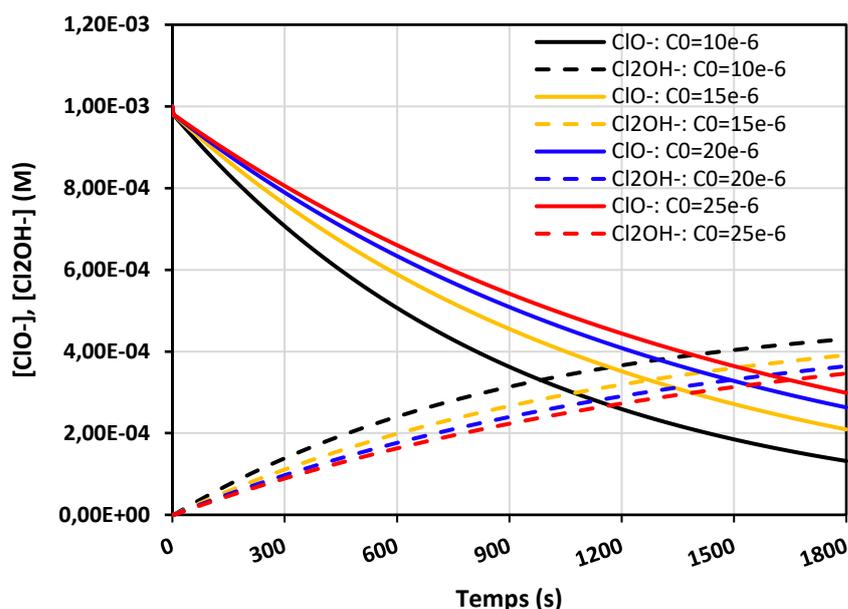


Figure 3.16. Déplétion de ClO^- et formation subséquente de Cl_2OH^- prédits par modélisation. ($[\text{RhB}]_0 = (10-25) \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, Température = 25°C).

On constate qu'effectivement l'épuisement de l'ion ClO^- et par conséquent la libération de l'ion Cl_2OH^- diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale dans la solution du polluant. Cette diminution réduit la production d'espèces réactives responsables de la dégradation de RhB, ce qui explique la diminution de la dégradation de RhB constaté à la figure 3.15.

Les résultats de la même Figure (figure 3.16), montrent que l'hypochlorite se déploie à des vitesses initiales décroissantes de $9,48 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$, $7,99 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$, $6,30 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$ et $6,35 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$ lorsque la concentration du polluant augmente de $10 \mu\text{M}$ à $25 \mu\text{M}$, avec les conditions opératoires de $[\text{ClO}^-]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} 11$, et la Température de 25°C . Les vitesses de formation du Cl_2OH^- diminuent aussi, elles sont de $6,56 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ à $10 \mu\text{M}$, $4,22 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ à $15 \mu\text{M}$, $2,85 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ à $20 \mu\text{M}$, $2,59 \times 10^{-8}$ à $25 \mu\text{M}$, et comme on peut le constater, les deux dernières vitesses d'épuisement du ClO^- sont identiques, ce qui indique qu'au-delà de $20 \mu\text{M}$, la consommation de ClO^- devient insignifiante et le rendement de dégradation du RhB reste stable. On pourrait donc affirmer qu'il serait pertinent de déterminer la valeur appropriée du chlore en fonction de la concentration du polluant.

La Figure 3.17, représente l'effet de la concentration de la rhodamine B sur la constante d'épuisement de l'hypochlorite (dérivée des profils de la Figure 3.15) et les

constantes de vitesse spécifiques de la photolyse de ClO^- (k_{R1} et k_{R2} , estimées en fonction du meilleur ajustement de la Figure 3.15).

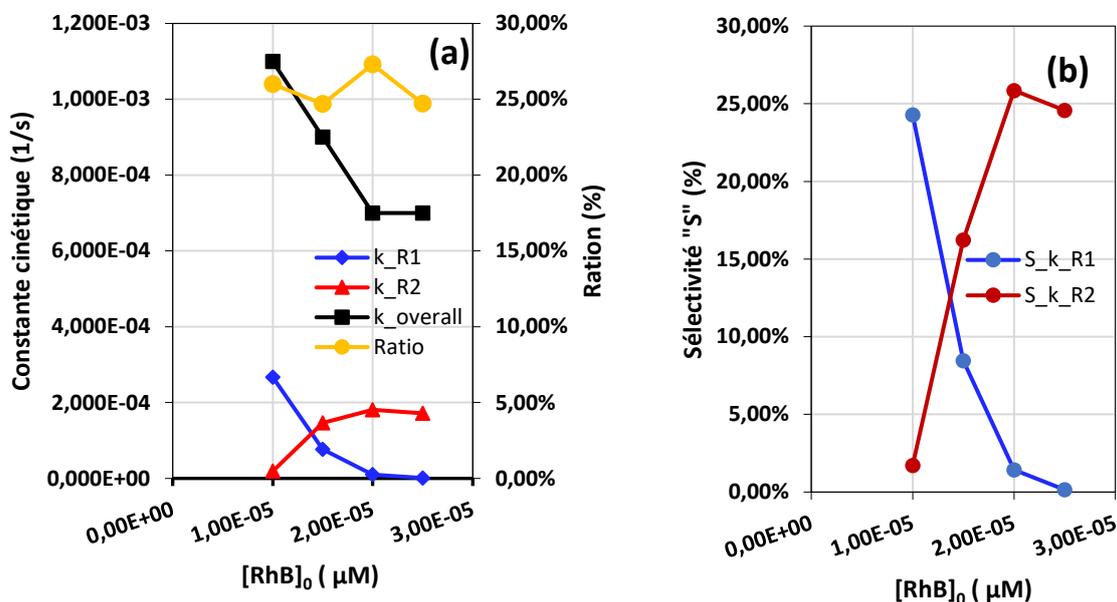


Figure 3.17. Effet de la concentration initiale de la rhodamine B sur les constantes de vitesse de photolyse de l'ion ClO^- .

(a) Variation des constantes cinétiques des réactions de photolyse et d'épuisement de ClO^- ainsi que le rapport $(k_1 + k_2)/k_{\text{overall}}$,

(b) Variation de la sélectivité des réactions calculée à partir de l'équation 2.2.

($[\text{RhB}]_0 = (10-25) \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C).

On remarque que la constante de vitesse k_{R1} décroît avec la concentration de RhB, allant de $2,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour 10 μM à $7,62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour 15 μM , à $1,01 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour 20 μM et $1,03 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour 25 μM .

La constante k_{R2} croît progressivement de $1,88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour 10 μM à $1,46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 15 μM , elle atteint un pic de $1,81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à la concentration de 20 μM puis diminue légèrement à $1,72 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 25 μM . En revanche la constante globale d'épuisement du ClO^- diminue d'une manière accrue de $1,10 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour 10 μM à $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour 15 μM pour se stabiliser aux deux dernières concentrations du colorant à $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, mais reste supérieure à la somme des constantes de vitesse spécifiques, $k_{R1} + k_{R2}$. Le ratio $(k_{R1} + k_{R2})/k_{\text{overall}}$ reste autour de 0,28 à 0,30 (Figure 3.20.a) sur la plage de concentration étudiée, indiquant que la contribution combinée des Réactions R₁ et R₂ de photolyse de l'hypochlorite ne dépasse pas 30 %, Ceci suggère que la voie radicalaire n'est pas celle favorisée pour l'épuisement global

du ClO^\cdot (figure 3.17.b), et que les deux réactions regroupées ne présente que 29% en moyenne de contribution, confirmant ainsi la probabilité d'intervention d'autre espèces dans la décomposition du ClO^\cdot . Résultats similaires à ceux trouvés pour les dosages initiaux d'hypochlorite.

3.5.2. Évolutions des concentrations des espèces réactives oxygénées et chlorées (ERO, ERC)

Pour voir le comportement des espèces réactives oxygénées et chlorées (ERO, ERC), nous avons tracé leurs profils en fonction de la concentration de la rhodamine B. Les profils, des espèces réactives, obtenus par simulation montrent clairement l'effet de l'augmentation de la concentration de la rhodamine sur la production des espèces réactives, celle-ci diminue à mesure que la concentration de RhB croît.

- La concentration en régime stationnaire de $^\cdot\text{OH}$ décroît de $7,53 \times 10^{-14}$ M pour 10 μM à $3,15 \times 10^{-14}$ M pour 15 μM , à $1,66 \times 10^{-14}$ M pour 20 μM et à $1, \times 10^{-14}$ M pour 25 μM (figure 3.18.a).
- Également, O^\cdot affiche une diminution de la concentration de $1,22 \times 10^{-14}$ M pour 10 μM , $4,76 \times 10^{-15}$ M pour 15 μM , $2,26 \times 10^{-15}$ M pour 20 μM et $1,87 \times 10^{-15}$ M pour 25 μM (figure 3.18.a).
- De même, les concentrations des radicaux Cl^\cdot , Cl_2^\cdot et ClO^\cdot diminuent à mesure que la concentration de RhB augmente (figure 3.18.b,e et f) Cela explique clairement la réduction de la dégradation de RhB, étant donné que ces radicaux jouent un rôle dans son processus. Les concentrations du radical chlore sont alors de $1,38 \times 10^{-14}$ M, $7,02 \times 10^{-15}$ M, $4,64 \times 10^{-15}$ M et $4,64 \times 10^{-15}$ M pour 10 μM , 15 μM , 20 μM et 25 μM de polluant, celle de Cl_2^\cdot sont de $2,77 \times 10^{-16}$ M, $1,06 \times 10^{-16}$ M, $5,81 \times 10^{-17}$ M et $4,41 \times 10^{-17}$ M pour la même plage de concentration de RhB. Enfin celles de ClO^\cdot bien qu'elles soient aussi significatives que celles de O_3 , elles décroissent avec la concentration de RhB de $9,95 \times 10^{-9}$ M, $5,19 \times 10^{-9}$ M, $1,91 \times 10^{-9}$ M et $1,03 \times 10^{-9}$ M.

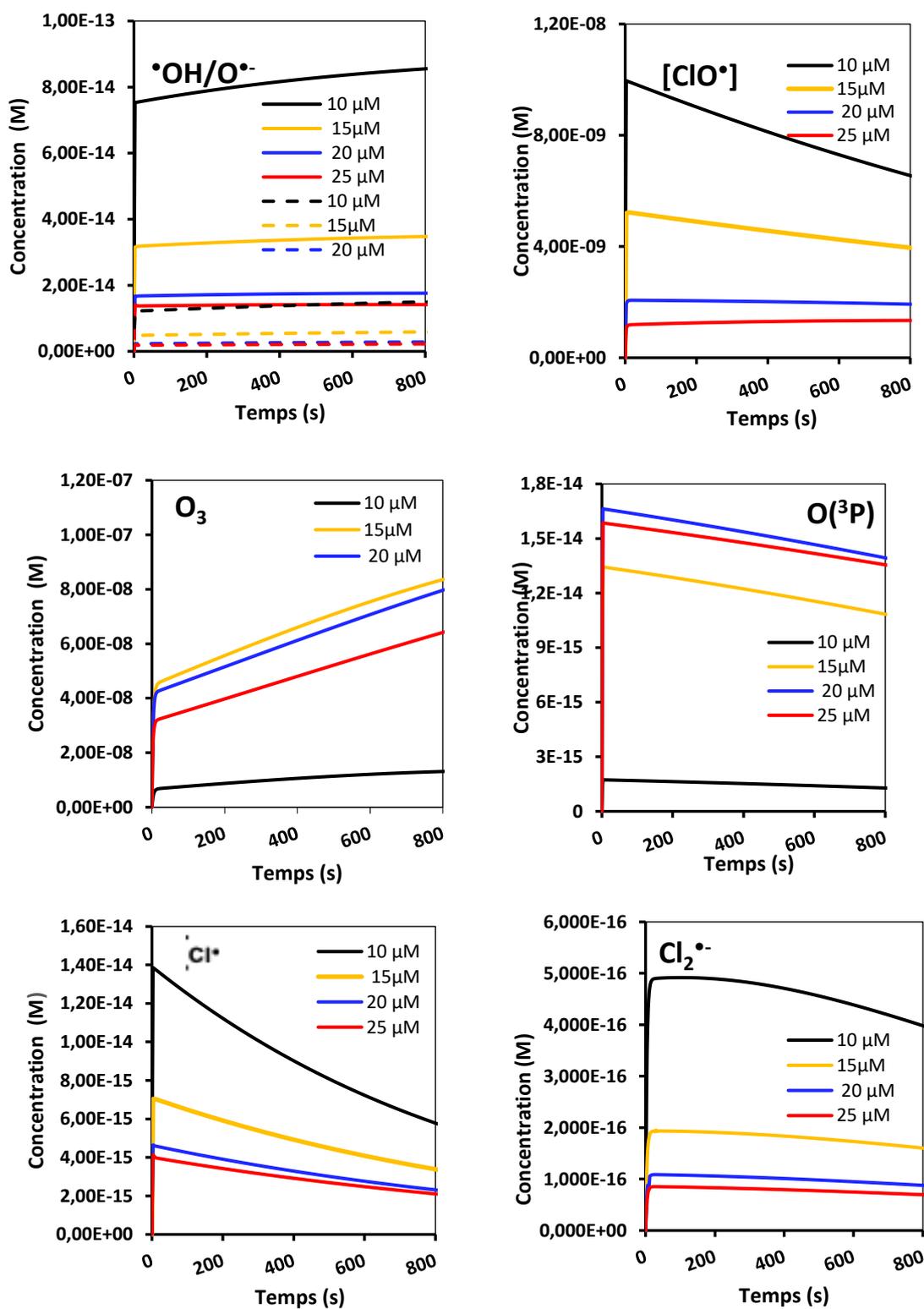
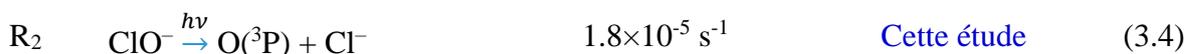


Figure 3.18. Impact de la concentration initiale de RhB sur les profils des espèces réactives de l'oxygène (ERO) et du chlore (ERC), ($[\text{RhB}]_0 = (10-25)\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ\text{C}$). Cl^{\cdot}

- A l'inverse, selon la figure 3.18.c, l'ozone, généré à partir de O(³P) (R₅), augmente avec la concentration du polluant, sa concentration continue de croître le long de la réaction. Elle atteint son maximum pour la concentration de RhB de 15 µM. Cette tendance peut être attribuée à l'augmentation de la production de O(³P) en relation avec celle du polluant, comme le montre la figure 3.18.d. Cette constatation suggère une fois de plus que la voie de décomposition photolytique de ClO⁻ non radicalaire (R₂) est celle qui est favorisée. Cela vient corroborer la conclusion obtenue lors de l'analyse des constantes cinétiques de photolyse de l'ion hypochlorite ClO⁻ (section 3.5.2).



Tout cela suggère qu'à mesure que la concentration du polluant augmente, la photolyse de ClO⁻ ralentit, entraînant ainsi une diminution de la génération de radicaux responsables de la dégradation de RhB. Cela peut s'expliquer par le fait que le colorant exerce un effet d'écran sur l'hypochlorite, en absorbant la lumière réduisant ainsi l'énergie disponible à la photolyse de ClO⁻.

3.5.3. Contribution des Produits et des Espèces Réactives

La figure 3.19 illustre les profils obtenus par simulation, des produits de dégradation de la rhodamine avec les espèces réactives oxygénées et chlorées.

- Il est évident, selon la figure 3.19.a, que le produit résultant de la réaction entre •OH et RhB (Prod_•OH) est le plus présent, atteignant environ 1×10⁻⁵ M. Cependant, sa concentration diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. En revanche, la concentration de Prod_ClO• (figure 3.19.b) montre également des valeurs significatives, bien elles sont inférieures à celles de Prod_•OH. Cela souligne l'importance relative de ces deux espèces dans le processus d'élimination du micropolluant. Toutefois la concentration de Prod_ClO• décroît au même temps que celle du polluant augmente.
- Prod_O• est produit en faibles quantités, alors que Prod_Cl• et Cl₂• ne sont pas détectés, cela confirme la constatation faite suite à l'étude de l'effet du dosage du chlore (figure 3.19.d-f)
- Prod_O₃ est généré en quantités assez importantes par rapport aux autres espèces mais moindre que celle de Prod_ClO• (figure 3.19.c).

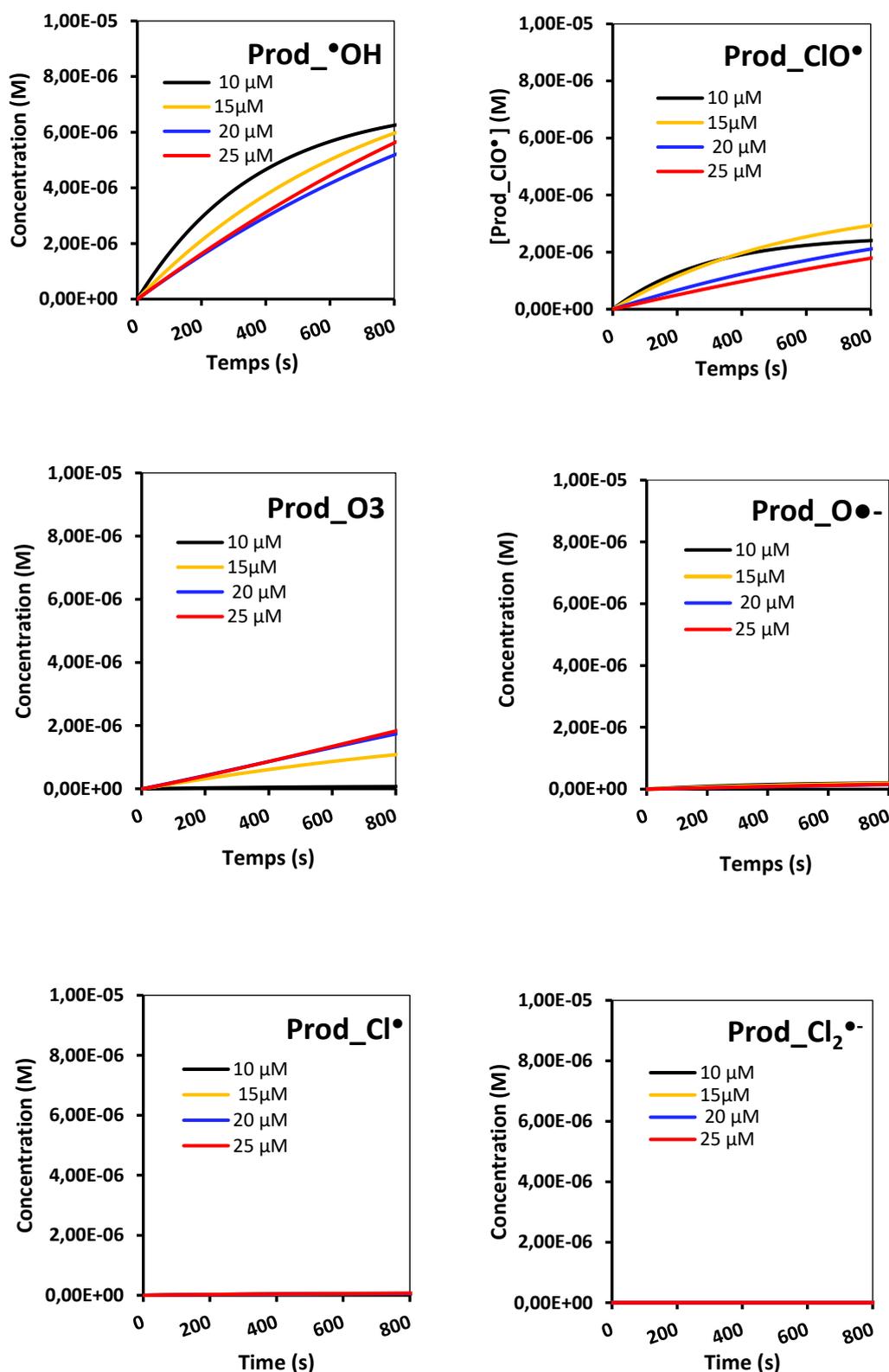


Figure 3.19. Impact de la concentration de RhB sur les profils des espèces réactives de l'oxygène (ERO) et du chlore (ERC), ($[RhB]_0 = (10-25)\mu M$, $[NaClO]_0 = 1000 \mu M$, pH 11, $T = 25-55 \text{ }^\circ C$).

Le tableau 3.6 compile les contributions et les vitesses de dégradation de RhB, ainsi que celles de formation des espèces oxygénées et chlorées.

Les résultats des contributions des ERO et ERC en fonction de la concentration de la rhodamine, obtenus à partir de l'équation 2.1 exprimant la sélectivité des espèces réactives, révèlent la diminution de la contribution du radical $\cdot\text{OH}$, variant de 67% à environ 57% , 58% et 63% pour $[\text{RhB}]_0$ de 10 μM , 15 μM , 20 μM et 25 μM respectivement, bien qu'il reste toujours le principal contributeur à la dégradation. Quant au $\text{ClO}\cdot$ sa contribution reste comparable à celle observée sous des variations de la concentration de l'ion hypochlorite. Cependant elle diminue avec l'augmentation de la concentration du micropolluant RhB,

A l'inverse de $\cdot\text{OH}$ et $\text{ClO}\cdot$, la contribution de l'ozone, troisième contributeur, croît avec la concentration de RhB, s'élevant de 0,60% à 15% pour une concentration de RhB allant de 10 μM à 25 μM . Cette contribution semble être le résultat de l'augmentation de la concentration de l'ozone et non pas de sa constante de vitesse, celle-ci étant très petite comparativement à celle de $\cdot\text{OH}$, $\text{O}\cdot^-$, $\text{Cl}\cdot^-$ et de $\text{ClO}\cdot$ qui sont respectivement, de 10^7 , 2×10^6 , 5×10^5 et 200 fois plus grandes. Cela est dû à l'effet masque du colorant de la lumière solaire. En dépit de cela, sa contribution reste insignifiante.

L'effet des radicaux $\text{O}\cdot^-$ et $\text{Cl}\cdot^-$ est très faible voir négligeable, ils ne contribuent presque pas à la dégradation de RhB.

Tableau 3.6. Vitesse de dégradation de RhB et de formation des produits de réaction des radicaux libres avec la rhodamine B et contribution de chaque espèce réactive (ERO, ERC) à la dégradation du colorant en fonction de la concentration initiale du colorant.

Espèce	Vitesse (M/s)	Contribution (%)
$[\text{RhB}]_0 = 10 \mu\text{M}$		
RhB	$2,89\times 10^{-6}$	
Prod_ $\cdot\text{OH}$	$1,94\times 10^{-6}$	67.01
Prod_ $\text{ClO}\cdot$	$8,58\times 10^{-7}$	29.63
Prod_ $\text{O}\cdot^-$	$6,05\times 10^{-8}$	2.09
Prod_ $\text{Cl}\cdot^-$	$1,93\times 10^{-8}$	0.67
Prod_ O_3	$1,75\times 10^{-8}$	0.60
$[\text{RhB}]_0 = 15 \mu\text{M}$		
RhB	$2,31\times 10^{-6}$	
Prod_ $\cdot\text{OH}$	$1,33\times 10^{-6}$	57.60
Prod_ $\text{ClO}\cdot$	$7,41\times 10^{-7}$	32.03
Prod_ $\text{O}\cdot^-$	$3,89\times 10^{-8}$	1.68

Espèce	Vitesse (M/s)	Contribution (%)
Prod_ Cl [•]	$1,61 \times 10^{-8}$	0.70
Prod_ O ₃	$1,89 \times 10^{-7}$	8.18
[RhB]₀ = 20 μM		
RhB	$1,66 \times 10^{-6}$	
Prod_ [•] OH	$9,64 \times 10^{-7}$	58.03
Prod_ ClO [•]	$4,11 \times 10^{-7}$	24.76
Prod_ O ^{•-}	$2,57 \times 10^{-8}$	1.55
Prod_ Cl [•]	$1,46 \times 10^{-8}$	0.88
Prod_ O ₃	$2,46 \times 10^{-7}$	14.82
[RhB]₀ = 25 μM		
RhB	$1,57 \times 10^{-6}$	
Prod_ [•] OH	$9,94 \times 10^{-7}$	63.13
Prod_ ClO [•]	$3,01 \times 10^{-7}$	18.13
Prod_ O ^{•-}	$2,58 \times 10^{-8}$	1.55
Prod_ Cl [•]	$1,60 \times 10^{-8}$	1.02
Prod_ O ₃	$2,37 \times 10^{-7}$	15.09

3.6. Analyse de l'impact de la température de la solution

3.6.1 Cinétique de dégradation de RhB

La figure 3.20 compare l'évolution de la concentration de RhB, au cours du temps, simulée avec celles obtenues expérimentalement pour quatre températures différentes de solution (25, 35, 45 et 55 °C) dans les conditions de pH 11, pour 10 μM de polluant et 1000 μM d'hypochlorite. La comparaison révèle que la vitesse de dégradation de la RhB augmente avec la température. On remarque aussi, une forte concordance entre les données expérimentales et les profils de concentration de RhB trouvés par le modèle suggéré. Les constantes de vitesse de dégradation pseudo-premier ordre de RhB augmentent à $3,47 \times 10^{-3}$ et $5,13 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $7,42 \times 10^{-3}$ pour 35, 45 et 55 °C, contre $2,89 \times 10^{-3}$ pour une température de 25°C. De même, les vitesses de dégradation initiales augmentent à $4,5 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ et $5,8 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ à 45 et 55 °C, contre $2,89 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ à 25 °C.

Les rendements de dégradation selon la température après 900 s, sont de 89,84%, 93,60%, 95,82%, 100,00% pour les températures allant de 25 à 55 °C respectivement.

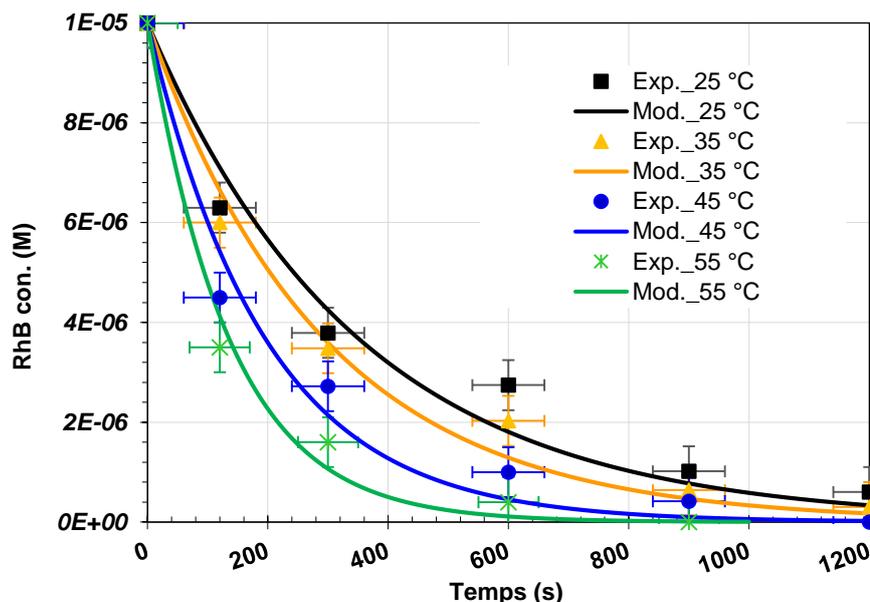


Figure 3.20 Impact de la température de la solution sur la cinétique d'élimination de la rhodamine B : résultats expérimentaux et prédits par modélisation. ($[\text{RhB}]_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000\mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$).

La figure 3.21 montre comment la température du liquide influence la cinétique d'épuisement de l'hypochlorite (ClO^-) et la production de Cl_2OH^- (le produit principal). Les deux vitesses d'épuisement de ClO^- et de formation de Cl_2OH^- augmentent à mesure que la température augmente, ce qui explique le comportement de la dégradation de RhB observé dans la figure 3.20.

Une plus grande déplétion de l'hypochlorite dans les solutions chaudes conduit à une plus grande génération de radicaux et à un taux accru de libération de Cl_2OH^- . Selon la même figure, l'hypochlorite se déploie à des vitesses initiales croissantes de $1,3 \times 10^{-6}$, 2×10^{-6} et $2,77 \times 10^{-6}$, tandis que Cl_2OH^- se forme à des vitesses de $6,02 \times 10^{-7}$, $9,29 \times 10^{-7}$ et $1,31 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ lorsque la température augmente respectivement à 35, 45 et 55 °C. En conséquence, le rendement de formation de Cl_2OH^- sous-produit de la dégradation de RhB à partir de l'épuisement de l'hypochlorite augmente de 43,2 % à 25 °C à 44,3 %, 46,0 % et 47,1 % à 35, 45 et 55 °C, respectivement.

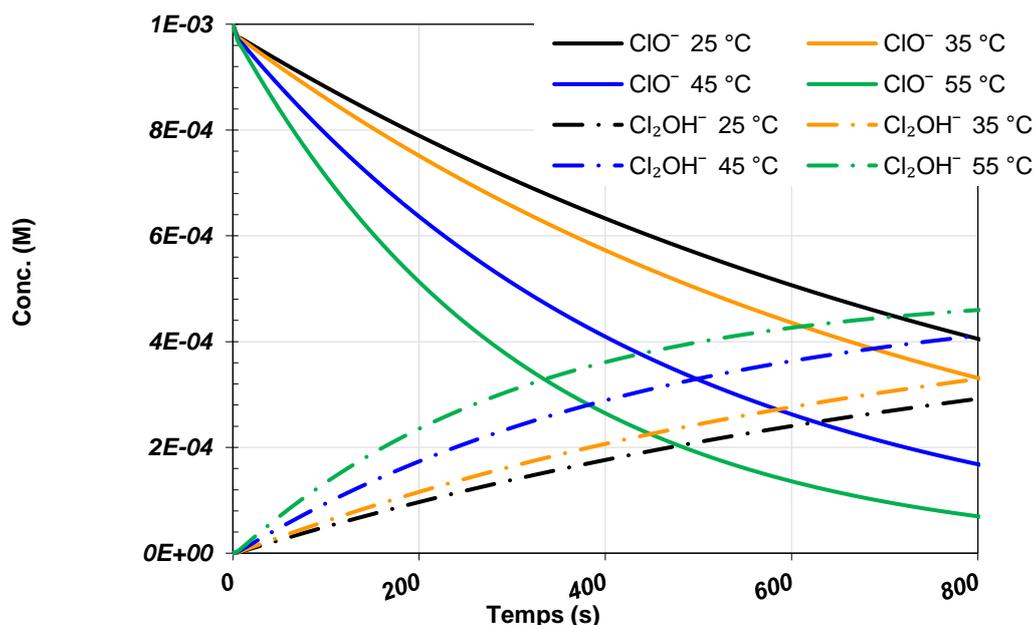
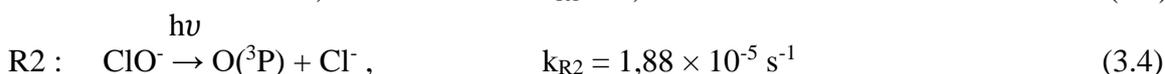
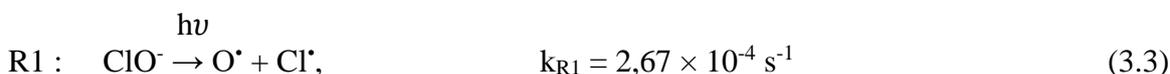
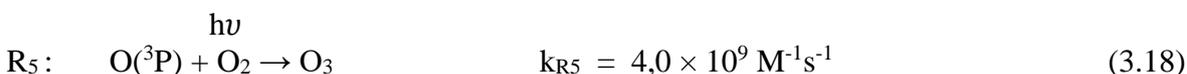


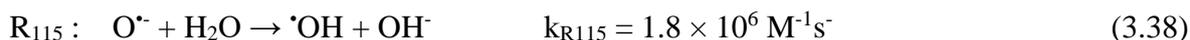
Figure 3.21. Déplétion de ClO^- et taux de formation subséquent de Cl_2OH^- prédits par modélisation. ($[\text{RhB}]_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000\mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$).

La figure 3.22, représente l'impact de la température du liquide sur la constante d'épuisement de l'hypochlorite (dérivée des profils de la figure 3.20) et les constantes de vitesse spécifiques de la photolyse de ClO^- (k_{R1} et k_{R2} , estimées en fonction du meilleur ajustement de la Figure 3.20). Les deux constantes k_{R1} et k_{R2} augmentent avec la température du liquide, k_{R1} affichant une hausse plus substantielle par rapport à k_{R2} (plus de 10 fois). De plus, la constante cinétique de ClO^- globale d'ordre un (k_{overall}) de consommation de l'hypochlorite est supérieure à la somme des constantes de vitesse spécifiques, $k_{R1} + k_{R2}$. Le ratio $(k_{R1} + k_{R2})/k_{\text{overall}}$ fluctue de (0,28 à 0,30) % comme il est illustré par la figure 3.22 sur la plage de température étudiée, indiquant que la contribution combinée des Réactions R_1 et R_2 de photolyse de l'hypochlorite ne dépasse pas 30 %, résultats similaires à ceux trouvés pour les dosages initiaux d'hypochlorite et du micropolluant (figure 3.13).



En conséquence, on peut dire que la dissociation de l'hypochlorite se produit également par d'autres voies en plus des Réactions R_1 et R_2 , comme discuté précédemment. En effet, des radicaux, tels que $\text{O}^\bullet\text{Cl}^\bullet$, et $\text{}^\bullet\text{OH}$ ainsi que l'ozone O_3 , générés par les Réactions R_1 , R_5 et R_{115} .





peuvent dégrader l'hypochlorite à des constantes de vitesse plus élevées selon les Réactions R₃₀, R₄₄, R₇₁ et R₁₁₄ dans le Tableau 1.



L'efficacité de ces réactions devient significativement plus prononcée à des températures élevées, en particulier à 55 °C. Cela est évident puisque le $k_{overall}$ des réactions d'épuisement de l'hypochlorite atteint un pic par rapport à la somme de k_{R1} et k_{R2} à cette température (Figure 3.22) dans les conditions opératoires imposées.

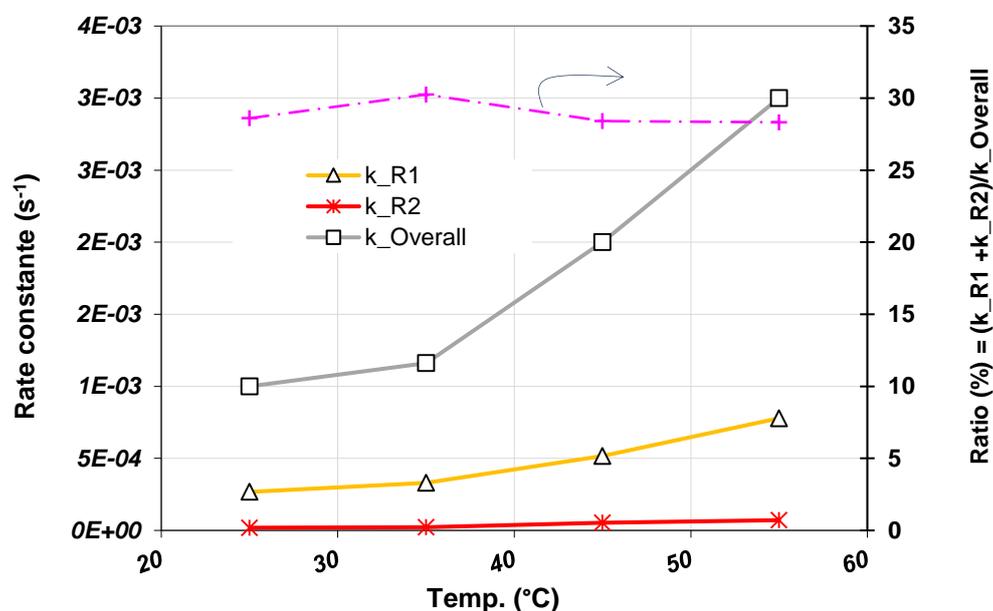


Figure 3.22. Variations des constantes de vitesse de photolyse de l'ion ClO^- (k_1 , k_2 , $k_{globale}$) et du ratio en fonction de la température de la solution. ($[RhB]_0 = 10 \mu M$, $[NaClO]_0 = 1000 \mu M$, $pH = 11$, $T = 25-55 \text{ }^\circ C$)

3.6.2. Évolutions des concentrations des espèces réactives oxygénées et chlorées (ERO, ERC)

La Figure 3.22 illustre les profils simulés des principaux RRO et ERC dans la plage de température fixée.

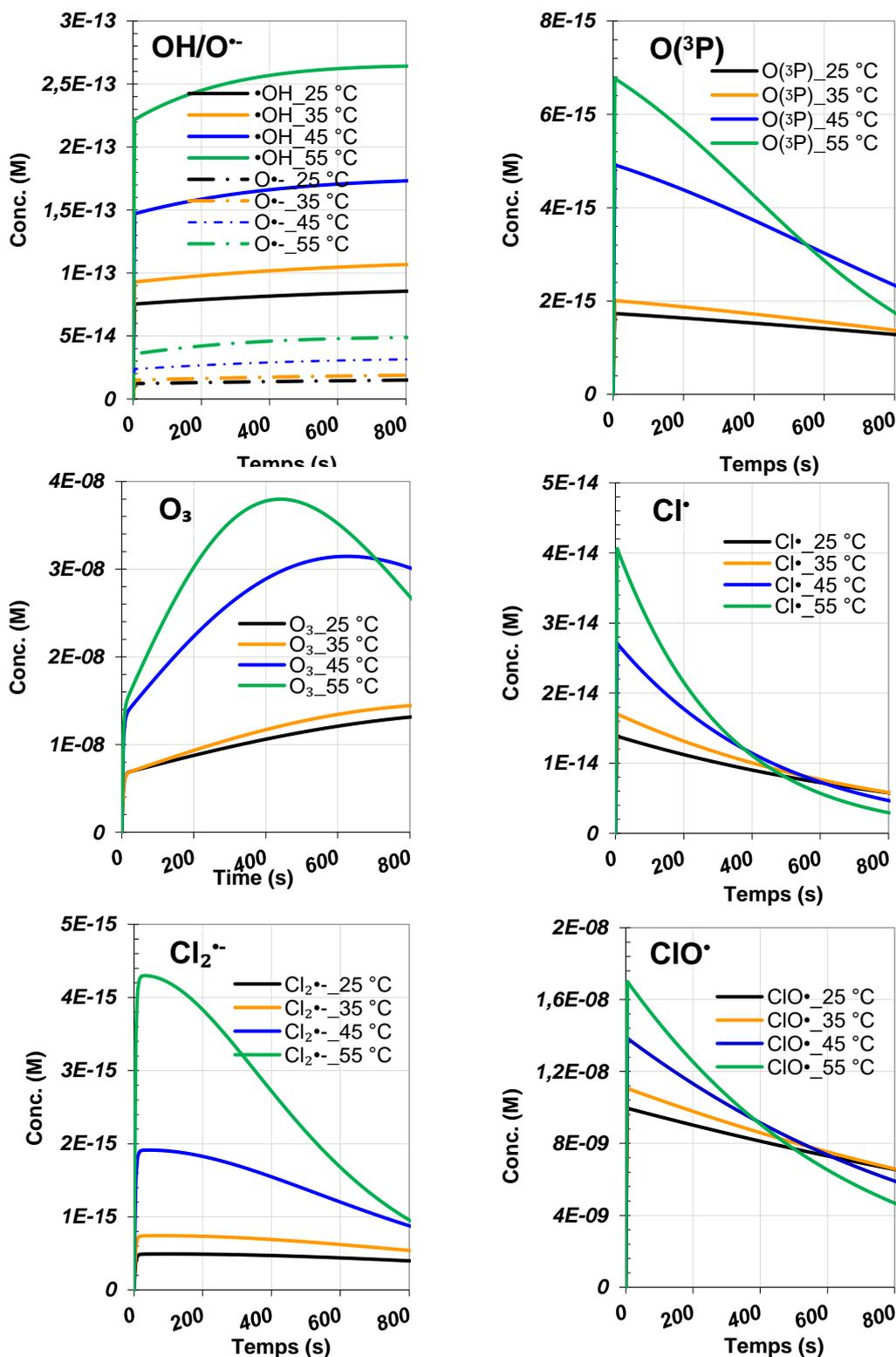


Figure 3.23. Impact de la température du liquide sur les profils des espèces réactives de l'oxygène (ERO) et du chlore (ERC), ($[RhB]_0 = 10\mu\text{M}$, $[\text{NaClO}]_0 = 1000\mu\text{M}$, $\text{pH} = 11$, $T = 25\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$).

Une augmentation de la température du liquide a eu un effet favorable sur les ERO et les ERC, en augmentant leurs concentrations. En effet, la concentration en $\cdot\text{OH}$ à l'état

stationnaire est passée de $7,54 \times 10^{-14}$ M à 25 °C à $9,28 \times 10^{-14}$ M à 35 °C, $1,47 \times 10^{-13}$ M à 45 °C et à $2,22 \times 10^{-13}$ M à 55 °C. De même, la concentration de ClO^\bullet est passée de $9,99 \times 10^{-9}$ M à 25 °C à $1,1 \times 10^{-8}$ M à 35 °C, $1,38 \times 10^{-8}$ M à 45 °C et $1,7 \times 10^{-8}$ M à 55 °C. La concentration de Cl^\bullet a augmenté de $1,38 \times 10^{-14}$ M à 25 °C à $1,7 \times 10^{-14}$ M à 35 °C, $2,7 \times 10^{-14}$ M à 45 °C et $4,06 \times 10^{-14}$ M à 55 °C. Globalement, le rendement des espèces réactives a augmenté avec l'élévation de la température du liquide. Cela explique l'effet intensifié du chauffage de la solution sur la vitesse de dégradation de RhB observée dans la Figure 3.22. Ces résultats montrent que le contrôle de la température du liquide est crucial pour maximiser l'efficacité de la dégradation de RhB, car elle influence la génération d'espèces réactives.

3.6.3. Contribution des Produits et des Espèces Réactives

La Figure 3.24 présente les profils simulés des principaux produits de dégradation de RhB, à savoir $\text{Prod}_\bullet\text{OH}$, $\text{Prod}_\bullet\text{O}^-$, Prod_O_3 , $\text{Prod}_\text{Cl}^\bullet$, $\text{Prod}_\text{ClO}^\bullet$ et $\text{Prod}_\text{Cl}_2^\bullet$, dans les conditions décrites à la Figure 3.20. $\text{Prod}_\bullet\text{OH}$ et $\text{Prod}_\text{ClO}^\bullet$ émergent comme les principaux produits. La concentration de $\text{Prod}_\bullet\text{OH}$ augmente en parallèle que la température, ce qui se reflète sur la contribution qui croît également, tandis que celle de $\text{Prod}_\text{ClO}^\bullet$ diminue avec la température et de même sa contribution décroît. Tous les autres produits se forment à des concentrations négligeables. La contribution de chaque radical à la dégradation globale de RhB est déterminée en utilisant l'équation de sélectivité (Équation (1)). Les résultats trouvés pour différentes températures du liquide sont regroupés dans le Tableau 3.4. Selon ces résultats, $\bullet\text{OH}$ est le contributeur dominant à la dégradation de RhB, représentant 67 % à 25 °C, 69 % à 35 °C, 73,7 % à 45 °C et 77,5 % à 55 °C. ClO^\bullet est le deuxième contributeur le plus significatif, avec une contribution qui diminue à mesure que la température augmente : 29,63 % à 25 °C, 27,4 % à 35 °C, 22,5 % à 45 °C et 17,5 % à 55 °C.

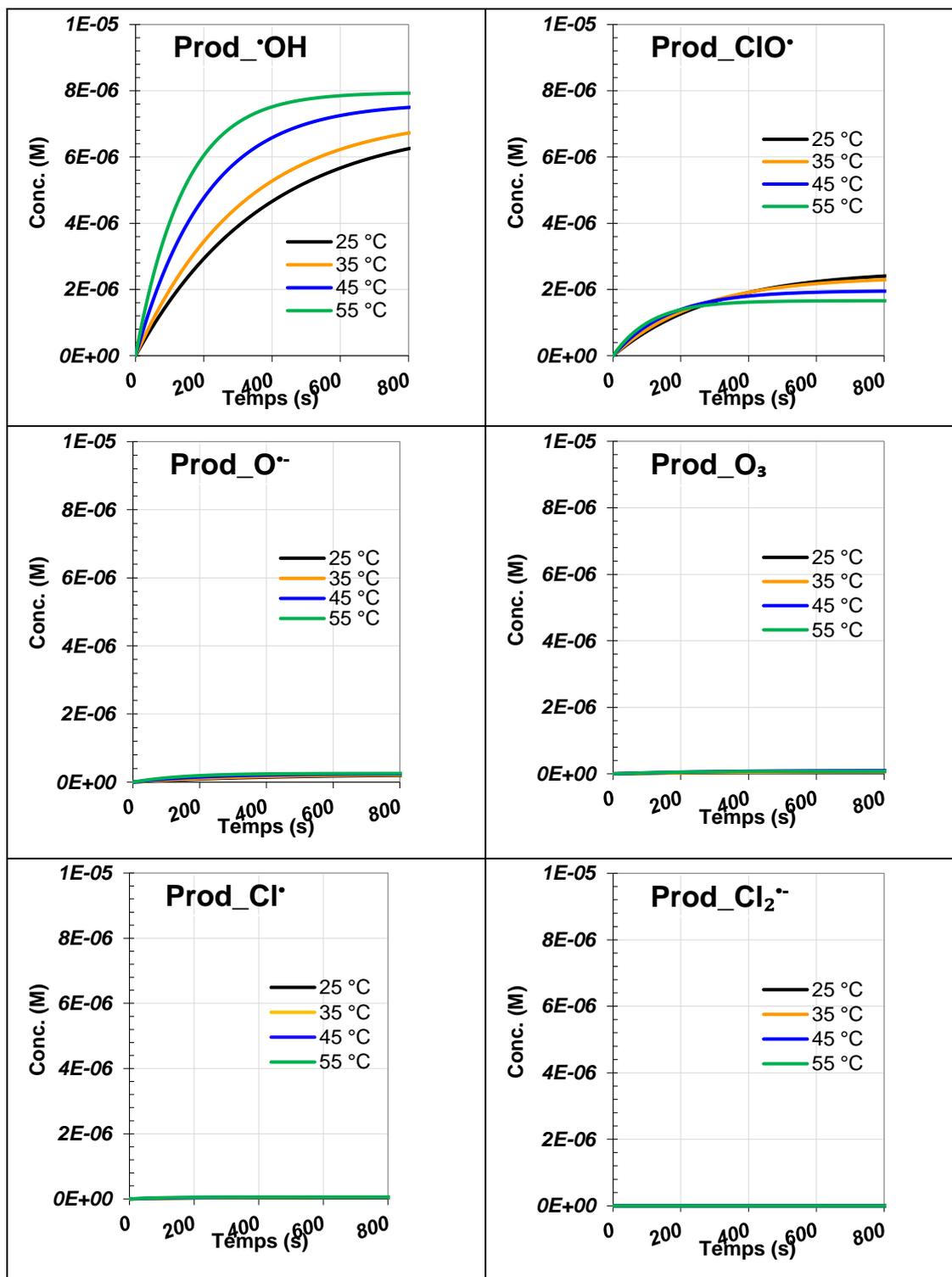


Figure 3.24. Impact de la température du liquide sur les principaux produits résultant de la réaction des espèces réactives (ROS/RCS) avec la RhB, ($[RhB]_0 = 10\mu M$, $[NaClO]_0 = 1000\mu M$, $pH = 11$, $T = 25-55\text{ }^\circ C$).

Tableau 3.7. Vitesse de dégradation de RhB et de formation des produits de réaction des radicaux libres avec la rhodamine B et contribution de chaque espèce réactive (ERO, ERC) à la dégradation du colorant en fonction de la température.

Espèce	Vitesse (M/s)	Contribution (%)
Temp. 25 °C		
RhB	$2,89 \times 10^{-6}$	
Prod_·OH	$1,94 \times 10^{-6}$	67.01
Prod_·ClO	$8,58 \times 10^{-7}$	29.63
Prod_·O	$6,05 \times 10^{-8}$	2.09
Prod_·Cl	$1,93 \times 10^{-8}$	0.67
Prod_ O ₃	$1,75 \times 10^{-8}$	0.60
Temp. 35 °C		
RhB	$3,35 \times 10^{-6}$	
Prod_·OH	$2,32 \times 10^{-6}$	69.25
Prod_·ClO	$9,18 \times 10^{-7}$	27.39
Prod_·O	$7,25 \times 10^{-8}$	2.16
Prod_·Cl	$2,27 \times 10^{-8}$	0.68
Prod_ O ₃	$1,72 \times 10^{-8}$	0.51
Temp. 45 °C		
RhB	$4,58 \times 10^{-6}$	
Prod_·OH	$3,38 \times 10^{-6}$	73.77
Prod_·ClO	$1,03 \times 10^{-6}$	22.50
Prod_·O	$1,06 \times 10^{-7}$	2.31
Prod_·Cl	$3,18 \times 10^{-8}$	0.69
Prod_ O ₃	$3,33 \times 10^{-8}$	0.73
Temp. 55 °C		
RhB	$5,87 \times 10^{-6}$	
Prod_·OH	$4,55 \times 10^{-6}$	77.54
Prod_·ClO	$1,03 \times 10^{-6}$	17.53
Prod_·O	143×10^{-7}	2.44
Prod_·Cl	4.07×10^{-8}	0.69
Prod_ O ₃	3.50×10^{-8}	0.60

Conclusion

Dans cette étude, nous avons validé le modèle cinétique développé, en examinant la réactivité des espèces oxygénées et chlorées, en utilisant des piègeurs pour confirmer leur rôle dans le processus global. Les résultats ont montré que l'augmentation du dosage en ions hypochlorite (ClO⁻) ainsi que la température a un effet positif significatif sur les contributions des espèces réactives, soulignant leur importance dans le processus. En

revanche, la concentration initiale en Rhodamine B (RhB) a démontré un effet négatif sur la réactivité, réduisant l'efficacité du système. En augmentant la concentration de RhB, cell-ci se comporte comme un filtre bloquant ainsi la lumière. Cet effet d'écran est souvent observé dans les procédés d'oxydation avancée (AOP), surtout quand des concentrations élevées de micropolluants organiques ou inorganiques absorbent une partie de la lumière UV. En conséquence, la formation des espèces réactives est réduite, rendant le traitement moins efficace pour la dégradation des polluants ciblés [127,

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude des procédés d'oxydation avancés est, jusqu'à nos jours, en expansion continue. La compréhension de leur mécanisme est donc essentielle pour optimiser leur application dans divers domaines.

L'objectif tracé est d'analyser la cinétique de dégradation, d'un micropolluant utilisé comme colorant dans différentes industries, il s'agit de la rhodamine B (RhB), polluant récalcitrant et réfractaire, par modélisation numérique en utilisant le logiciel COPASI® open source.

La dégradation de la RhB a été réalisée à pH 11 et par rayonnement solaire, pour différents dosages de l'ion hypochlorite (NaClO) entre 500 et 1000 μM , seul ion existant à ce pH, diverses concentrations du micropolluant allant de 10 à 25 μM et en variant températures entre 25°C à 55°C.

Les résultats trouvés sont :

a) Cinétique de dégradation de la rhodamine B

Les profils simulés par le modèle cinétique développé, s'accordent avec les profils expérimentaux de dégradation de RhB : (i) en absence qu'en présence de ter-Butanol (TBA) ou d'acide benzoïque (AB), piègeurs de radicaux libres, (ii) pour les diverses conditions opérationnelles, incluant les variations du dosage de chlore, de la concentration de RhB et de la température. La simulation par COPASI® a permis de déterminer des constantes de vitesse cruciales, $k_{R1} = (0.028-2.67) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{R2} = (1.88-2.46) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $k_{R3} = 0 \text{ s}^{-1}$, de photolyse solaire de l'ion hypochlorite ClO^- donnant des radicaux libres et des ions selon les trois réactions R₁, R₂ et R₃. La constante cinétique k_{R1} révèle la rapidité de la décomposition photolytique de l'ion hypochlorite par voie radicalaire dans les conditions de concentration de ClO^- , de celle de RhB, de température et de pH utilisées ($[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, $[\text{RhB}]_0 = 25 \mu\text{M}$, pH 11, T = 25°C).

Les constantes de vitesse prédites, dans le cas des réactions d'oxydation de RhB avec O^- , Cl^\bullet , Cl_2^- et ClO^\bullet ($k_{R125} = 4,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{R127} = 1,45 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{R128} = 8,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_{R129} = 2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sont plus importantes comparativement à celles obtenues avec HOCl^- , HO_2^\bullet , O_2^- et $\text{O}(\text{^3P})$, dont les valeurs sont respectivement $k_{R130} = 4,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{R131} = 7,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{R132} = 3,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_{R133} = 0,40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La concentration du radical $\cdot\text{OH}$ formé est six fois plus élevée que celle du radical $\text{Cl}\cdot$ et celle de $\text{ClO}\cdot$ est 7×10^5 plus importante que $\text{Cl}\cdot$. Ceci est attribuée à la réaction rapide des radicaux formés initialement ($\cdot\text{OH}$ et $\text{Cl}\cdot$) avec l'ion hypochlorite $\text{ClO}\cdot$, qui est en excès au début de la réaction. Celle de l'ozone O_3 est 6×10^4 plus significative que celle de $\cdot\text{OH}$, cela est dû à la réaction rapide subséquente de $\text{O}(\cdot^3\text{P})$ avec l' O_2 dissout pour produire O_3 (R_5 , $k_{R5} = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Par ailleurs, même si les concentrations d' O_3 et de $\text{ClO}\cdot$ sont plus élevées dans la solution, leurs contributions restent inférieures à celle de $\cdot\text{OH}$, principalement en raison de la constante de vitesse significativement plus élevée entre RhB et $\cdot\text{OH}$ ($2,5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), par rapport à celles de RhB avec O_3 ($2450 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et avec $\text{ClO}\cdot$ ($8,70 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ces contributions sont de 67 %, 2,1 % et 29,6 % de $\cdot\text{OH}$, $\text{O}\cdot$ et $\text{ClO}\cdot$ respectivement. Les contributions de toutes les autres espèces réactives, y compris O_3 , $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{O}(\cdot^3\text{P})$ et $\text{ClOH}\cdot$, dans les conditions de simulation sont négligeables.

L'ajout du ter-butanol (TBA) et de l'acide benzoïque (AB), se traduit par une diminution de la vitesse de dégradation de la rhodamine B. Cela peut être expliqué par la capture de ces piègeurs des radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$ et $\text{O}\cdot$, responsables directes de l'élimination du polluant.

b) Effet des conditions opératoires sur la dégradation et la réactivité des espèces oxydantes

1. Variation du dosage du $\text{ClO}\cdot$

La vitesse de dégradation de RhB croît avec la hausse des concentrations initiales de chlore de 300, 500 et 1000 μM . Les constantes de vitesse pseudo-premier ordre de dégradation de RhB augmentent de 2×10^{-4} , à 10^{-3} et à $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour les concentrations de $\text{ClO}\cdot$ initiales de 300, 500 et 1000 μM , respectivement.

La variation de la constante de vitesse de la réaction 1 de photolyse de $\text{ClO}\cdot$ donnant les radicaux $\text{Cl}\cdot$ et $\text{O}\cdot$ croît linéairement avec le dosage, alors que celle de la deuxième réaction donnant l'oxygène à l'état fondamental ($\text{O}(\cdot^3\text{P})$) ne montre pas de dépendance au dosage initial de l'ion $\text{ClO}\cdot$. Les résultats ont montré que la contribution de ces deux réactions à l'épuisement du $\text{ClO}\cdot$ n'est que partiel et est de 30% selon le calcul du rapport $(k_1+k_2)/k_{\text{globale}}$. Cela dévoile l'implication d'autres espèces intervenant dans la décomposition de $\text{ClO}\cdot$ tel que $\text{O}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, O_3 et $\cdot\text{OH}$.

À mesure que la concentration d'hypochlorite augmente, la concentration des ERC ($\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$ et $\text{Cl}_2\cdot$) et des ERO ($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) augmente également. Seulement les seules espèces

ayant une bonne contribution à la dégradation du polluant sont les radicaux $\cdot\text{OH}$ avec une croissante contribution de 48 %, 62% à 67,01% pour des dosages de ClO^- allant de 300 à 1000 μM respectivement, le radical $\text{ClO}\cdot$ quant à lui occupe la deuxième place toute fois avec des contributions en moyenne de 30%.

En résumé, il serait intéressant de déterminer la valeur optimale de la concentration initiale de ClO^- dans le cas des conditions opératoires fixées dans cette étude.

2. Variation du dosage du RhB

La comparaison révèle que la vitesse de dégradation de RhB décroît avec la dose du colorant. La concentration du colorant est très influente sur la durée de traitement de RhB, son effet est négatif dans les conditions opératoires fixées ($[\text{NaClO}]_0 = 1000 \mu\text{M}$, pH 11, Température = 25°C). Les constantes de vitesse pseudo-premier ordre de dégradation de RhB diminuent de $2,89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $4,42 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à mesure que la dose du polluant augmente de 10 μM à 25 μM . Cela s'explique par le ralentissement de l'épuisement photolytique de ClO^- constaté, par voie radicalaire (R_1), ce qui réduit la production de radicaux précurseurs d'espèces réactives responsables de la dégradation du micropolluant.

Bien que la contribution des réactions photolytiques d'épuisement de ClO^- , R_1 et R_2 reste inférieur à 30%, leur sélectivité a montré que la réaction non radicalaire est la voie privilégiée.

Cette décroissance dans le rendement de dégradation de RhB est probablement dû à l'effet écran qu'exerce le polluant en quantité élevée, en absorbant la lumière provenant du rayonnement solaire, empêchant ainsi la photolyse de ClO^- par voie radicalaire et de ce fait la génération d'espèces réactives impliquées dans la dégradation de RhB.

3. Variation de la température de la solution

La vitesse de dégradation de la RhB augmente avec la température. Les constantes de vitesse de dégradation pseudo-premier ordre de RhB augmentent avec la température, au même titre que les vitesses de dégradation de RhB. Les deux constantes k_{R_1} et k_{R_2} augmentent également avec la température du liquide, k_{R_1} affichant une hausse plus substantielle par rapport à k_{R_2} . Les résultats concernant la constante globale k_{Globale} confirmant ceux trouvés pour les deux paramètres précédents, en effet la constante globale reste supérieure à la somme $k_{R_1}+k_{R_2}$ et la contribution de R_1 et R_2 reste aux environs de 30%, validant ainsi les résultats obtenus précédemment.

Selon ces résultats, $\cdot\text{OH}$ est toujours le contributeur dominant à la dégradation de RhB, avec une contribution augmentant avec la température, atteignant 77,5 % à 55 °C alors que l'effet de la température sur la contribution de $\text{ClO}\cdot$ est négatif, celle-ci atteint 17,5% pour 55 °C comparée à 29,63 % pour 25 °C.

Ces résultats montrent que le contrôle de la température du liquide est crucial pour maximiser l'efficacité de la dégradation de RhB, car elle influence la génération d'espèces réactives.

En résumé, des informations importantes sur les fonctions de diverses espèces réactives (ERC et ERO) dans le processus de dégradation ont été révélées par la modélisation de la cinétique d'oxydation de RhB dans le traitement UVSolar/hypochlorite.

Bien que le modèle ait été évalué uniquement sur la base du profil de dégradation du RhB, il montre une précision remarquable dans divers scénarios exigeants. Tout d'abord, toutes les constantes de vitesse prédites, y compris celles relatives aux réactions de RhB avec les radicaux libres et à la photolyse du $\text{ClO}\cdot$, sont en accord avec les données issues d'études antérieures sur des polluants similaires. Ensuite, la dégradation de RhB est efficacement décrite par ces constantes de vitesse attendues sous différentes doses d'hypochlorite, de concentration du micropolluant et à diverses températures. Enfin, le modèle illustre avec précision la réduction de la dégradation du RhB en présence des piègeurs de radicaux, TBA et AB. Cette validation approfondie atteste de la robustesse du modèle.

Enfin, ce modèle cinétique, ouvre la voie à plusieurs perspectives intéressantes pour la recherche future et l'application pratique.

PERSPECTIVES DE RECHERCHE

1. Étude de nouveaux polluants

L'approche méthodologique utilisée pour le RhB pourrait être appliquée à d'autres colorants et micropolluants, permettant ainsi d'évaluer la robustesse du modèle dans des contextes variés. Des études sur des composés similaires, tels que les colorants azoïques ou d'autres contaminants organiques, qu'ils s'agissent de produits pharmaceutiques ou autres, pourraient fournir des données précieuses sur les mécanismes de dégradation.

2. Optimisation des conditions expérimentales

L'impact de divers paramètres tels que le pH, la concentration des catalyseurs et la température sur la dégradation de RhB mérite une exploration plus approfondie.

3. Études sur les mécanismes réactionnels

Une investigation plus approfondie des mécanismes sous-jacents à la photolyse et aux interactions entre le RhB et les radicaux libres pourrait enrichir notre compréhension des processus chimiques impliqués. Cela inclut l'analyse des produits intermédiaires formés durant la dégradation.

4. Applications industrielles

Les résultats obtenus pourraient être traduits en applications pratiques dans le traitement des eaux usées industrielles. L'optimisation du modèle pour une utilisation à grande échelle pourrait contribuer à des solutions durables pour la gestion des polluants dans les environnements aquatiques.

5 Évaluation environnementale

Il serait pertinent d'examiner l'impact environnemental des produits de dégradation du RhB et d'autres colorants, afin d'assurer que les méthodes utilisées ne génèrent pas de sous-produits nocifs.

Il serait bénéfique de développer ce modèle cinétique pour le traitement des eaux naturelles contaminées par le RhB ou d'autres micropolluants.

Ces perspectives soulignent l'importance de poursuivre les recherches sur la modélisation cinétique de dégradation des contaminants et son application dans le domaine de la dépollution, tout en tenant compte des défis environnementaux actuels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cuerda-Correa E. M., María F. Alexandre-Franco and Carmen Fernández-González. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water* (2020), 12, 102; <https://doi.org/10.3390/w12010102>.
- [2] UNESCO and World Health Organization. Progress on Drinking Water and Sanitation: (2012) Update; UNICEF, Division of Communication: New York, NY, USA, 2012; ISBN 9789280646320.
- [3] Angelakis A. N., Mays L. W., De Feo G., Salgot M., Laureano P. and Drusiani R. Topics and challenges on water history. In: *Global Trends & Challenges in Water Science, Research and Management*. 2nd Edition, H. Li (ed.), International Water Association (IWA), London, UK (2016)
- [4] Suresh C. Ameta R., Chapitre 1: Introduction, *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, Emerging Green Chemical Technology* (2018).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00001-2>.
- [5] Unesco. Rapport mondial des Nations unies sur la mise en valeur des ressources en eau – Eaux souterraines : rendre visible l'invisible (2022). ISBN :978-92-3-200252-5
- [6] Li Lin, Yang H., Xu X., Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Water and Wastewater Management Volume 10* (2022).
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>.
- [7] Kordbacheh F. & Heidari G., Water Pollutants and Approaches for Their Removal, *Mater. Chem. Horizons*, (2023), 2(2), 139-153,
<https://doi.org/10.22128/MCH.2023.684.1039>.
- [8] Siabi, E.K., Awafo, E.A., Kabobah, A.T. et al. Quantifying future climate extreme indices: implications for sustainable urban development in West Africa, with a focus on the greater Accra region. *Discov Sustain* 5, 167 (2024).
<https://doi.org/10.1007/s43621-024-00352-w>.
- [9] Prévention de la pollution dans l'industrie textile dans la région méditerranéenne, Centre d'activités régionales pour la production propre (CAR/PP) (2002)
- [10] Masoner JR, Kolpin DW, Furlong ET, Cozzarelli IM, Schwab EA, Gray JL. 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, *Environmental Toxicology and Chemistry*,(2015).
<https://doi.org/10.1002/etc.3219>.

- [11] Gavrilesco M, Demnerová K, Aamand J, Agathos S, Fava F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *N Biotechnol.* (2015), 32(1):147-56.
<https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>.
- [12] Prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne. Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), 248 p., (2002).
- [13] Kishimoto, N. State of the art of UV/chlorine advanced oxidation processes: Their mechanism, byproducts formation, process variation, and applications. *J. Water Environ. Technol.* (2019), 17, 302–335. <https://doi.org/10.2965/jwet.19-021>.
- [14] Cheng, Z.; Ling, L.; Wu, Z.; Fang, J.; Westerho, P.; Shang, C. Novel Visible Light-Driven Photocatalytic Chlorine Activation Process for Carbamazepine Degradation in Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* (2020), 54, 11584–11593.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03170>.
- [15] S. Hoops S., S Sahle S, Gauges R., Lee C., Pahle J., Simus N., Singha M., Xu L., Mendes P. and Kummer U. COPASI—a COMplex PATHway Simulator, *Advance. BIOINFORMATICS* (2006). <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btl485>.
- [16] Weyder M. Evolution et modélisation de processus biologiques : application à la régulation de la compétence naturelle pour la transformation génétique bactérienne chez les streptocoques. Thèse (2018).
- [17] Berradi M., El harfi A. Review of the pollution of surface water by effluents from the textile finishing industry. *Journal of Water Sciences & Environment Technologies*, 2016, N° 02, 76-82.
- [18] Harrelkas F., Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, thèse (2018)
- [19] Ana I. Guzmán Z. and Romero-Cano L. A., Walter M. Warren-Vega, Armando Campos-Rodríguez. A Current Review of Water Pollutants in American Continent: Trends and Perspectives in Detection, Health Risks, and Treatment Technologies. *Int J Environ Res Public Health.* (2023); 20(5): 4499. <https://doi.org/10.3390/ijerph20054499>.
- [20] Preethi B., Subramani T., Karunanidhi D. and Gopinathan P. Human Health Risks due to Exposure to Water Pollution: A Review. *Water* (2023), 15(14),2532. <https://doi.org/10.3390/w15142532>.
- [21] Rapport sur l'état de la gestion des déchets en Algérie. Agence nationale des déchets. (2020).

- [22] Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140-143.
- [23] Ben Mansour H., Mosrati R., Corroler D., Bariller D., Ghedira K., Bariller D. et Chekir-Ghedira L. In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 489-495. (2009).
- [24] « Colour Index », The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [25] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse (2008).
- [26] Chen, Z., Lin, Z., & Lou, J. The PT Dye Molecular Structure and its Chromophoric Luminescence Mechanism. 15th World Conference on NDT - 2000 - Rome (Italy). *e-Journal of Nondestructive Testing*. <https://www.ndt.net/id=635>
- [27] Maile F. J. Colorants in coatings, *Physical Sciences Reviews*, (2021), № 11, p. 707-789, <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0160>.
- [28] Ghosh M. B. et Bhaumik S. K., "Principles of Color Technology," John Wiley & Sons, (2020).
- [29] Hunger K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, (2003). <https://doi.org/10.1002/3527602011>.
- [30] Khattab, T.A., Abdelrahman, M.S. & Rehan, M. Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. *Environ Sci Pollut Res* 27, 3803–3818 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07137-z>.
- [31] Chequer F. M. D., Oliveira G. A. R., Ferraz E. R. A., Cardoso J. C., Zanoni M. V. B. and Oliveira D. P. *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact* (2013). <http://dx.doi.org/10.5772/53659>.
- [32] Ogugbue C. J. and Sawidis T. Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent. *Biotechnology Research International* Volume (2011), Article ID 967925, 11 pages. <https://doi.org/10.4061/2011/967925>.
- [33] Lima R. O. A., Bazo A. P., Salvadori D. M. F., Rech C. M., Oliveira, G D. de P., Umbuzeiro de A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat Res* (2007), <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2006>.

- [34] Carneiro P. A, Umbuzeiro G. A, D. Oliveira P. & Zanoni M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *J Hazard Mater* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.106>.
- [35] Umbuzeiro G. de A. Freeman H., Warren S. H., Kummrow F., Claxton L. D. Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay. *Food Chem Toxicol.* (2005) <https://doi.org/10.1016/j.fct.2004.08.011>.
- [36] Bhattacharjee J., Mishra S., Das A. P. Recent Advances in Sensor-Based Detection of Toxic Dyes for Bioremediation Application: a Review. *Appl Biochem Biotechnol* (2022) 4745-4764. <https://doi.org/10.1007/s12010-021-03767-7>.
- [37] Moutaouakkil A., Zeroual Y., Dzayri, Mohamed Talbi F. Z., Lee K., Blaghen M. Decolorization of azo dyes with Enterobacter agglomerans immobilized in different supports by using fluidized bed bioreactor. *Curr Microbiol.* (2004)48(2):124-9. <https://doi.org/10.1007/s00284-003-4143-0>.
- [38] Rafii F. and Cerniglia C. E. Comparison of the azoreductase and nitroreductase from *Clostridium perfringens*. *Appl Environ Microbiol.* 1993 ,59(6) : 1731–1734. <https://doi.org/10.1128/aem.59.6.1731-1734.1993>.
- [39] Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L. et Mosrati R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau.* Volume 24, numéro 3, (2011).
- [40] Farré, M.L.; Pérez, S.; Kantiani, L.; Barceló, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2008, 27, 991–1007.
- [41] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).
- [42] Boczkaj G., Fernandes A. Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- [43] Warren-Vega W. M. Campos A. Zárate-Guzmán A. I. Romero-Cano L. A. A Current Review of Water Pollutants in American Continent: Trends and Perspectives in Detection, Health Risks, and Treatment Technologies. *IJERPH* (2023), <https://doi.org/10.3390/ijerph20054499>.

- [44] Poyatos J. M., Muñio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art . Water Air and Soil Pollution (2010) 205(1):187-204. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>.
- [45] Babuponnusami A., Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. Chemical Engineering Journal (2012) Volume 183, Pages 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.010>.
- [46] Glaze, W.H., Kang, J.W. and Chapin, D.H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. Ozone: Science & Engineering, (1987) 9, 335-352. <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [47] De Laat, J., Truong Le, G., &Legube, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Chemosphere, (2004), 55(5), 715–723. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.021>.
- [48] Zaviska F., Drogui P., Mercier G. et Blais J.-F. Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants. Journal of Water Science. Volume 22, numéro 4, (2009). <https://doi.org/10.7202/038330ar>.
- [49] Cheng S.-A., Fung W.-K., Chan K.-Y., Shen P.K. Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water. Chemosphere, Volume 52, Issue 10, 2003, Pages 1797-1805. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00369-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00369-2).
- [50] Oturan M. A., Oturan N. et Aaron J.-J., Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancés. Méthodes de dépollution, (2004), 57-64.
- [51] Imamura, A. and Hirao, K. A Molecular Orbital Approach to the Electrophilicity of H and OH Radicals. Bulletin of the Chemical Society of Japan, (1979), 52, 287-292. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.52.287>.
- [52] Ma D., Yi H., Lai C., Liu X., Huo X., An Z., Li L., Fu Y., Li B., Zhang M., Qin L., Liu S., Yang L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. Chemosphere Volume 275, (2021) <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- [53] Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review, Chemical Engineering Journal 284 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>.

- [54] Ribeiro A. R., Nunes O. C., Pereira M. F.R., Silva A. M.T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment International* 75 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.
- [55] Asghar A., Abdul Raman A.-A., Daud W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen. *Journal of Cleaner Production* 87 (2015),
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>.
- [56] Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi, Chiha F. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chemical Engineering Journal* (2010) 158 (3), 550-557. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.048>.
- [57] Amichi H., Merouani S., Dehane A., Bouchoucha H. and Hamdaoui O. Photo (solar)-Activated Hypochlorite Treatment : Radicals Analysis Using Validated Model and Assessment of Efficiency in Organic Pollutants Degradation. *Processes* (2024), 12, 1853.
<https://doi.org/10.3390/pr12091853>.
- [58] Allmand A. J., Cunliffe P. W. and Maddison R. E. W. The photodecomposition of chlorine water and of aqueous hypochlorous acid solutions. Part I. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, Volume 127, 822–840, (1925).
<https://doi.org/10.1039/CT9252700822>
- [59] Buxton G. V. and Subhani M. S. Radiation Chemistry and Photochemistry of Oxychlorine Ions. Part 2.-Photodecomposition of Aqueous Solutions of Hypochlorite Ions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. Issue 0, (1972). <https://doi.org/10.1039/f19726800958>.
- [60] Ross, F. and Ross, A., Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. ::III. hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (1977)
<https://doi.org/10.6028/NBS.NSRDS.59>.
- [61] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., and Ross A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\text{O}\bullet$) in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1988).
<https://doi.org/10.1063/1.555805>.
- [62] Haag. W. R., Yao C. D. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology*, (1992) Vol 26 issue 5. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es00029a021>.

- [63] Muñoz V.-M. S. Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, Thèse (2003).
- [64] Belghit, A.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Al-Zahrani, S. The multiple role of inorganic and organic additives in the degradation of reactive green 12 by UV/chlorine advanced oxidation process. *Environ. Technol.* (2022), 43, 835–847. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1807609>.
- [64] Oliver B. G. and Carey J. H. Photochemical production of chlorinated organic in aqueous solutions containing chlorine. *Environmental Science & Technology*, 11(9), 893–895. (1977). <https://doi.org/10.1021/es60132a003>.
- [65] Ogata Y., Takagi K. and Susuki T. Photolytic oxidation of ethylene glycol, dimethyl ether and related compounds by aqueous hypochlorite. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 6, 562–567. (1978). <https://doi.org/10.1039/P29780000562>.
- [66] Ogata Y., Suzuki T. and Takagi K. Photolytic oxidation of aliphatic acids by aqueous sodium hypochlorite. *Journal Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 12, 1715–1719, (1979). <https://doi.org/10.1039/P29790001715>.
- [67] Ogata Y. and Tomizawa K. Photoreaction of benzoic acid with sodium hypochlorite in aqueous alkali. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 6, 985–988. (1984). <https://doi.org/10.1039/P29840000985>.
- [68] Nowell L. H. and Hoigné, J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths I. Degradation rates. *Water Research*, (1992) 26(5), 593–598. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90232-s](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90232-s).
- [69] Nowell L.H. and Hoigné, J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths II. Hydroxyl radical production. *Water Research*, (1992) 26(5), 599–605. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90233-T](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90233-T).
- [70] Yin, R.; Zhong, Z.; Ling, L.; Shang, C. The fate of dichloro acetonitrile in UV/Cl₂ and UV/H₂O₂ processes: Implications on potable water reuse. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* (2018), 4, 1295–1302. <https://doi.org/10.1039/C8EW00195B>.
- [71] Watts, M.J.; Linden, K.G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. *Water Res.* (2007), 41, 2871–2878. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.032>.
- [72] Yin, R.; Ling, L.; Shang, C. Wavelength-dependent chlorine photolysis and subsequent radical production using UV-LEDs as light sources. *Water Res.* (2018), 142, 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.018>.
- [73] Stefan M. I. (ed), *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*

Fundamentals and Applications. IWA Publishing Alliance House. (2018).

<https://doi.org/10.2166/9781780407197>.

[74] Cheng, Z.; Ling, L.; Shang, C. Near-Ultraviolet Light-Driven Photocatalytic Chlorine Activation Process with Novel Chlorine Activation Mechanisms. *ACS ES&T Water* (2021), 1, 2067–2075. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00164>.

[75] De-Laat, J.; Stefan, M. UV/chlorine process. In *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*; IWA Publishing: London, UK, (2017), pp. 383–428.

https://doi.org/10.2166/9781780407197_0383.

[76] Luna-Trujillo M., Palma-Goyes R. , Vazquez-Arenas J. , Manzo-Robledo A.

Formation of active chlorine species involving the higher oxide MO_{x+1} on active Ti/RuO₂-IrO₂ anodes: A DEMS analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 878 (2020), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114661>.

[77] 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. <https://doi.org/10.1039/C6EW00029K>.

[78] Deborde, M. and von Gunten, U. Reactions of Chlorine with Inorganic and Organic Compounds during Water Treatment—Kinetics and Mechanisms: A critical Review. *Water Research*, (2008) 42, 13-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>.

[79] Applications de nouveaux procedes d'oxydation avances pour la degradation des polluants organiques modeles en solutions aqueuses. Thèse Par Aouattef BELGHIT, 2023

[80] Schüler E. Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO Nanoparticle Composites. *Environmental Science, Materials Science, Chemistry* (2010).

[81] Shia J. and Chen L. Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. *Chen, Anal. Methods*, (2014), <https://doi.org/10.1039/C4AY01740D>.

[82] Bouchoucha H., Bekkouche S., Merouani S., Dehane A. and Hamdaoui O.

Solar Chlorine Activation for Efficient Rhodamine B Removal in Strong Basic pH: Processing Conditions, Radicals Probing, and TiO₂ Nanocatalyst Effect. *Catalysts* (2023), 13, 942. <https://doi.org/10.3390/catal13060942>.

[83] Luňák S, Sedlák P: Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in the liquid phase. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 68(1), 1–33, (1992). [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(92\)85014-L](https://doi.org/10.1016/1010-6030(92)85014-L).

[84] Belghit, A.A.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Alghyamah, A. Influence of processing conditions on the synergism between UV irradiation and chlorine toward the

degradation of refractory organic pollutants in UV/chlorine advanced oxidation system. *Sci. Total Environ.* (2020), 736, 139623_1–139623_10.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139623>.

[85] Chuang, Y.H.; Chen, S.; Chinn, C.J.; Mitch, W.A. Comparing the UV/Monochloramine and UV/Free Chlorine Advanced Oxidation Processes (AOPs) to the UV/Hydrogen Peroxide AOP under Scenarios Relevant to Potable Reuse. *Environ. Sci. Technol.* (2017), 51, 13859–13868. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03570>.

[86] Bulman, D.M.; Mezyk, S.P.; Remucal, C.K. The Impact of pH and Irradiation Wavelength on the Production of Reactive Oxidants during Chlorine Photolysis. *Environ. Sci. Technol.* (2019), 53, 4450–4459. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07225>.

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

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

[89] Wang, W.; Zhang, X.; Wu, Q.; Du, Y.; Hu, H. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: Molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity. *Water Res.* 2017, 124, 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.029>.

[90] Sun, P.; Lee, W.N.; Zhang, R.; Huang, C.H. Degradation of DEET and caffeine under UV/Chlorine and simulated sunlight/Chlorine conditions. *Environ. Sci. Technol.* (2016), 50, 13265–13273. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02287>.

[91] Matthew, B.M.; Anastasio, C. A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Part 2—Chloride solutions and mixed bromide/chloride solutions. *Atmos. Chem. Phys.* (2006), 6, 2439–2451. <https://doi.org/10.5194/acp-6-2439-2006>.

[92] Guo, K.; Wu, Z.; Shang, C.; Yao, B.; Hou, S.; Yang, X.; Song, W.; Fang, J. Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* (2017), 51, 10431–10439. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02059>.

[93] Klaning, U.K.; Wolff, T. Laser flash photolysis of HClO, ClO, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl⁻ and Br⁻ atoms. *Berichte der*

- Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys. (1985), 89, 243–245.
<https://doi.org/10.1002/BBPC.19850890309>.
- [94] Zhou, S.; Zhang, W.; Sun, J.; Zhu, S.; Li, K.; Meng, X.; Luo, J.; Shi, Z.; Zhou, D.; Crittenden, J.C. Oxidation Mechanisms of the UV/Free Chlorine Process: Kinetic Modeling and Quantitative Structure Activity Relationships. *Environ. Sci. Technol.* (2019), 53, 4335–4345. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06896>.
- [95] Neta, P.; Huie, R.E.; Ross, A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1988), 17, 1027–1284.
<https://doi.org/10.1063/1.555808>.
- [96] Jayson, G.G.; Parsons, B.J.; Swallow, A.J. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* (1973), 69, 1597–1607. <https://doi.org/10.1039/F19736901597>.
- [97] Celardin, F.; Marcantonatos, M. Kinetics of the Rhodamine B-Ozone Chemiluminescent Reaction in Acetic Acid. *Zeitschrift Phys. Chemie Neue Folge* (1975), 96, 109–124.
- [98] Meghlaouia F. Z. Merouania S., Hamdaouib O., Bouhelassaa M., Ashokkumarc M. Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe(II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion ($\text{Cl}_2^{\cdot-}$)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices. *Separation and Purification Technology*. (2019) <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685>.
- [99] Liang, C.; Su, H.W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2009), 48, 5558–5562.
<https://doi.org/10.1021/ie9002848>.
- [100] Wu, J.J.; Muruganandham, M.; Chen, S.H. Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* (2007), 149, 218–225.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.071>.
- [101] 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 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ radical in the degradation process and impacts of mineral and organic competitors. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* (2020), 16, e2553.
<https://doi.org/10.1002/apj.2553>.
- [102] Alfassi .Z.B, Huie.R.E, Mosseri.S, Neta.P, Kinetics of one-electron oxidation by the ClO^{\cdot} radical, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part. 32* (1988) 85–88.

[https://doi.org/10.1016/1359-0197\(88\)90018-5](https://doi.org/10.1016/1359-0197(88)90018-5).

[103] Fang, J.; Fu, Y.; Shang, C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environ. Sci. Technol.* (2014), 48, 1859–1868.

<https://doi.org/10.1021/es4036094>.

[104] Deng, J.; Wu, G.; Yuan, S.; Zhan, X.; Wang, W.; Hu, Z.H. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2019, 371, 151–158.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.043>.

[105] Djaballah L., M.; 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.

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

[106] 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.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.046>.

[107] Chiha, M.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Baup, S.; Gondrexon, N.; Pétrier, C. Ultrasonics Sonochemistry Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics. *Ultrason. Sonochem.* 2010, 17, 773–782.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.03.007>.

[108] Mendes, P., Hoops, S., Sahle, S., Gauges, R., Dada, J., Kummer, U. (2009). Computational Modeling of Biochemical Networks Using COPASI. In: Maly, I. (eds) *Systems Biology. Methods in Molecular Biology*, vol 500. Humana Press.

https://doi.org/10.1007/978-1-59745-525-1_2.

[109] Sollin M., Analyse quantitative de l'oxydation radicalaire de matériaux organiques : étude cinétique et théorique de l'oxydation des hydroperoxydes. Thèse (2021).

[110] Haidasz E. A., Van Kessel A. T. M., and Pratt D. A. A Continuous Visible Light Spectrophotometric Approach To Accurately Determine the Reactivity of Radical-Trapping Antioxidants. *The Journal of Organic Chemistry* (2016)

[111] Li, M.; Mei, Q.; Wei, B.; An, Z.; Sun, J.; Xie, J.; He, M. Mechanism and kinetics of ClO-mediated degradation of aromatic compounds in aqueous solution: DFT and QSAR studies. *Chem. Eng. J.* (2021), 412, 128728. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128728>.

- [112] An, Z.; Li, M.; Huo, Y.; Jiang, J.; Zhou, Y.; Jin, Z.; Xie, J.; Zhan, J.; He, M. The pH-dependent contributions of radical species during the removal of aromatic acids and bases in light/chlorine systems. *Chem. Eng. J.* (2022), 433, 133493.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133493>.
- [113] Yuan, R.; Ramjaun, S.N.; Wang, Z.; Liu, J. Concentration profiles of chlorine radicals and their significances in •OH-induced dye degradation: Kinetic modeling and reaction pathways. *Chem. Eng. J.* (2012), 209, 38–45.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.127>.
- [114] Yuan, R.; Wang, Z.; Hu, Y.; Wang, B.; Gao, S. Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification. *Chemosphere* 2014, 109, 106–112.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.007>.
- [115] Chia, L.H.; Tang, X.; Weavers, L.K. Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution. *Environ. Sci. Technol.* (2004), 38, 6875–6880. <https://doi.org/10.1021/es049155n>.
- [116] Chadi, N.E.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Ashokkumar, M. H₂O₂/periodate (IO₄⁻): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2019, 5, 1113–1123.
<https://doi.org/10.1039/C9EW00147F>.
- [117] Djaballah, M.L.; Merouani, S.; Bendjama, H.; Hamdaoui, O. Development of a free radical-based kinetics model for the oxidative degradation of chlorazol black in aqueous solution using periodate photoactivated process. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (2020), 408, 113102. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113102>.
- [118] Watts, M.J.; Rosenfeldt, E.J.; Linden, K.G. Comparative OH radical oxidation using UV-Cl₂ and UV-H₂O₂ processes. *J. Water Supply Res. Technol.-AQUA* (2007), 56, 469–477. <https://doi.org/10.2166/aqua.2007.028>.
- [119] Wang, W.L.; Wu, Q.Y.; Huang, N.; Wang, T.; Hu, H.Y. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species. *Water Res.* (2016), 98, 190–198.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>
- [120] Guo, Z.; Lin, Y.; Xu, B.; Huang, H.; Zhang, T.; Tian, F.; Gao, N. Degradation of chlortoluron during UV irradiation and UV/chlorine processes and formation of disinfection by-products in sequential chlorination. *Chem. Eng. J.* 2015, 283, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.074>.

- [121] Tang Y., Shi X., Liu Y., Feng L. and Zhang L. Degradation of clofibric acid in UV/chlorine disinfection process: kinetics, reactive species contribution and pathways. *R. Soc. open sci.* (2018) 5: 171372. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.171372>.
- [122] Wu Z, Fang J, Xiang Y, Shang C, Li X, Meng F, Yang X: Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways. *Water Res.*, 104, 272–282, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.011>.
- [123] Zhou S, Xia Y, Li T, Yao T, Shi Z, Zhu S, Gao N: Degradation of carbamazepine by UV/chlorine advanced oxidation process and formation of disinfection by-products. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 23(16), 16448–16455, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6823-x>.
- [124] Chan PY, Gamal El-Din M, Bolton JR: A solar driven UV/Chlorine advanced oxidation process. *Water Res.*, 46(17), 5672–5682, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.047>.
- [125] Wu, Z.; Guo, K.; Fang, J.; Yang, X.X.; Xiao, H.; Hou, S.; Kong, X.; Shang, C.; Yang, X.X.; Meng, F.; et al. Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process. *Water Res.* (2017), 126, 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.028>.
- [126] Wang A., Lin Y.-L. Xu, B. , Gao N.-Y. Kinetics and modeling of iodoform degradation during UV/chlorine advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal* 323 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.061>.
- [127] Wang C., Ying I, Ming Ma Z., Huo M. and Yang W. Degradation of Micropollutants by UV–Chlorine Treatment in Reclaimed Water: pH Effects, Formation of Disinfectant Byproducts, and Toxicity Assay. *Water* (2019), 11(12), 2639; <https://doi.org/10.3390/w11122639>.
- [128] Yeom Y., Han J., Zhang X., Shang C., Zhang T., Li X., Duan X., Dionysiou D.D., A review on the degradation efficiency, DBP formation, and toxicity variation in the UV/chlorine treatment of micropollutants, *Chemical Engineering Journal* (2021), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130053>.

ANNEXE

Article

Photo(solar)-Activated Hypochlorite Treatment: Radicals Analysis Using a Validated Model and Assessment of Efficiency in Organic Pollutants Degradation

Hayet Amichi ¹, Slimane Merouani ^{1,*}, Aissa Dehane ¹ , Hana Bouchoucha ¹ and Oualid Hamdaoui ² 

¹ Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Constantine 3 Salah Boubnider, P.O. Box 72, Constantine 25000, Algeria; aissaleon15@gmail.com (A.D.); bouchoucha_hana@hotmail.com (H.B.)

² Chemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, P.O. Box 800, Riyadh 11421, Saudi Arabia; ohamdaoui@yahoo.fr

* Correspondence: sliman.merouani@univ-constantine3.dz

Abstract: Reactive oxygen species (ROS) and reactive chlorine species (RCS) and their involvement in the degradation process are explored in this work by thorough kinetic modeling of the solar-activated hypochlorite degradation of Rhodamine B (RhB) dye. The kinetic modeling enabled the determination of rate constants for both radical and non-radical pathways of hypochlorite and the oxidation of RhB by free radicals. Using COPASI[®] software, fed with a kinetics mechanism of 144 chemical reactions, the free radical kinetic model accurately fitted experimental data under various conditions, including temperatures ranging from 25 to 55 °C and initial hypochlorite concentrations from 300 to 1000 μM, at a controlled pH of 11. Results indicate that increasing hypochlorite dosages and temperatures enhance free radical concentrations and RhB degradation rates. •OH and ClO• radicals were quantified as primary contributors to RhB degradation, while ozone played a minor role. The model provides profiles for ROS and RCS, details on radicals distribution in RhB degradation, and predictions of rate constants for the photolysis of ClO⁻: $k_{R1} = 2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for the radical pathway ($\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet}$), and $k_{R2} = 1.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $k_{R3} = 0 \text{ s}^{-1}$ for the non-radical pathway (i.e., $\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}(\text{^3P}) + \text{Cl}^-$ and $\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}(\text{^1D}) + \text{Cl}^-$, respectively). The rate constants for RhB reactions with O^{•-}, Cl[•], Cl₂^{•-} and ClO[•] were predicted to be $4.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.45 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $8.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. Lower rate constants were predicted for RhB reactions with HOCl^{•-}, HO₂[•], O₂^{•-}, and O(³P), with values of $4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $7.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $0.40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Keywords: UV /chlorine process; Rhodamine B (RhB); kinetic model; COPASI[®] software; radicals profiles; radicals distribution



Citation: Amichi, H.; Merouani, S.; Dehane, A.; Bouchoucha, H.; Hamdaoui, O. Photo(solar)-Activated Hypochlorite Treatment: Radicals Analysis Using a Validated Model and Assessment of Efficiency in Organic Pollutants Degradation. *Processes* **2024**, *12*, 1853. <https://doi.org/10.3390/pr12091853>

Academic Editors: Nediljka Vukojevic Medvidovic, Ladislav Vrsalovic and Emeka Emmanuel Oguzie

Received: 22 July 2024

Revised: 24 August 2024

Accepted: 25 August 2024

Published: 30 August 2024



Copyright: © 2024 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 are increasingly challenged by the presence of organic pollutants in drinking water sources, including textile dyes, aromatics, pharmaceuticals, and pesticides. These substances find their way into the environment through various pathways such as industrial effluents, municipal sewage, and agricultural runoff [1–4]. Conventional water treatment systems often struggle to effectively remove these contaminants [5]. While oxidants differ in their selectivity, the generation of highly reactive radicals, such as hydroxyl radicals (•OH), sulfate radicals (SO₄^{•-}), chlorine radicals (Cl[•]), chlorite radicals (ClO[•]), and di-chloride radicals (Cl₂^{•-}), enables the oxidation of a wide range of organic compounds, thanks to their high measured rate constants (~10⁶–10⁹ M⁻¹ s⁻¹) toward organic pollutants [6]. Advanced oxidation processes (AOPs) utilize these radicals to break down numerous organic pollutants [7–10]. UV-based techniques are regarded as robust AOPs for water purification [11–13]. Chlorine is particularly advantageous for sunlight-driven

processes because it can absorb longer wavelengths, unlike H_2O_2 and persulfate-based AOPs, which are limited to UV-C light due to their lower molar absorptivity [14–16]. Chlorine photolysis stands out for its use of a cost-effective and widely available disinfectant, making it the more economical choice [17]. Additionally, chlorine photolysis eliminates the need for residual chlorine quenching, a necessary procedure in UV/persulfate and UV/ H_2O_2 systems [5].

UV/chlorine systems commonly employ low-pressure mercury vapor (LP-UV) lamps as their primary UV light source. However, for the enhancement of the energy efficacy of the UV/chlorine process, various UV lamps have been used, including medium-pressure mercury vapor (MP-UV) lamps, excimer lamps, and UV light-emitting diodes (UV-LED). Furthermore, a limited number of studies have investigated the feasibility of utilizing solar radiation as a UV light source for UV/chlorine AOP [18–20]. The photocatalytic activation of chlorine is affected by several parameters (solution pH, irradiation wavelength, chlorine dose, water matrices, solution temperature, etc.). For example, in the experimental work of Yin et al. [21], UV-LEDs emitting at four wavelengths within the UV-C and near-UV-C spectrum (i.e., 257.7, 268, 282.3, and 301.2 nm) have been used to examine the influence of wavelength on chlorine photolysis and the subsequent generation of reactive radicals. The fluence-based photodecay rates of hypochlorous acid (HOCl) and hypochlorite (OCl^-) exhibited a monotonic correlation with their respective molar absorption coefficients and quantum yields. Notably, chlorine photodecay rates were significantly more influenced by molar absorption coefficients (0.949) than by quantum yields (0.055). The modeling outcomes indicated that the maximum fluence-based rate constant ($1.46 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$) was achieved at 289.7 nm and a pH of 9.95. The influence of wavelength on photodecay rates was more pronounced under alkaline conditions compared to acidic conditions. Additionally, the sensitivity to pH was greatest at the longest wavelength studied. The generation of $\bullet\text{OH}$ and reactive chlorine species (RCS) exhibited inverse wavelength dependencies at pH 6. However, at pH 7, the formation of $\bullet\text{OH}$ and RCS increased with increasing wavelength. Furthermore, a higher concentration of $\bullet\text{OH}$ was observed at pH 6 compared to pH 7, while the formation of RCS demonstrated the opposite pH dependence [21]. On the other side, the UV/chlorine process could be enhanced in the presence of catalysts. In the recent work of Cheng et al. [22], using the UV₃₆₅/TiO₂/chlorine process for the removal of carbamazepine, the obtained apparent first-order rate constant was found to be 34.2 and 3.9 times higher compared to those without TiO₂ and chlorine, respectively. In this process, chlorine plays a dual role. Firstly, it acts as a catalyst, increasing the production of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) without undergoing consumption. Secondly, chlorine serves as a radical precursor, contributing to the formation of $\bullet\text{OH}$ and reactive chlorine species [22]. The k'_{CBZ} increased with rising TiO₂ dose within the range of 1.0 to 20.0 mg/L and with increasing light intensities from 0.1 to 0.33 mW/cm² and with decreasing chlorine dose from 5.0 to 1.0 mgCl₂/L. While an increase in pH led to a higher overall concentration of reactive species, the transformation of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ into the less reactive $\text{ClO}\bullet$ species resulted in a decrease in k'_{CBZ} from pH 6.0 to 9.0. In [23], the visible light/g-C₃N₄/chlorine process significantly enhanced the pseudo-first-order degradation rate constant of carbamazepine. Compared to processes without g-C₃N₄ or chlorine, this combined approach achieved degradation rates that were 16 and 7 times higher, respectively. Moreover, the system demonstrated sustained performance over repeated use cycles. A notable advantage of the vis-light/g-C₃N₄/chlorine process is its exceptional performance in the presence of natural organic matter (NOM). Unlike UV/TiO₂ or UV/chlorine AOPs, this system is less affected by NOM due to its reduced light absorption at visible wavelengths and its lower scavenging of surface-bound reactive species [23].

The photolysis of chlorine involves intricate chemistry influenced by the wavelength and the form of chlorine present, which depends on the solution's pH [24]. Hypochlorous acid (HClO), with a pK_a of 7.5, is predominant in the pH range of 4.0–6.0, whereas hypochlorite (ClO^-) dominates at pH levels above 10, such as in commercial sodium hypochlorite solutions with a pH around 12 [25]. HClO primarily absorbs at 236 nm

($\epsilon \sim 102 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), while the absorption band of hypochlorite extends up to 400 nm, peaking at 294 nm ($\epsilon \sim 375 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), making it suitable for solar-light activation. Photolysis of HClO produces $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ radicals ($\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{Cl}\bullet$) [26]. The quantum yield (Φ) for this reaction decreases with increasing wavelength: 0.278 at 253.4 nm, 0.127 at 313 nm, and 0.08 at 365 nm [26]. In contrast, the photolysis of hypochlorite (OCl^-) is more complex, generating $\text{O}\bullet^-$ ($\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}\bullet^- + \text{Cl}\bullet$), and two excited oxygen states, $\text{O}({}^1\text{D})$ and $\text{O}({}^3\text{P})$ ($\text{OCl}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{Cl}^-$ and $\text{OCl}^- + h\nu \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{Cl}^-$) [26]. For the $\text{O}({}^3\text{P})$ pathway, the quantum yield of ClO^- photolysis increases with wavelength: 0.074 at 253.7 nm, 0.075 at 313 nm, and 0.28 at 365 nm [26]. Therefore, there is significant potential to utilize solar light, which includes UV light between 300 and 400 nm, to activate hypochlorite, particularly as it has an absorption band with a peak at 303 nm. However, the $\text{O}({}^1\text{D})$ pathway is not favored with solar light, as the quantum yield of ClO^- at 365 nm is zero [26]. $\text{ClO}\bullet$ from the reaction of $\text{Cl}\bullet$ or $\bullet\text{OH}$ with chlorine (Reactions 30, and 44 in Table 1) and $\text{Cl}_2\bullet^-$ from the reaction of $\text{Cl}\bullet$ with Cl^- (Reaction 47 in Table 1) are examples of further chlorine radicals that can be produced during chlorine photo-dissociation. $\text{Cl}\bullet$ is more selective than the non-selective $\bullet\text{OH}$ and interacts preferentially with substrates that are rich in electrons [27]. $\text{Cl}_2\bullet^-$ preferentially interacts with a variety of organic compounds, although being typically less reactive than $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ [28,29]. These radicals are essential for the degradation of several water contaminants and have high redox potentials (2.43 V for $\text{Cl}\bullet$, 2.13 V for $\text{Cl}_2\bullet^-$, and 1.5–1.8 V for $\text{ClO}\bullet$) [30]. With regard to organic molecules, the rates of reaction of these radicals are around $\sim 10^2\text{--}10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\text{Cl}_2\bullet^-$, $\sim 10^7\text{--}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\text{ClO}\bullet$, and $10^8\text{--}10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\text{Cl}\bullet$ and $\bullet\text{OH}$ [15,24,31,32].

Table 1. Model equations for RhB degradation in basic solar-photoactivated hypochlorite solution (pH 11). *Abbreviations:* TBA: tert-butyl alcohol, BA: benzoic acid, Prod_1 to Prod_11: unspecified species.

Name	Reaction	Rate Constant	Ref.
R1	$\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}\bullet^- + \text{Cl}\bullet$	$(0.028\text{--}2.67) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	This study
R2	$\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}({}^3\text{P}) + \text{Cl}^-$	$(1.88\text{--}2.46) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	This study
R3	$\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}({}^1\text{D}) + \text{Cl}^-$	0 s^{-1}	This study
R4	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\bullet\text{OH}$	$1.2 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R5	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R6	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2\bullet$	$9.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R7	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{HO}_2\bullet$	$1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R8	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{HO}_2^- \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}_2\bullet^-$	$5.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R9	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$4.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R10	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}({}^3\text{P})$	$4.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	[5]
R11	$\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$1.41 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	[5]
R12	$\text{H}^+ + \text{ClO}^- \rightarrow \text{HOCl}$	$5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[33]
R13	$\text{HOCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0.182 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R14	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$0.27 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[14]
R15	$\text{HOCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\text{OH}^-$	$1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R16	$\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R17	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$8.6 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$	[14]
R18	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$	$5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[14]
R19	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	0.13 s^{-1}	[33]
R20	$\text{H}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[33]
R21	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	0.001 s^{-1}	[14]
R22	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[14]
R23	$\bullet\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[34]
R24	$2\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[34]
R25	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}\bullet \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
R26	$\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[33]
R27	$\bullet\text{OH} + \text{O}_2\bullet^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$7.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[14]

Table 1. Cont.

Name	Reaction	Rate Constant	Ref.
R28	$\bullet\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{OH}^-$	$1.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R29	$\bullet\text{OH} + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5,14]
R30	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{OH}^-$	$8.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[14]
R31	$\bullet\text{OH} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5,14]
R32	$\bullet\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HOCl}^\bullet$	$4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[14]
R33	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{ClO}_2^\bullet$	$4.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R34	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_3^\bullet + \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R35	$\bullet\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[33]
R36	$\bullet\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^{\bullet-}$	$7.05 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[33]
R37	$\bullet\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$1.25 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R38	$\bullet\text{OH} + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R39	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	$4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R40	$\bullet\text{OH} + \text{O}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-}$	$8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R41	$\bullet\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet$	$1.05 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R42	$2\text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$	$8.88 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5,14]
R43	$\text{Cl}^\bullet + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^\bullet + \text{H}^+$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[35]
R44	$\text{Cl}^\bullet + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^\bullet$	$8.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[35]
R45	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_3^\bullet$	$5.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R46	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl}^\bullet + \text{H}^+$	$2.05 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R47	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[14]
R48	$\text{Cl}^\bullet + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl}^\bullet$	$1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[14]
R49	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[14]
R50	$\text{Cl}^\bullet + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Prod}_1$	$1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R51	$\text{Cl}^\bullet + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{Prod}_2$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R52	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R53	$\text{Cl}^\bullet + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2^\bullet + \text{Cl}^-$	$7.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R54	$2\text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	$8.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R55	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl}^\bullet + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R56	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl}^\bullet + \text{Cl}^-$	$4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R57	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}^\bullet + 2\text{Cl}^-$	$2.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R58	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Cl}^-$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5,14]
R59	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[14]
R60	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R61	$\text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^-$	$6.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	[5]
R62	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{Prod}_3$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R63	$2\text{ClO}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	$2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[36]
R64	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[36]
R65	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[36]
R66	$\text{ClO}^\bullet + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2^\bullet + \text{ClO}^-$	$9.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R67	$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	$48 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[6]
R68	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_3^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet$	$5.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R69	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{O}_3^{\bullet-}$	$1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R70	$\text{O}_3 + \text{ClO}^- \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{Cl}^-$	$110 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R71	$\text{O}_3 + \text{ClO}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}_2^-$	$30 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R72	$\text{O}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}^-$	$0.0016 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R73	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{HO}_2^\bullet$	$0.0272 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R74	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{O}_2^{\bullet-}$	$5.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R75	$\text{O}_3 + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod}_4$	$9.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R76	$\text{O}_3 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^{\bullet-}$	$1.55 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R77	$\text{O}_3 + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}_3^\bullet$	$1230 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R78	$\text{O}_3 + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Prod}_5$	$0.0001 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R79	$\text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Prod}_6$	$0.0004 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R80	$\text{O}_3 + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{O}_3^{\bullet-} + \text{ClO}_2^\bullet$	$2.01 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R81	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$	$1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R82	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R83	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]

Table 1. Cont.

Name	Reaction	Rate Constant	Ref.
R84	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R85	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$	$0.13 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R86	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$4.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R87	$\text{HO}_2^- + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + 2\text{OH}^-$	$5.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R88	$\text{HO}_2^- + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}_2^{\bullet-}$	$4.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R89	$\text{HO}_2^- + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{ClO}_2^-$	$9.57 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R90	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{OH}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$7.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R91	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R92	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	$1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R93	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$7.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R94	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$9.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R95	$2 \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R96	$\text{HO}_2^\bullet + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{Prod}_7$	$1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R97	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{OH}^- + \text{O}_2$	$7.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R98	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \bullet\text{OH} + \text{O}_2$	$7.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R99	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^\bullet + 2 \text{OH}^- + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R100	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R101	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{O}_2$	$6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R102	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Prod}_8$	$140 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R103	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}_2^-$	$3.15 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R104	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Prod}_9$	$40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R105	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[33]
R106	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Prod}_{10}$	$3.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R107	$\text{O}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^{\bullet-}$	$3.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	[5,6]
R108	$\text{O}_3^{\bullet-} + \text{ClO}^\bullet \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}_3$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R109	$\text{O}_3^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH}$	$9.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R110	$\text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow 2\text{O}_2^{\bullet-}$	$7.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R111	$\text{O}_3^{\bullet-} + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}_3^-$	$1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R112	$2\text{O}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod}_{11}$	$9.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R113	$\text{O}_3^{\bullet-} + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}_3$	$3.15 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R114	$\text{O}^{\bullet-} + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + 2\text{OH}^-$	$2.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R115	$\text{O}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[14]
R116	$\text{O}^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^{\bullet-}$	$3.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R117	$\text{O}^{\bullet-} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{ClO}_2^\bullet$	$1.95 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R118	$2\text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	$4.65 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R119	$\text{O}^{\bullet-} + \text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{ClO}_3^-$	$2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R120	Other RCS Rxns $\text{HOCl}^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^- + \bullet\text{OH}$	$6.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[37]
R121	$\text{HOCl}^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R122	$\text{HOCl}^{\bullet-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R123	$\text{ClO}_2^\bullet \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{O}_2$	$6.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[5]
R124	Pollutants Rxns $\text{P} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Prod}_{\bullet\text{OH}}$	$2.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[33]
R125	$\text{P} + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod}_{\text{O}^{\bullet-}}$	$4.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	This study
R126	$\text{P} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Prod}_{\text{O}_3}$	$2450 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[38]
R127	$\text{P} + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Prod}_{\text{Cl}^\bullet}$	$1.45 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	This study
R128	$\text{P} + \text{ClO}^\bullet \rightarrow \text{Prod}_{\text{ClO}^\bullet}$	$8.70 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	This study
R129	$\text{P} + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod}_{\text{Cl}_2^{\bullet-}}$	$2.50 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	This study
R130	$\text{P} + \text{HOCl}^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod}_{\text{HOCl}^{\bullet-}}$	$4.10 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	This study
R131	$\text{P} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Prod}_{\text{HO}_2^\bullet}$	$7.30 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	This study
R132	$\text{P} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod}_{\text{O}_2^{\bullet-}}$	$3.60 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	This study
R133	$\text{P} + \text{O}(\text{}^3\text{P}) \rightarrow \text{Prod}_{\text{O}(\text{}^3\text{P})}$	$0.40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	This study
R134	TBA Rxns $\text{TBA} + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Prod}_{\text{Cl}^\bullet}\text{-TBA}$	$3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[39]
R135	$\text{TBA} + \text{ClO}^\bullet \rightarrow \text{Prod}_{\text{ClO}^\bullet}\text{-TBA}$	$1.30 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[39]
R136	$\text{TBA} + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod}_{\text{Cl}_2^{\bullet-}}\text{-TBA}$	$700 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[39]
R137	$\text{TBA} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Prod}_{\bullet\text{OH}}\text{-TBA}$	$3.80 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[40]
R138	$\text{TBA} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Prod}_{\text{O}_3}\text{-TBA}$	$0.003 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[41]
R139	$\text{TBA} + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{Prod}_{\text{O}^{\bullet-}}\text{-TBA}$	$5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	

Table 1. Cont.

Name		Reaction	Rate Constant	Ref.
R140	BA Rxns	$BA + Cl^{\bullet} \rightarrow Prod_Cl^{\bullet}\text{-}BA$	$1.8 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$	[39]
R141		$BA + ClO^{\bullet} \rightarrow Prod_ClO^{\bullet}\text{-}BA$	$<3 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[42]
R142		$BA + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow Prod_Cl_2^{\bullet-}\text{-}BA$	$2 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$	[5]
R143		$BA + \bullet OH \rightarrow Prod_OH\text{-}BA$	$5.27 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$	[5]
R144		$BA + O^{\bullet-} \rightarrow Prod_O^{\bullet-}\text{-}BA$	$4 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$	[5]

The UV/chlorine process demonstrated high degradation rates under various conditions. For example, in their analysis of NOM degradation through the UV/chlorine process, Wang et al. [32] found that this method is particularly efficient at removing chromophores (~80%) and fluorophores (76.4–80.8%), while the reduction of dissolved organic carbon (DOC) is less pronounced at 15.1–18.6%. The contribution of hydroxyl radicals was found to be 1.4 times more than that of chlorine radicals (Cl^{\bullet}). Similarly, in [31] a systematic investigation was conducted to assess the degradation of three lipid regulators—gemfibrozil, bezafibrate, and clofibrac acid—via UV/chlorine treatment. The chlorine oxide radical (ClO^{\bullet}) was identified as a primary contributor to the degradation of gemfibrozil and bezafibrate, with corresponding second-order rate constants of $4.2 (\pm 0.3) \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ and $3.6 (\pm 0.1) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$, respectively. In contrast, the degradation of clofibrac acid was predominantly attributed to UV photolysis and hydroxyl radicals. A linear correlation was observed between the first-order rate constants (k') for the degradation of gemfibrozil and bezafibrate and increasing chlorine dosage [31]. Conversely, an inverse relationship was found between the k' values for the degradation of gemfibrozil, bezafibrate, and clofibrac acid and pH within the range of 5.0 to 8.4. Despite this, the contribution of reactive chlorine species (RCS) exhibited an upward trend across the investigated pH range. In [43], hydroxyl radicals ($\bullet OH$) and chlorine radicals (Cl^{\bullet}) were found to be significant contributors to the degradation of benzoic acid, whereas the involvement of other reactive species, including the dichloride radical ($Cl_2^{\bullet-}$) and the superoxide radical ($O^{\bullet-}$), was deemed insignificant. The overall rate of benzoic acid (BA) degradation diminished as the pH ascended from 6 to 9 [43]. Notably, the relative contributions of HO^{\bullet} and Cl^{\bullet} to the degradation process shifted from 34.7% and 65.3%, respectively, at pH 6 to 37.9% and 62%, respectively, at pH 9 under the experimental conditions considered. Deng et al. [44] examined the degradation of Ciprofloxacin (CIP) using the UV/chlorine process. Over 30 min, UV photolysis and dark chlorination achieved only 41.2% and 30.5% CIP degradation, respectively. In contrast, the synergistic UV/chlorine process resulted in a significantly enhanced CIP removal of 98.5% within 9 min. Under neutral aqueous conditions, Ciprofloxacin exhibited the highest pseudo-first-order reaction rate constants for degradation. Among the reactive species involved, e_{aq}^- was the primary contributor, followed by Cl^{\bullet} , HO^{\bullet} , and UV photolysis.

Comprehending the generation of reactive species is essential for the efficient application of chlorine photolysis in water treatment. The distribution of reactive oxidants in a UV/chlorine system is mostly determined by the pollutant's reactivity with the produced species as well as processing variables including chlorine dose, solution pH, and irradiation wavelength. To assess the contributions of $\bullet OH$, RCS, and other oxidants to pollutant degradation, an innovative approach has been developed. This method combines specific radical quenchers with a free radical kinetics model, enabling the determination of the profiles of different species after model validation through experimental quenching tests. Utilizing this technique, Djaballah et al. [45] analyzed the distribution of key free radicals involved in the degradation of reactive green 12 at 254 nm, with varying solution pH and chlorine dosages. Their findings indicated that $\bullet OH$ was the predominant oxidant, as determined using the quenchers technique. Bulman et al. [5] employed the same combination approach to study the generation of reactive oxidants during chlorine photolysis across different irradiation wavelengths (254, 311, and 365 nm) and pH levels (6.0–10.0). Nitrobenzene, cinnamic acid, and benzoate were selected as probe chemicals for hydroxyl

radicals, RCS, and ozone. According to the study, steady-state concentrations of $\bullet\text{OH}$ and $\text{Cl}\bullet$ were higher in acidic conditions under 254 or 311 nm radiation, while ozone levels peaked at 254 nm radiation in alkaline conditions. Because of the greater molar absorptivity of hypochlorite under high-wavelength irradiation, the chlorine decay rate constants increased with pH. The scientists came to the conclusion that kinetic modeling is an effective method for investigating the processes of radicals photochemistry in the UV/chlorine process. However, both of the aforementioned studies utilized UV light sources, and no similar approach has been applied to quantify free radical generation and utilization in solar-activated chlorine, particularly focusing on hypochlorite. The investigation of this approach—utilizing solar light under highly basic conditions—is of paramount importance compared to other light sources. This is due to its potential to reduce future operating costs of this technique (UV/chlorine) by (i) harnessing sunlight (simulated here by a solar light simulator), a renewable energy source, and (ii) its adaptability to the basic pH levels commonly found in industrial effluents.

Therefore, this study aims to investigate the solar-activated hypochlorite degradation of Rhodamine B (RhB) through detailed kinetic modeling, providing insights into the roles of reactive oxygen species (ROS) and reactive chlorine species (RCS) in the degradation process. The kinetic modeling facilitated the determination of key rate constants for both radical and non-radical pathways of hypochlorite and the oxidation of RhB by free radicals. Using COPASI[®] software, which was fed with a kinetic mechanism involving 144 chemical reactions, the free radical kinetic model was tested under various conditions, including temperatures ranging from 25 to 55 °C and initial hypochlorite concentrations from 300 to 1000 μM , at a controlled pH of 11. RhB was chosen as the pollutant model for several reasons: (i) it is a common dye pollutant whose degradation has been widely studied in the literature [46–48], (ii) the reaction rate constants of RhB with $\bullet\text{OH}$ and O_3 are available, reducing the number of unknown parameters in the reaction kinetics model, and (iii) its reaction with chlorine is negligible in basic medium where ClO^- predominates, allowing for a purely free radical reaction mechanism.

2. Experimental and Modeling Package

2.1. Reagents and Setup Specifications

Rhodamine B (RhB; $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$; MW: 479.01 g/mol) was sourced from Sigma-Aldrich. NaOCl solution with approximately 16% accessible chlorine was supplied by Henkel-Algeria. Tert-butanol, benzoic acid, NaOH, and H_2SO_4 were purchased from Sigma-Aldrich and were of the highest purity grade available. All reagent solutions were prepared in distilled water.

Reference [49] contains comprehensive details on the experimental setup, including specifications and descriptions. A 250 mL Pyrex glass reactor with a water jacket was part of the arrangement, and it was housed within a Suntest CPS+ simulator from Atlas. This simulator ran at 500 W of radiation intensity using a Xe arc lamp whose emission range was limited to 280–800 nm. About 0.5% of the photons released by the lamp were in the wavelength range of less than 300 nm, and about 7% were in the range of 300 to 400 nm. The emission spectrum from 400 to 800 nm was similar to that of sunlight. The solution's surface and the light source were maintained at a constant distance. A thermocouple submerged in the reaction mixture was used to measure the temperature during the experiments, which were carried out between 25 and 55 °C. Water from a controlling bath (RC6 Lauda) was circulated through the reactor jacket to regulate the temperature. Using a Jenway 3505 pH meter, the pH of the solution was monitored during the process. A magnetic stirrer set at 300 rpm was used to constantly mix the 200 mL of irradiation RhB solution. Samples were taken periodically to measure the dye absorbance at $\lambda_{\text{max}} = 551$ nm using a UV-Visible spectrophotometer (Jasco V-730). Each experiment was conducted in triplicate, and the mean values, along with error bars, were reported in the figures.

2.2. Kinetic Model, Simulator, and Computational Approach

Table 1 summarizes the 144 chemical reactions used to study the degradation kinetics of RhB. This scheme includes the initial constituents (HOCl/ClO^- , RhB, H_2O , O_2 , H^+ and OH^-), various reactive radicals (Cl^\bullet , ClO^\bullet , $\bullet\text{OH}$, ClOH^\bullet , Cl_2^\bullet , HO_2^\bullet , O_2^\bullet , O_3^\bullet), several non-radical intermediates/products (O_3 , ClO_2^- , ClO_3^- , H_2O_2 , HO_2^- , and Cl_2O_2), and the reactions of free radicals and oxidants with RhB and scavengers such as tert-butyl alcohol (TBA) or benzoic acid (BA). The chemical reactions and their rate constants were sourced from various specialized references (as noted in Table 1), except for the rate constants for Reactions R1–R3, R125 and R127–R133, which were determined in this study.

The kinetic modeling of RhB degradation, based on the reactions outlined in Table 1, was carried out using the open-source COPASI[®] kinetic simulation software. This robust tool enables the determination of concentration-time profiles for all species involved in the reaction scheme. It simultaneously optimizes multiple unknown reaction rate constants to achieve the best fit for the degradation curve of the micropollutant [45,50]. In this study, the Nelder-Mead Simplex deterministic method, provided by the software, was selected for optimizing the unknown reaction rate constants (R1–R3, R125 and R127–R133).

The software's input parameters comprise the starting concentrations of the following species: ClO^- , RhB, O_2 , H_2O , OH^- , H^+ , and scavengers (TBA or BA), as well as the reaction scheme from Table 1 and their corresponding rate constants. Following that, the simulator generates concentration profiles for every species over the course of the oxidation period. The experimental degradation profile of RhB over time was fed into the software in order to derive the unknown rate constants, which included those for ClO^- photolysis (Reactions R1–R3) and the reactions of RhB with other reactive species (Reactions R125 and R127–R133). This profile was adjusted by optimizing the unknown rate constants as parameters.

2.3. Reactive Species Contribution

The contribution of each reactive species (RS: $\bullet\text{OH}$, O^\bullet , $\text{O}(\text{P})^\bullet$, Cl^\bullet , ClO^\bullet , Cl_2^\bullet , O_3 , etc.) to the overall degradation rate of the micropollutant was quantified by calculating their selectivity. This is given by:

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

Here, $(-r_{RhB})$ is the rate at which RhB disappears, and $(r_{RC-prod})$ is the rate at which the organic product forms due to the direct reaction of each specific reactive species (RC) with RhB. Both rates were quantified (from the optimized profiles) during the initial progress of the reaction. The selectivity approach enables an assessment of the impact of each reactive species on the degradation process, providing a clear understanding of their relative contributions during the early stages of the reaction.

3. Results and Discussion

3.1. Validated RhB Degradation Kinetics Using Scavenger Tests

Figure 1a–c compare the experimental and simulated (using the model from Table 1) photodegradation profiles of RhB ($C_0 = 10 \mu\text{M}$) at pH 11 in the presence of ClO^- ($1000 \mu\text{M}$) and either tert-butyl alcohol (TBA: 100 mM) or benzoic acid (BA: 10 mM), which act as specific radical scavengers. As shown in Figure 1a, the degradation of RhB rapidly diminished (exponentially) over time in the UV/ ClO^- system. In contrast, no change in dye concentration was observed when subjected to either chlorination ($1000 \mu\text{M}$) or solar lighting separately. This demonstrates that the combined action of chlorine and solar illumination in the Sun Test model results in a fully synergistic treatment. The free radical-oxidation mechanism is the primary pathway responsible for the observed synergism in RhB degradation during the UV/ ClO^- photo-assisted treatment at pH 11. This conclusion was supported by the addition of TBA and BA, which significantly slowed down RhB decomposition, as illustrated in Figure 1b,c.

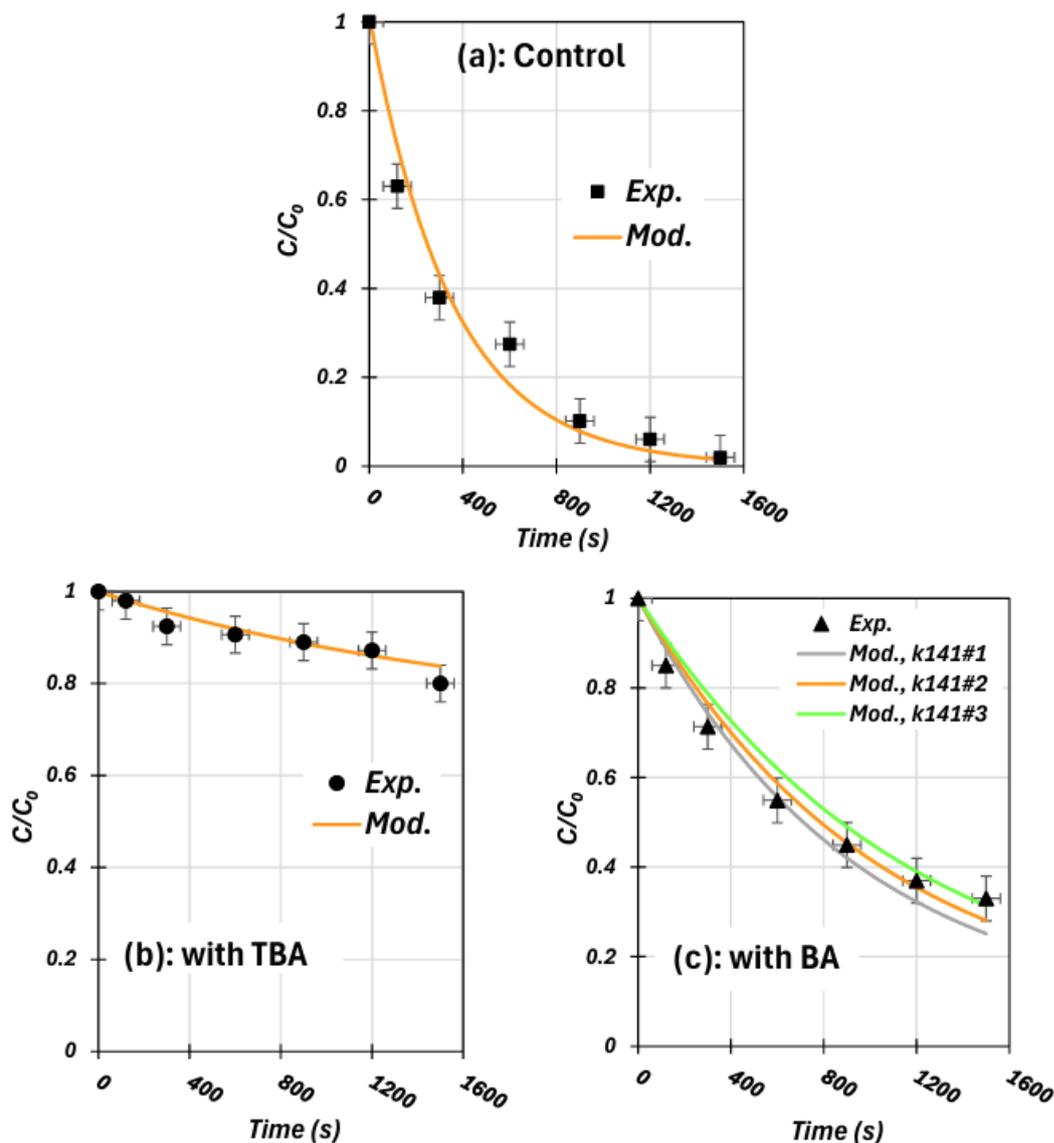


Figure 1. Experimental and predicted evolution of RhB concentration vs. time during solar hypochlorite photolysis in the absence (a) and presence of scavengers, (b) TBA, (c) BA (conditions: pH 11, $C_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\text{ClO}^-]_0 = 1000 \mu\text{M}$, temp. $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{TBA}]_0 = 100 \text{ mM}$, $[\text{BA}]_0 = 10 \text{ mM}$). For (c): $k_{141\#1} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{141\#2} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $k_{141\#1} = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Moreover, it is evident from Figure 1a–c that the kinetic model accurately matches the experimental degradation profiles, both in the absence and presence of TBA or BA. Notably, the reaction rate constant for BA with the ClO^\bullet at a basic medium (k_{141} in Table 1) is reported to be less than $3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [42,51] (this reaction rate constant is much lower (7.26×10^3 [52] and $3.13 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [53]) at an acidic pH). Therefore, the fitting process in Figure 1c was conducted using three different values for k_{141} : 1×10^5 , 2×10^5 , and $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Although all three values provided a good fit between the experimental and predicted profiles, the best among them was observed with k_{141} set at $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figure 1c).

The observed RhB degradation rate constant from the experimental profiles in the control run is $k_{\text{obs}} = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.9785$). However, it decreased to $k_{\text{BA}} = 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.9816$) in the presence of BA and $k_{\text{TBA}} = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.9305$) in the presence of

TBA. The predicted values from the modeling profiles closely matched the experimental ones, with $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for the control run ($R^2 = 1$), $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.9997$) with BA, and $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.9933$) with TBA. The predicted profiles in Figure 1a–c were obtained using optimized specific rate constants for several reactions listed in Table 1, a topic that will be discussed in the subsequent section. However, before delving into that, it is important to estimate the overall contribution of some reactive species in the dye degradation based on the experimental tendency of BA and TBA.

BA (i.e., benzoate form at basic pH) commonly quenches $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$ and Cl^\bullet in a UV/chlorine photoinduced system, with rate constants $k_{\text{BA}\cdot\text{OH}} = 5.27 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{BA}\cdot\text{O}^{\bullet-}} = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, and $k_{\text{BA}\cdot\text{Cl}^\bullet} = 1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [5]. However, its reactions with ClO^\bullet and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ are relatively insignificant, with rate constants $k_{\text{BA}\cdot\text{ClO}^\bullet} < 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [42] and $k_{\text{BA}\cdot\text{Cl}_2^{\bullet-}} = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively [5]. Thus, the contribution of $(\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet)$ can be estimated based on the retarding impact of BA by using the ratio $(k_{\text{obs}} - k_{\text{BA}})/k_{\text{obs}}$, which is calculated as $(0.003 - 0.0008)/0.003 = 0.73$. Therefore, the contribution of $(\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet)$ is approximately 73%.

Similarly, TBA quenches $\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$, Cl^\bullet , and ClO^\bullet , with rate constants $k_{\text{TBA}\cdot\text{OH}} = 3.80 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{TBA}\cdot\text{O}^{\bullet-}} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{TBA}\cdot\text{Cl}^\bullet} = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, and $k_{\text{TBA}\cdot\text{ClO}^\bullet} = 1.30 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [39,54]. However, TBA reacts insignificantly with $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ and ozone, with rate constants $k_{\text{TBA}\cdot\text{Cl}_2^{\bullet-}} = 700 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [39,54] and $k_{\text{TBA}\cdot\text{O}_3} = 0.03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [41]. The contribution of $(\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet + \text{ClO}^\bullet)$ can be estimated using the ratio $(k_{\text{obs}} - k_{\text{TBA}})/k_{\text{obs}}$, which is calculated as $(0.003 - 0.0001)/0.003 = 0.966$ (96.6%). Thus, the contribution of ClO^\bullet can be estimated as $96.6\% - 73\% = 23.6\%$. The specific contributions of other radicals and oxidants are difficult to estimate experimentally due to the lack of specific quenchers, but these contributions will be predicted based on the best fitting provided by the model.

3.2. Determination of Unknown Rate Constants

The created free-radicals model correctly predicted RhB degradation profile under a variety of circumstances, as was covered in the previous section (Figure 1). The software's Nelder-Mead optimization technique was used to identify the unknown rate constants by finding the best match to the experimental data (Figure 1a). At pH 11 and around 25 °C, the starting hypochlorite concentration of 1000 μM yields the following rate constants for the photolysis of ClO^- through various pathways: $k_{\text{R1}} = 2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for R1: $\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet$, $k_{\text{R2}} = 1.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for R2: $\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{Cl}^-$ and $k_{\text{R3}} = 0 \text{ s}^{-1}$ for R3: $\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{Cl}^-$. These results indicate that the radical pathway (R1) of ClO^- photolysis under solar light irradiation is more favorable than the non-radical pathways (R2 and R3), though this is specific to the current simulation conditions (1000 μM chlorine, pH 11 and 25 °C). This is because the activation pathway of chlorine can be influenced by various operating conditions, such as medium temperature, pH level, chlorine dose, and the presence of a catalyst. As a result, the following sections investigate these activation possibilities under different chlorine concentrations and solution temperatures to evaluate their significance within the overall mechanism, specifically the abatement of hypochlorite and the contributions of ROS (Reactive Oxygen Species) and RCS. It should be indicated that these rate constants (k_{R1} , k_{R2} , and k_{R3}) align well with the quantum yields determined by Buxton and Subhani [55] at 313 nm: Φ (R1) = 0.127, Φ (R2) = 0.075 and Φ (R3) = 0.02. At 356 nm, the quantum yield for R3 is effectively zero [55]. It is important to note that the photolysis of H_2O_2 , HO_2^- , and O_3 are not included in the reaction scheme because they are produced in lower concentrations and their molar absorptivity is negligible between 300 and 400 nm [5]. Additionally, at pH 11, ClO^- is the sole chlorine species in the solution, so photolytic reactions of hypochlorous acid are not significant. At 254 nm irradiation light (pH 9), Djaballah et al. [45] reported a rate constant of $\sim 9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for R2. The discrepancy between our value and Djaballah et al.'s was attributed to the higher energy ($E = hc/\lambda$) of the 254 nm irradiation light compared to our solar system, which includes only about 0.5% UV light < 300 nm and 7% between 300 and 400 nm (with lower intensity). Additionally, the Φ_{254} (R2) = 0.278 [15] is much higher than the Φ_{365} (R2) = 0.08 [15]. The

single rate constants for the photolysis of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and H_2O_2 at 254 nm irradiation was found to be $1.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [56] and $1.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [57]. As a result, our fitted values (both R1 and R2) for hypochlorite photolysis are higher than those for H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. This makes sense, because the molar absorption coefficient of ClO^- is higher than that of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (at 254 nm, $\epsilon_{\text{ClO}^-} = 66.0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [58] compared to $19.0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for H_2O_2 and $47.50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [43]).

The rate constants for the reactions of RhB with $\bullet\text{OH}$ and O_3 have been experimentally determined to be $k_{\text{R124}} = 2.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [33] and $k_{\text{R126}} = 2450 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [38], respectively. In contrast, the rate constants for the reactions of RhB with $\text{O}^{\bullet-}$, Cl^{\bullet} , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ and ClO^{\bullet} were predicted to be $k_{\text{R125}} = 4.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{R127}} = 1.45 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{R129}} = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{R128}} = 8.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Table 1). Additionally, lower rate constants were predicted for the reactions of RhB with $\text{HOCl}^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$, and $\text{O}({}^3\text{P})$, with $k_{\text{R130}} = 4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{R131}} = 7.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{R132}} = 3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $k_{\text{R133}} = 0.40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively (Table 1). These predicted values align with those reported for various organic pollutants, including dyes. The reactivity of $\text{O}({}^3\text{P})$ with chlorazol black was found to be negligible [45], while the reactions of $\text{HOCl}^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , and $\text{O}_2^{\bullet-}$ with dyes are often negligible as well [30,45,59]. Measurements show that Cl^{\bullet} is highly reactive towards organic aromatic solutes, such as toluene ($k = 1.80 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), chlorobenzene ($k = 1.80 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and benzoic acid ($k = 1.80 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Furthermore, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ reacts with acid orange 7 azo at $k = 3.65 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [56]; however, other values such as $k = 2.50 \times 10^8$, 2.80×10^8 and $3.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were reported for phenol, p-hydroxybenzoic acid, and p-chlorobenzoic acid, respectively [15].

It is important to note that in the subsequent sections when the effects of solution temperature and initial concentrations of chlorine and RhB are examined, only the rate constants k_{R1} and k_{R2} (corresponding to the radical and non-radical photolysis pathways of ClO^-) will be optimized based on the experimental profiles. The rate constants for RhB's reactions with radicals (Reactions R125 and R127–R133 in Table 1) will remain unchanged.

3.3. Concentration Profiles of ClO^- , Reactive Species and Degradation Products

3.3.1. Control Conditions (without Scavengers)

Figure 2 presents the simulated concentration profiles of the various reactants, reactive species, and reaction products in the RhB-hypochlorite photoactivated (solar) system, using the same fitting conditions as in Figure 1a. As depicted in Figure 2a–d, the depletion of ClO^- and RhB leads to the substantial formation of Cl_2OH^- (Figure 2a), a transient increase in reactive oxygen and chlorine species (ROS/RCS) (Figure 2b,c), and a high level of RhB degradation by-products (Figure 2d). The concentration of Cl_2OH^- increases over time, becoming the predominant hypochlorite photolysis by-product, while HOCl is initially produced at a lower yield, reaching a steady concentration of $1.89 \times 10^{-5} \text{ M}$ before being quickly consumed. After 100 s, Cl_2OH^- ions attain a concentration of $5.97 \times 10^{-5} \text{ M}$, compared to $1.58 \times 10^{-5} \text{ M}$ for HOCl (Figure 2a). In contrast, other species such as ClO_2^- , ClO_3^- , H_2O_2 , HCl , Cl^- , and Cl_2O_2 are produced in negligible concentrations (Figure 2a).

Figure 2c,d illustrate the presence of reactive oxygen species (ROS) and reactive chlorine species (RCS) in the system. The ROS include O_3 , $\bullet\text{OH}$, $\text{O}^{\bullet-}$, and $\text{O}({}^3\text{P})$, while the RCS are ClO^{\bullet} , Cl^{\bullet} , and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Other ROS and RCS, such as $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , Cl_2 , ClO_2^{\bullet} , and $\text{HOCl}^{\bullet-}$, were generated in negligible amounts. As shown in Figure 2c,d, the steady-state concentrations of $\bullet\text{OH}$, $\text{O}^{\bullet-}$, and Cl^{\bullet} reached 7.54×10^{-14} , 1.22×10^{-14} , and $1.38 \times 10^{-14} \text{ M}$, respectively, with ratios $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}/[\text{O}^{\bullet-}]_{\text{ss}} = 6.18$ and $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}/[\text{Cl}^{\bullet}]_{\text{ss}} = 5.45$. $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ and $\text{O}({}^3\text{P})$ achieved lower steady-state concentrations of 3.69×10^{-16} and $1.73 \times 10^{-15} \text{ M}$, respectively. In contrast, ClO^{\bullet} and O_3 were produced in significantly higher concentrations, with $[\text{ClO}^{\bullet}]_{\text{ss}} = 9.95 \times 10^{-9} \text{ M}$ and $[\text{O}_3]_{\text{ss}} = 4.96 \times 10^{-9} \text{ M}$, resulting in $[\text{ClO}^{\bullet}]_{\text{ss}}/[\text{Cl}^{\bullet}]_{\text{ss}}$ and $[\text{O}_3]_{\text{ss}}/[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ ratios of 7.19×10^5 and 6.59×10^4 , respectively. The high concentration of ClO^{\bullet} can be attributed to the rapid reaction of initially formed radicals ($\bullet\text{OH}$ and Cl^{\bullet}) with hypochlorite, which is in excess at the early stages of the reaction, as described by Reactions R30 and R44 in Table 1. The significant for-

mation of O_3 is due to the high yield of $O(^3P)$ from reaction R2 ($ClO^- \rightarrow O(^3P) + Cl^-$, $k_{R2} = 1.88 \times 10^{-5} s^{-1}$) and the subsequent fast reaction of $O(^3P)$ with dissolved O_2 to produce O_3 (R5, $k_{R5} = 4 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$). Notably, O_3 concentration continues to rise over time, reaching $1.31 \times 10^{-8} M$ at $t = 800 s$, owing to the ongoing release of $O(^3P)$ via reaction R2, as hypochlorite levels remain high even at $t = 800 s$ (Figure 2a). It is essential to mention that the high levels of O_3 and ClO^\bullet do not necessarily indicate their dominant role in RhB degradation, as the degradation rate is determined by the concentrations of reactive species (RS) and RhB, as well as their reaction rate constants, $r_i = k_{RS-RhB}[RS][RhB]$, which will be discussed later.

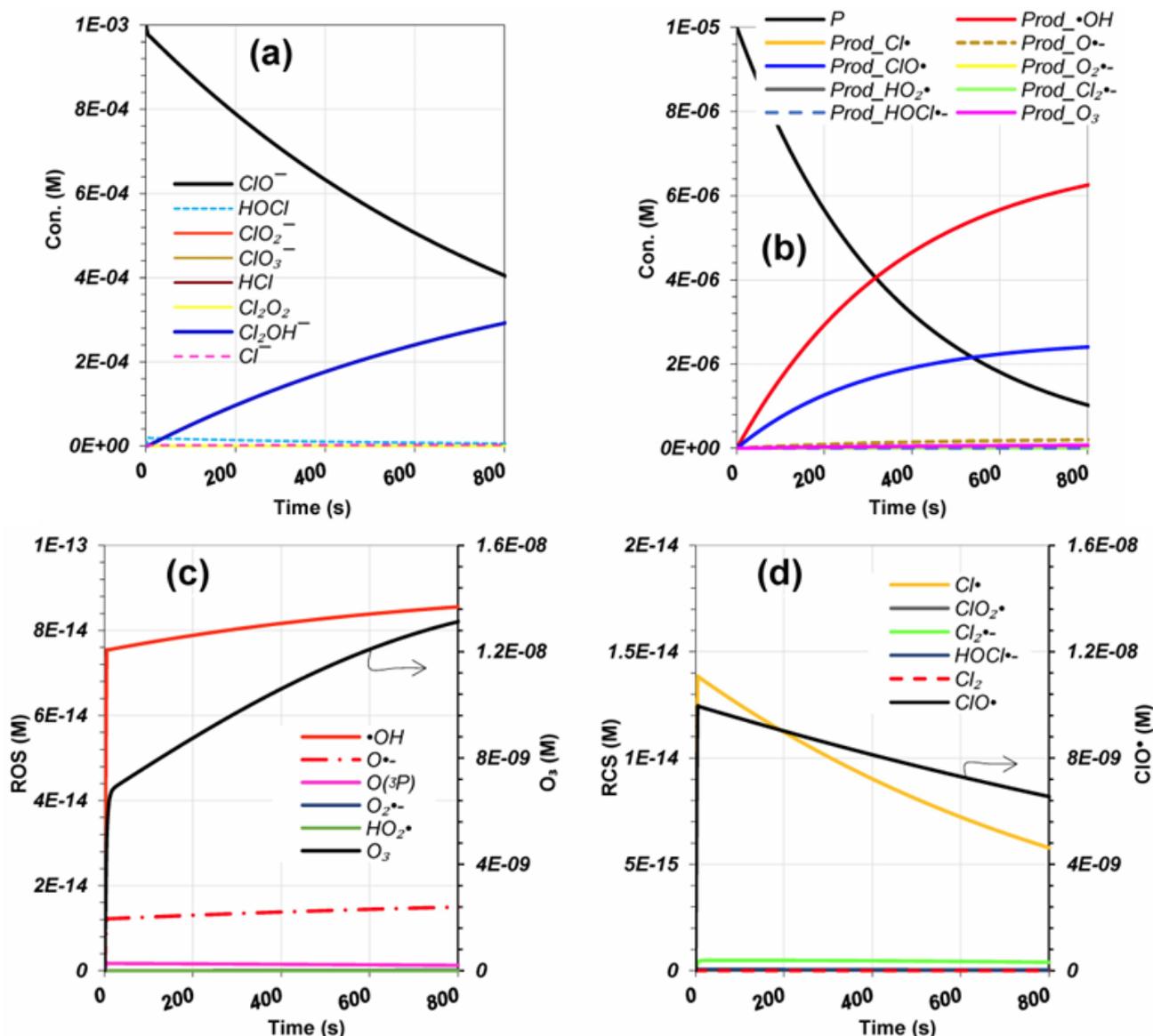


Figure 2. Concentration evolution of the different species during the solar hypochlorite photolysis of Rhodamine B, under the same conditions as Figure 1a. (a) Hypochlorite and its molecular chlorine species, (b) Rhodamine B (i.e., P) and its degradation by-products, (c) reactive oxygen species (ROS), and (d) reactive chlorine species (RCS).

From Figure 2b, it can be observed that the concentration profiles of $^\bullet OH$ -prod and ClO^\bullet -prod increased over time as primary RhB by-products, with a slight presence of O^\bullet -prod also noted. No other RC-RhB by-products were formed. The initial stage of these

profiles is of particular interest, as by-products become competitors for radical consumption after prolonged irradiation (the reaction model based on Table 1 did not account for this scenario). At the early stages of the reaction (before attaining $t_{1/2}$ [50]-), the reactions between the target dye (RhB) and radicals predominate (by-product levels remain low), thus enabling the assessment of each radical's contribution to RhB degradation using Equation (1). This equation yielded contributions of 67%, 2.1%, and 29.6% for $\bullet\text{OH}$, $\text{O}^{\bullet-}$, and ClO^{\bullet} , respectively, in the overall degradation rate of RhB in the chlorine-photoassisted process. The contributions of all other reactive species (including O_3 , Cl^{\bullet} , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}(^3\text{P})$, and $\text{ClOH}^{\bullet-}$) under the given simulation conditions are negligible, although their contributions may change with operational conditions, such as the initial dosage of hypochlorite, as will be discussed in the subsequent sections.

In Section 3.1, the final two paragraphs discuss probing tests with TBA and BA, which indicate an estimated contribution of 23.6% for ClO^{\bullet} and 73% for the combined effects of ($\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^{\bullet}$). Although these values align with the predictions made in this section (67% for $\bullet\text{OH}$, 2.1% for $\text{O}^{\bullet-}$, and 29.6% for ClO^{\bullet}), the numerical simulations provide a more precise determination of the specific contributions of each radical species, highlighting no contribution from Cl^{\bullet} and a dominant role for $\bullet\text{OH}$ over $\text{O}^{\bullet-}$. Despite the photolysis being conducted at pH 11, where the pK_a of $\bullet\text{OH}$ is 11.8, the hydroxyl radical speciation still favors the $\bullet\text{OH}$ form, with an 86.3% dominance over the 13.6% presence of $\text{O}^{\bullet-}$.

Regardless, as previously mentioned, the RhB degradation rate is determined by the concentrations of reactive species (RS) and RhB, as well as their reaction rate constants, $r_i = k_{\text{RS-RhB}}[\text{RS}][\text{RhB}]$. Therefore, even though O_3 and ClO^{\bullet} have higher concentrations in the solution, their contributions are lower than that of $\bullet\text{OH}$, primarily due to the significantly higher rate constant between RhB and $\bullet\text{OH}$ ($2.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) compared to those of RhB with O_3 ($2450 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and ClO^{\bullet} ($8.70 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A similar interpretation applies to the null contributions of Cl^{\bullet} , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $\text{HOCl}^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$, and $\text{O}(^3\text{P})$, considering both the lower concentrations of these radicals (Figure 2b,c) and their much lower rate constants with RhB (R127, R129-R132 of Table 1) compared to those related to $\bullet\text{OH}$.

3.3.2. $\text{UV}_{\text{solar}}/\text{ClO}^-/\text{TBA}$ and $\text{UV}_{\text{solar}}/\text{ClO}^-/\text{BA}$ Systems

Figures 3 and 4 illustrate the simulated concentration profiles of various reactants, reactive species, and reaction products in the RhB-hypochlorite photoactivated system when TBA and BA are present, respectively (under the same conditions as in Figure 1b,c). The addition of TBA and BA resulted in a significant decrease in the steady-state concentration of $\bullet\text{OH}$ to $5.65 \times 10^{-15} \text{ M}$ and $2.89 \times 10^{-14} \text{ M}$, representing reductions of 92.5% and 61.6%, respectively. The corresponding quenching effects on the key species in the reaction system are depicted in Figure 5. The quenching data provided in Figure 5 reveal substantial insights into the effects of TBA and BA on various reactive species within the RhB-hypochlorite photolysis system. The significant quenching percentages illustrate the direct or indirect interactions of these scavengers on different species. For the hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$), TBA exhibited a quenching effect of 92.50%, highlighting its high reactivity with hydroxyl radicals and effectiveness as a scavenger. In comparison, BA also significantly quenched $\bullet\text{OH}$, but to a lesser extent at 61.59%, indicating that while effective ($k_{\text{R143}} = 5.27 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), it is not as potent as TBA ($k_{\text{R137}} = 3.80 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). This is due to the fact that we used a higher initial concentration of TBA (100 mM) compared to BA (1 mM) for solubility reasons.

The superoxide radical anion ($\text{O}^{\bullet-}$) showed a similar trend, with TBA quenching 81.75% of $\text{O}^{\bullet-}$, thus demonstrating TBA's substantial impact. BA, on the other hand, reduced $\text{O}^{\bullet-}$ concentration by 48.41%, which is still significant but comparatively lower than the effect of TBA. For ozone (O_3), TBA caused a 12.28% reduction, suggesting that TBA slightly affects ozone formation ($k_{\text{R141}} = 0.003 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Conversely, BA exhibited null quenching due to the negligible reaction between O_3 and BA. Interestingly, both TBA and BA had no effect on ground-state atomic oxygen ($\text{O}(^3\text{P})$), with 0% quenching for both. This

implies that neither TBA nor BA interacts significantly with $O(^3P)$ and that this species did not play a major role in the reactive system under study.

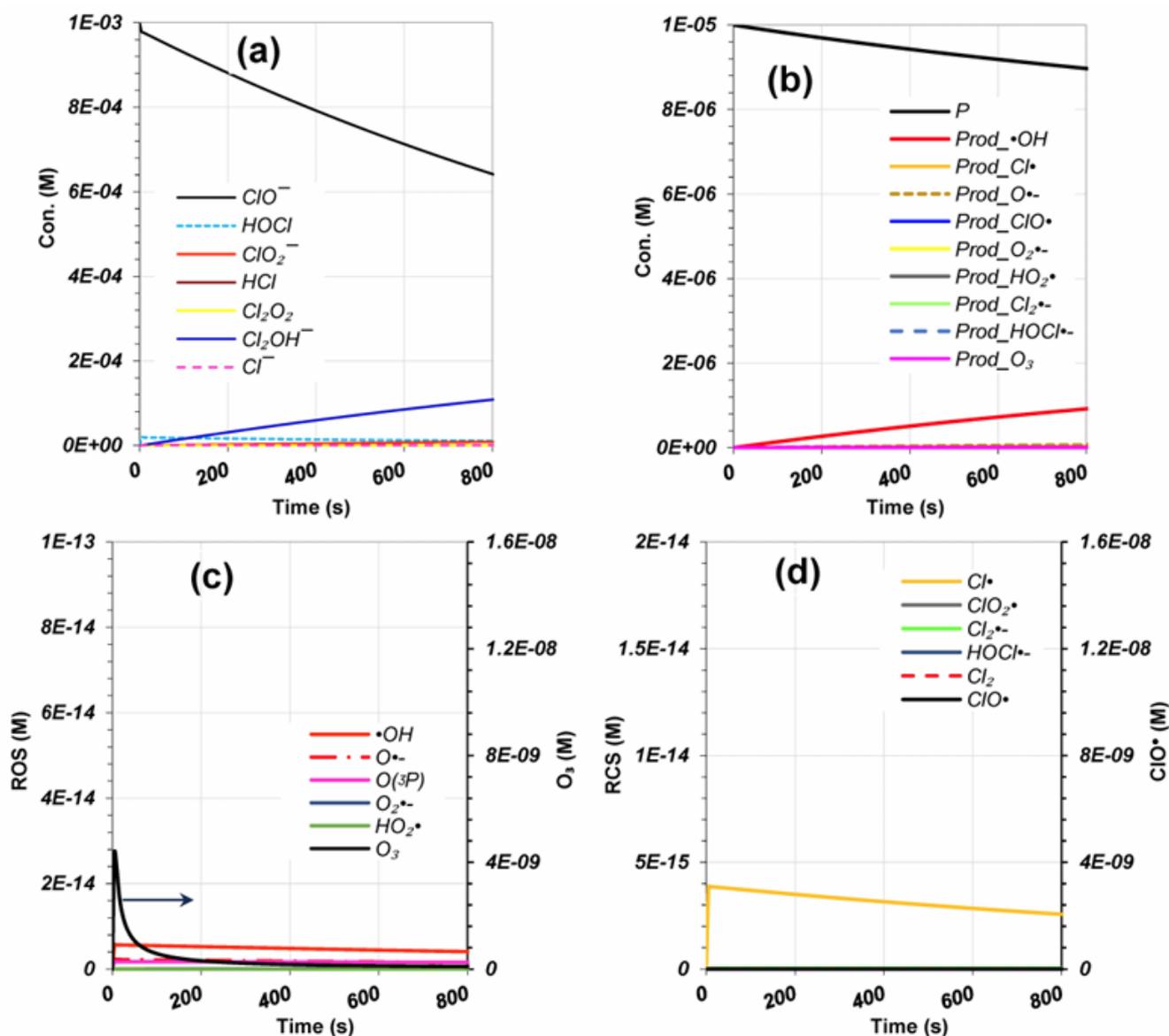


Figure 3. Concentration evolution of the different species during the solar hypochlorite photolysis of Rhodamine B in the presence of TBA, under the same conditions as Figure 1b. (a) Hypochlorite and its molecular chlorine species, (b) Rhodamine B (i.e., P) and its degradation by-products, (c) reactive oxygen species (ROS), and (d) reactive chlorine species (RCS).

Chlorine radical ($Cl\bullet$) quenching was substantial with both TBA and BA. TBA reduced $Cl\bullet$ concentration by 72.09%, while BA achieved a slightly lower quenching effect of 63.57%, indicating strong but differential interactions with $Cl\bullet$. For the chlorine oxide radical ($ClO\bullet$), TBA was extremely effective, achieving 100% quenching, thus completely scavenging this species due to the effective quenching of $Cl\bullet$ and $\bullet OH$, which are precursors of $ClO\bullet$ (R33 and R44 of Table 1). BA also had a strong effect, with an 86.76% quenching rate, though it was slightly less effective than TBA. The quenching of the chlorine dioxide radical anion ($Cl_2^{\bullet-}$) was also high, with TBA achieving 91.46% and BA 85.99%, indicating that both agents effectively reduce the concentration of this radical. This is attributed to the efficient

scavenging effect of both TBA and BA on the precursor of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, which is Cl^{\bullet} (R134 and R140 in Table 1).

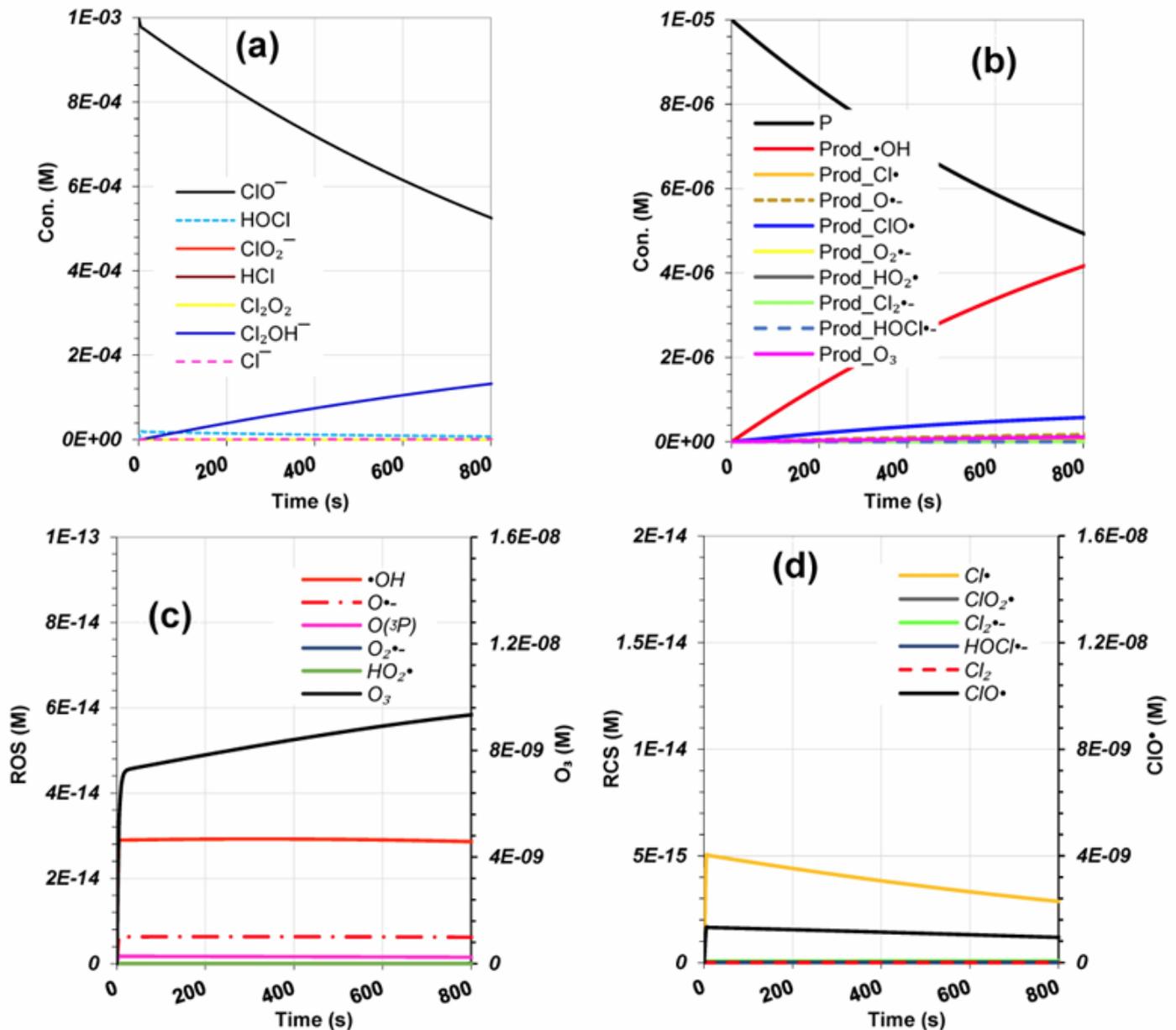


Figure 4. Concentration evolution of the different species during the solar hypochlorite photolysis of Rhodamine B in the presence of BA, under the same conditions as Figure 1c. (a) Hypochlorite and its molecular chlorine species, (b) Rhodamine B (i.e., P) and its degradation by-products, (c) reactive oxygen species (ROS), and (d) reactive chlorine species (RCS).

The hypochlorite ion (ClO^-) experienced a moderate quenching effect from TBA at 42.11%, while BA's effect was lower at 23.89%, suggesting a less pronounced but still significant interaction. This is related to the direct impact of TBA and BA on quenching reacting radicals with ClO^- , as exemplified in reactions R134 and R140 in Table 1. Finally, for the dichlorine monoxide anion (Cl_2OH^-), TBA caused a 68.53% reduction, while BA resulted in a 60.21% reduction, highlighting their substantial but differential impacts on this species.

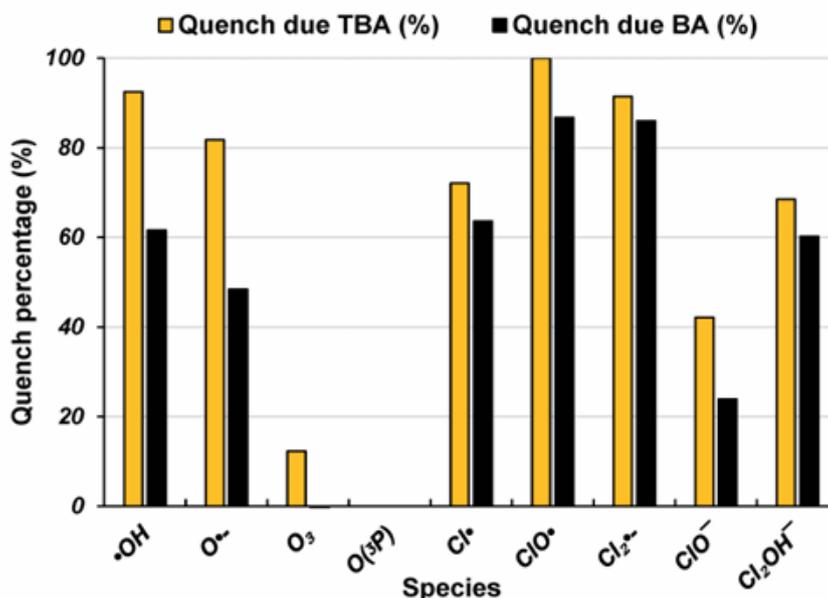


Figure 5. Quenching of key species in the reaction system due to the involvement of TBA and BA. For radicals, the quench is reflected in the steady-state concentration. For ClO^- , the quench is seen in the disappearance rate. For Cl_2OH^- , the quench is in the formation rate. All quenching effects were calculated against the control run condition (without TBA and BA).

3.4. Analysis of Initial Hypochlorite Dosage

3.4.1. RhB and Hypochlorite Decay

In Figure 6a, the simulated RhB concentration profiles are compared with the experimental profiles at three initial hypochlorite concentrations (300, 500, and 1000 μM) under the conditions of pH 11 and a temperature of 25 °C. The comparison reveals that both the experimental and simulated results agree in showing that the degradation rate of RhB increases with higher initial chlorine concentrations. There is a strong concordance between the experimental data and the modeling profiles. This trend of increased degradation with higher chlorine concentrations has also been observed in various experimental studies for different contaminants [60–62]. The RhB degradation rate constants (pseudo-first-order) increased to 2×10^{-4} , 10^{-3} and $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 300, 500 and 1000 μM $[\text{ClO}^-]_0$, respectively. Correspondingly, the initial rates of degradation of RhB were increased to 4.07×10^{-9} , 8.85×10^{-9} , and $2.07 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$.

In Figure 6b, the kinetics of hypochlorite depletion and Cl_2OH^- formation (the main product) are illustrated under the optimal fitting conditions from Figure 6a. Both rates increase with higher hypochlorite dosages, elucidating the behavior of RhB degradation observed in Figure 6a. A greater hypochlorite depletion leads to a higher yield of radical generation and an increased rate of Cl_2OH^- release, as demonstrated. According to Figure 6b, hypochlorite depletes at increasing initial rates of 8.84×10^{-8} , 3.22×10^{-7} , and $1.15 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$, while Cl_2OH^- forms at rates of 1.92×10^{-8} , 1.19×10^{-7} , and $4.97 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ as the initial hypochlorite dosage rises from 300 μM to 500 μM and 1000 μM , respectively. Consequently, the yield of Cl_2OH^- formation from hypochlorite depletion increases to 21.7%, 37%, and 43.2% for $[\text{ClO}^-]_0$ values of 300, 500, and 1000 μM , respectively.

In Figure 6c, the overall hypochlorite depletion rate constant (derived from the profiles in Figure 6b) and the specific ClO^- photolysis rate constants (k_{R1} and k_{R2} , predicted based on the best fit in Figure 6a) are plotted against initial hypochlorite concentration $[\text{ClO}^-]_0$. The k_{R1} increases linearly, from $9.05 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ at 300 μM hypochlorite to $2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at 1000 μM hypochlorite. In contrast, k_{R2} shows less variation, being $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ at 300 μM , $5.54 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ at 500 μM , and $1.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ at 1000 μM . Additionally, Figure 6c demonstrates that the overall first-order rate constant (k_{overall}) for chlorine depletion is

greater than the sum of the specific rate constants, $k_{R1} + k_{R2}$. The ratio $(k_{R1} + k_{R2})/k_{Overall}$ is 0.195, 0.277, and 0.286, respectively, at the concentrations indicated, indicating that the combined contribution of Reactions R1 and R2 in hypochlorite depletion does not exceed 30%. This finding suggests that hypochlorite consumption also occurs via other pathways besides Reactions R1 and R2. Indeed, radicals such as $O^{\bullet-}$, Cl^{\bullet} , O_3 , and $\bullet OH$, generated from Reactions R1, R2, and R115, can break down hypochlorite at higher rate constants according to Reactions R30, R44, R71, and R114 of Table 1.

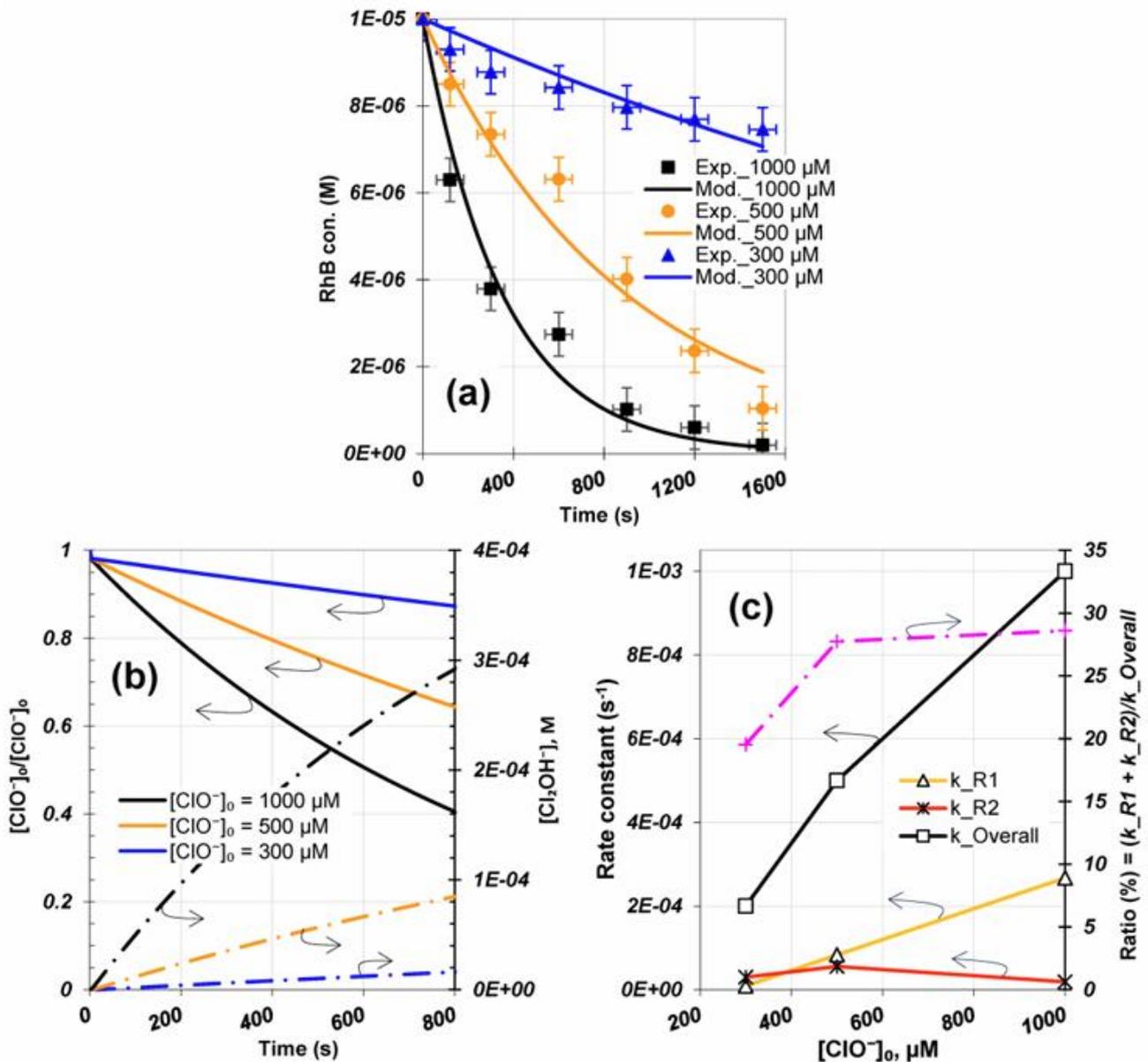


Figure 6. Impact of initial hypochlorite concentration (300, 500, and 1000 μM) on experimental and numerical RhB degradation profiles (a), ClO^- depletion, and subsequent Cl_2OH^- formation rate (b). (c) Rate constant analysis for specific photolysis reactions and overall hypochlorite abatement, all vs. initial hypochlorite concentration.

3.4.2. ROS and RCS Evolutions

Figure 7 illustrates the simulated profiles of the main ROS and RCS under the conditions set in Figure 6a. As the hypochlorite concentration increases, the concentration of RCS (Cl^{\bullet} , ClO^{\bullet} , and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) and ROS ($\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$) also increases. The steady-state concentration

of $\bullet\text{OH}$ rises from 4.3×10^{-5} M at 300 μM to 2.76×10^{-14} M at 500 μM , and further to 7.54×10^{-14} M at 1000 μM . Similarly, $\text{O}^{\bullet-}$ shows an increase, albeit at a lower yield, with concentrations of 5.68×10^{-6} M at 300 μM , 3.9×10^{-15} M at 500 μM , and 1.22×10^{-14} M at 1000 μM . Conversely, the concentration of O_3 peaks at 500 μM with $[\text{O}_3]_{\text{ss}} = 1.56 \times 10^{-8}$ M, a trend corresponding to the optimal behavior of its precursor $\text{O}^{(3)\text{P}}$ and the decline in the photolytic rate constant of reaction R_2 ($k_{\text{R}2}$) beyond 500 μM , as shown in Figure 6c. For the same range of hypochlorite concentrations, Cl^\bullet radicals reach steady-state values of 3.23×10^{-16} M, 2.9×10^{-15} M, and 1.38×10^{-14} M. ClO^\bullet radicals, however, achieve higher steady-state concentrations compared to $\bullet\text{OH}$ and Cl^\bullet , with values of 8.67×10^{-10} M, 3.8×10^{-9} M, and 9.95×10^{-9} M for 300, 500, and 1000 μM of $[\text{ClO}^-]_0$, respectively. Similarly, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ radicals follow the same trend, although they are the least formed RCS.

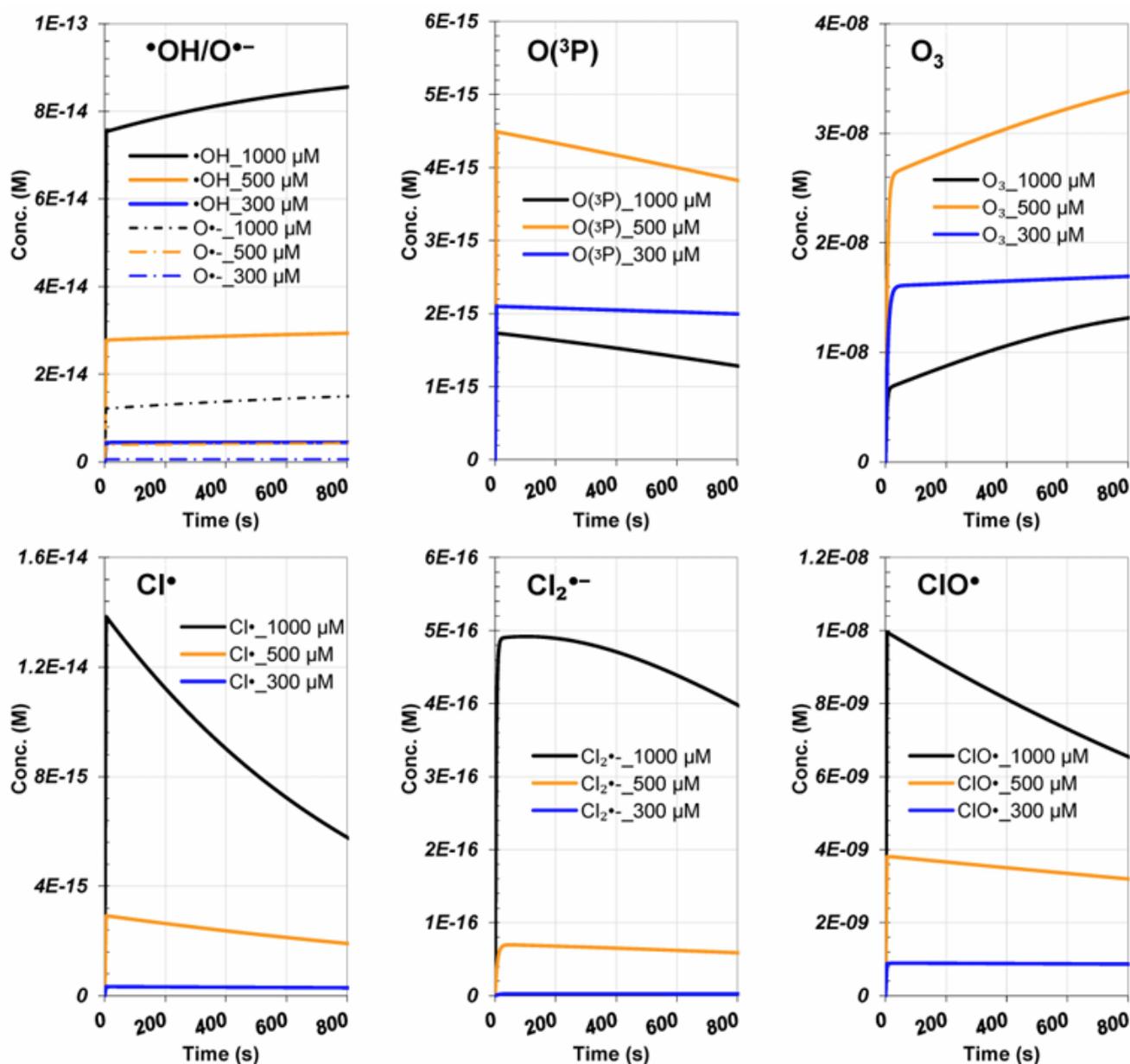


Figure 7. Impact of initial hypochlorite concentration (300, 500, and 1000 μM) on reactive species (ROS and RCS) profiles, under the best fitting conditions of Figure 6a.

Overall, except for O_3 , the yield of reactive species increased with rising hypochlorite concentration. This explains the intensified effect of higher hypochlorite concentrations on the degradation rate of RhB, as observed in Figure 6a. These findings suggest that optimizing hypochlorite dosage is essential to maximize the degradation efficiency of RhB, considering both the generation of reactive species and their interaction dynamics.

3.4.3. Products and Reactive Species Contribution

Figure 8 presents the simulated profiles of the main considered degradation products of RhB, namely $\text{Prod_}\bullet\text{OH}$, $\text{Prod_}O^{\bullet-}$, $\text{Prod_}O_3$, $\text{Prod_}Cl^{\bullet}$, $\text{Prod_}ClO^{\bullet}$, and $\text{Prod_}Cl_2^{\bullet-}$, under the conditions described in Figure 6a. $\text{Prod_}\bullet\text{OH}$ and $\text{Prod_}ClO^{\bullet}$ are the primary products, with their concentrations increasing over time and with higher hypochlorite dosages. $\text{Prod_}O^{\bullet-}$ and $\text{Prod_}O_3$ are formed to a lesser extent, while $\text{Prod_}Cl^{\bullet}$ and $\text{Prod_}Cl_2^{\bullet-}$ are not detected. These findings indicate that $\bullet\text{OH}$ and ClO^{\bullet} radicals predominantly attack RhB. The contribution of each radical to the overall RhB degradation rate is calculated using the selectivity equation (Equation (1)). The terms of Equation (1) are calculated, and the results for three initial hypochlorite concentrations (300, 500, and 1000 μM) are shown in Table 2. According to the results, $\bullet\text{OH}$ is the dominant contributor to RhB degradation, accounting for 67% at 1000 μM , 62.78% at 500 μM , and 48.43% at 300 μM . ClO^{\bullet} is the second most significant contributor, with around 29.5% at both 1000 and 500 μM and 33.93% at 300 μM . The contribution of $\bullet\text{OH}$ decreases with lower hypochlorite dosages, while ClO^{\bullet} shows the opposite trend. The third contributing species, although less significant than the previous two, is O_3 , contributing 16.21% at 300 μM and 5.61% at 500 μM , but its contribution is negligible (0.6%) at 1000 μM . Therefore, the ozonation pathway increases with decreasing hypochlorite dosage, whereas the free radical attack (involving $\bullet\text{OH}$ and ClO^{\bullet}) becomes more significant at higher ClO^- concentrations. It is important to note that the evolution of product concentrations depends on two kinetic parameters: the rate constants and the reactive species concentration, as previously discussed. The interaction (multiplication) between these parameters determines the overall contribution of each reactive species in the dye degradation process.

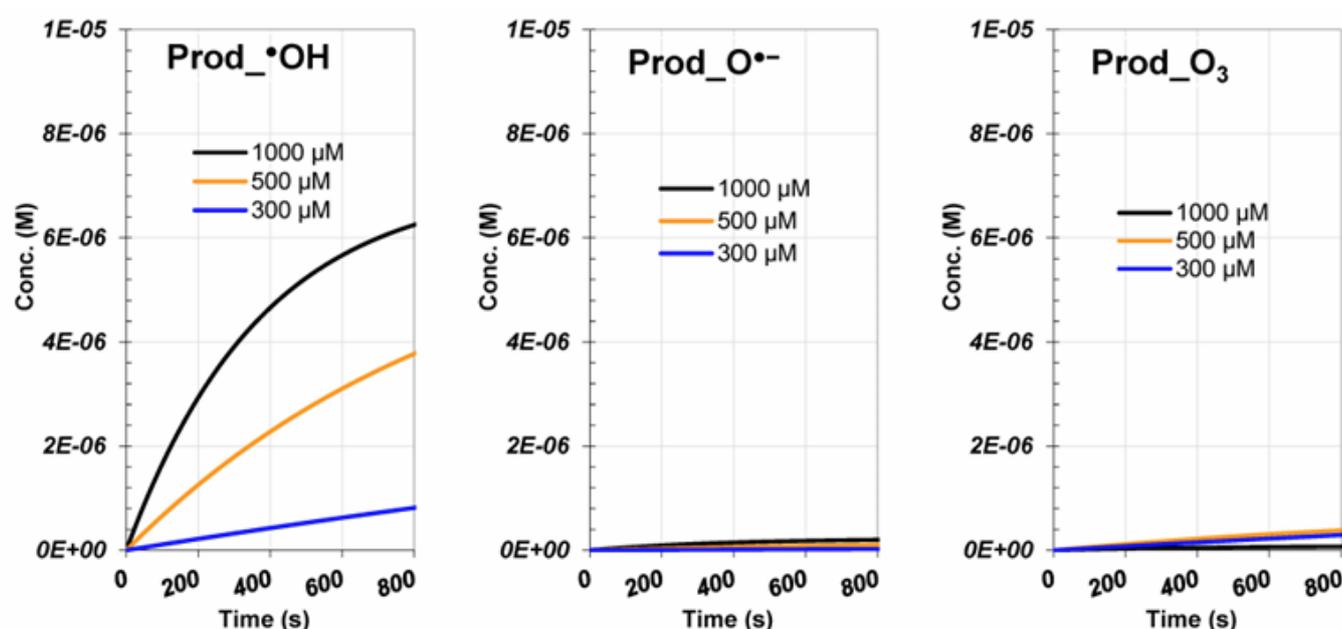


Figure 8. Cont.

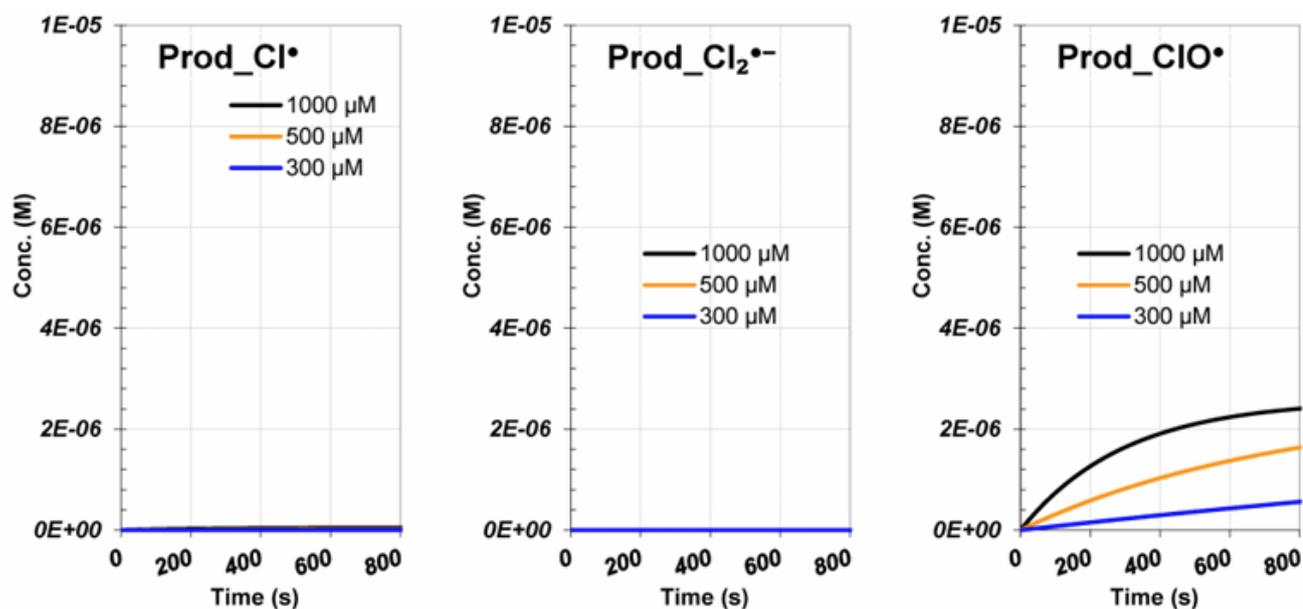


Figure 8. Impact of initial hypochlorite concentration (300, 500, and 1000 μM) on the main products resulting from the reaction of reactive species (ROS/RCS) with RhB, under the best fitting conditions of Figure 6a. The maximum y-axis value is fixed for all sub-figures at 1×10^{-5} M, which is the initial concentration of RhB (i.e., 10 μM).

Table 2. Computed RhB degradation rates, product formation rates, and the subsequent contribution of each reactive species to the overall degradation rate of RhB for various initial hypochlorite concentrations. The contribution is calculated using the selectivity equation (Equation (1)).

Species	Rate (M/s)	Contribution (%)
$[\text{ClO}^-]_0 = 1000 \mu\text{M}$		
RhB	2.89×10^{-6}	
Prod_Cl•	1.93×10^{-8}	0.67
Prod_•OH	1.94×10^{-6}	67.01
Prod_O•-	6.05×10^{-8}	2.09
Prod_ClO•	8.58×10^{-7}	29.63
Prod_O ₃	1.75×10^{-8}	0.60
$[\text{ClO}^-]_0 = 500 \mu\text{M}$		
RhB	1.25×10^{-6}	
Prod_Cl•	4.61×10^{-9}	0.37
Prod_•OH	7.84×10^{-7}	62.78
Prod_O•-	2.12×10^{-8}	1.70
Prod_ClO•	3.69×10^{-7}	29.54
Prod_O ₃	7.00×10^{-8}	5.61
$[\text{ClO}^-]_0 = 300 \mu\text{M}$		
RhB	2.70×10^{-7}	
Prod_Cl•	5.60×10^{-10}	0.21
Prod_•OH	1.31×10^{-7}	48.43
Prod_O•-	3.32×10^{-9}	1.23
Prod_ClO•	9.16×10^{-8}	33.93
Prod_O ₃	4.38×10^{-8}	16.21

3.5. Analysis of Solution Temperature Impact

In Figure 9a, the simulated RhB concentration profiles are compared with experimental profiles at four different temperatures (25, 35, 45, and 55 °C) under conditions of pH 11 and using 1000 μM of hypochlorite. The comparison shows that both experimental and simulated results agree, indicating that the RhB degradation rate increases with temperature. There is a strong concordance between the experimental data and the modeling profiles. The pseudo-first-order RhB degradation rate constants increased to 2×10^{-3} and $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 45 and 55 °C, compared to $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 25 °C. Correspondingly, the initial degradation rates increased to 4.58×10^{-6} and $5.87 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ at 45 and 55 °C, compared to $22.89 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ at 25 °C.

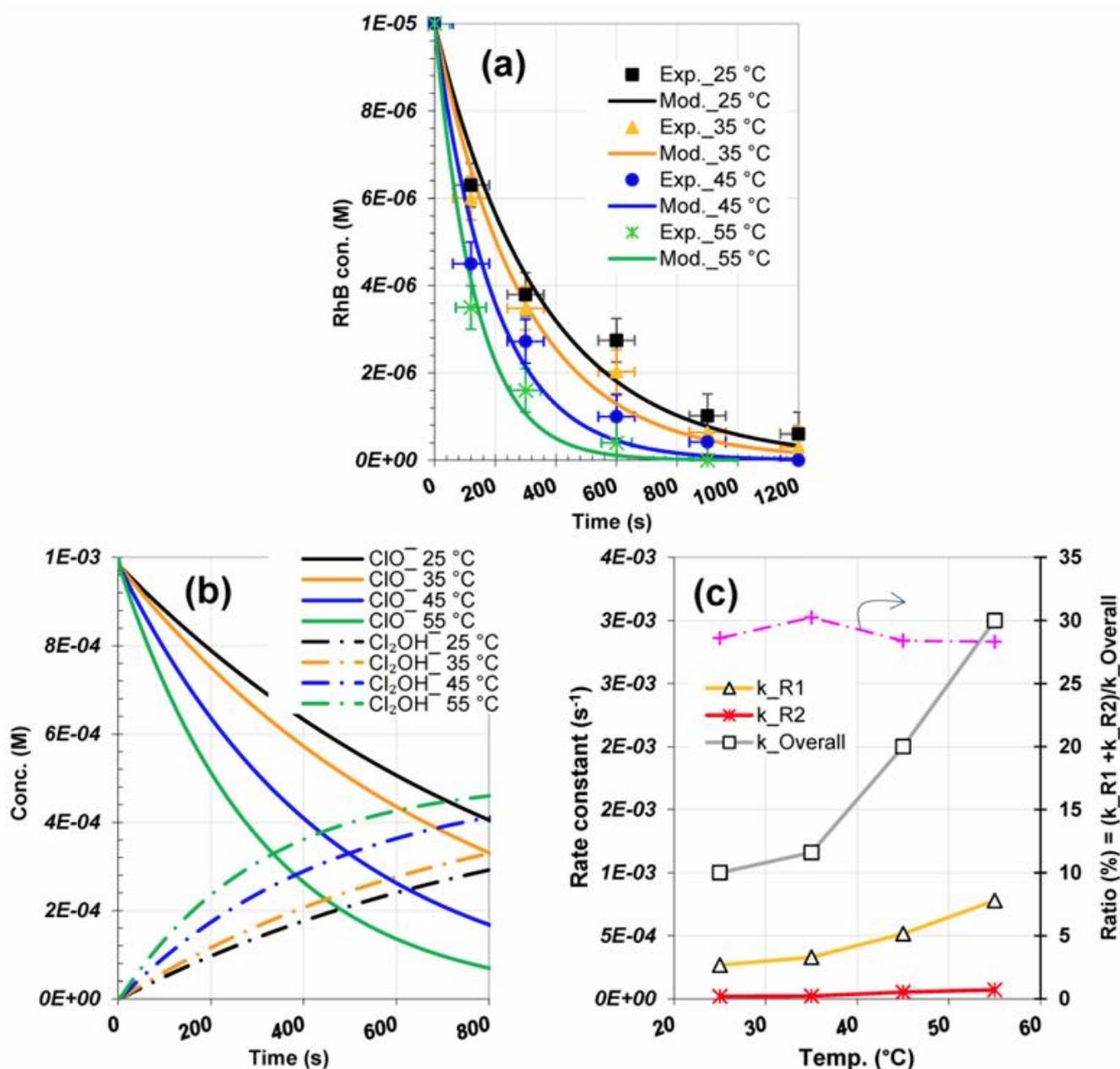


Figure 9. Impact of liquid temperature (25–55 °C) on experimental and numerical RhB degradation profiles (a), ClO^- depletion, and subsequent Cl_2OH^- formation rate (b). (c) Rate constant analysis for specific photolysis reactions and overall hypochlorite abatement, all vs. liquid temperature.

In Figure 9b, the effect of liquid temperature on the kinetics of hypochlorite depletion and Cl_2OH^- formation (the main product) is illustrated under the best-fitting conditions from Figure 6a. Both rates increase with higher temperature, elucidating the behavior of RhB degradation observed in Figure 9a. Greater hypochlorite depletion in heated solutions leads to a higher yield of radical generation and an increased rate of Cl_2OH^- release, as demonstrated. According to Figure 9b, hypochlorite depletes at increasing initial rates of 1.36×10^{-6} , 2.0×10^{-6} , and 2.77×10^{-6} , while Cl_2OH^- forms at rates of 6.02×10^{-7} , 9.29×10^{-7} , and $1.31 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ as the temperature increases to 35, 45, and 55 °C, respectively. Consequently, the yield of Cl_2OH^- formation from hypochlorite depletion increases from 43.2% at 25 °C to 44.3%, 46.0%, and 47.1% at 35, 45, and 55 °C, respectively.

In Figure 9c, the impact of liquid temperature on the overall hypochlorite depletion rate constant (derived from the profiles in Figure 9b) and the specific ClO^- photolysis rate constants (k_{R1} and k_{R2} , estimated based on the best fit in Figure 9a) is shown. Both k_{R1} and k_{R2} increase with liquid temperature, with k_{R1} exhibiting a more substantial rise compared to k_{R2} (more than 10-fold). Additionally, the overall first-order rate constant (k_{overall}) for hypochlorite depletion is greater than the sum of the specific rate constants, $k_{R1} + k_{R2}$. The ratio $(k_{R1} + k_{R2})/k_{\text{overall}}$ remains around 0.28–0.30 (Figure 9c) across the investigated temperature range, indicating that the combined contribution of Reactions R1 and R2 to hypochlorite depletion does not exceed 30%, similar to the findings for varying initial hypochlorite dosages. Consequently, hypochlorite dissociation also occurs through other pathways besides Reactions R1 and R2, as previously discussed. Indeed, radicals such as $\text{O}^{\bullet-}$, Cl^{\bullet} , O_3 , and $\bullet\text{OH}$, generated from Reactions R1, R5, and R115, can degrade hypochlorite at higher rate constants according to Reactions R302, R44, R71, and R14 in Table 1. The efficiency of these reactions becomes significantly more pronounced at elevated temperatures, particularly at 55 °C. This is evident as the k_{overall} for hypochlorite depletion peaks against the sum of k_{R1} and k_{R2} at this temperature (Figure 9c).

Figure 10 depicts the simulated profiles of the main ROS and RCS under the conditions outlined in Figure 9a. An increase in liquid temperature had a favorable effect on both ROS and RCS, with their concentrations rising with temperature. For instance, the steady-state concentration of $\bullet\text{OH}$ increased from $7.54 \times 10^{-14} \text{ M}$ at 25 °C to $9.28 \times 10^{-14} \text{ M}$ at 35 °C, $1.47 \times 10^{-13} \text{ M}$ at 45 °C, and $2.22 \times 10^{-13} \text{ M}$ at 55 °C. Similarly, ClO^{\bullet} rose from $99.95 \times 10^{-9} \text{ M}$ at 25 °C to $1.1 \times 10^{-8} \text{ M}$ at 35 °C, $1.38 \times 10^{-8} \text{ M}$ at 45 °C, and $1.7 \times 10^{-8} \text{ M}$ at 55 °C. Cl^{\bullet} increased from $1.38 \times 10^{-14} \text{ M}$ at 25 °C to $1.7 \times 10^{-14} \text{ M}$ at 35 °C, $2.7 \times 10^{-14} \text{ M}$ at 45 °C, and $4.06 \times 10^{-14} \text{ M}$ at 55 °C. Overall, the yield of reactive species increased with rising liquid temperature. This accounts for the intensified effect of solution heating on the degradation rate of RhB observed in Figure 9a. These findings indicate that controlling liquid temperature is crucial for maximizing the degradation efficiency of RhB, as it influences the generation of reactive species.

Figure 11 displays the simulated profiles of the primary RhB degradation products, specifically $\text{Prod}_\bullet\text{OH}$, $\text{Prod}_\text{O}^{\bullet-}$, Prod_O_3 , $\text{Prod}_\text{Cl}^{\bullet}$, $\text{Prod}_\text{ClO}^{\bullet}$, and $\text{Prod}_\text{Cl}_2^{\bullet-}$, under the conditions outlined in Figure 9a. $\text{Prod}_\bullet\text{OH}$ and $\text{Prod}_\text{ClO}^{\bullet}$ emerge as the main products, with their concentrations increasing over time and with temperature. All other products are formed at negligible concentrations. The contribution of each radical to the overall RhB degradation rate is determined using the selectivity equation (Equation (1)). The terms of Equation (1) are calculated, and the results for various liquid temperatures are presented in Table 3. According to these results, $\bullet\text{OH}$ is the dominant contributor to RhB degradation, accounting for 67% at 25 °C, 69% at 35 °C, 73.7% at 45 °C, and 77.5% at 55 °C. ClO^{\bullet} is the second most significant contributor, with its contribution decreasing as the temperature rises: 29.63% at 25 °C, 27.4% at 35 °C, 22.5% at 45 °C, and 17.5% at 55 °C.

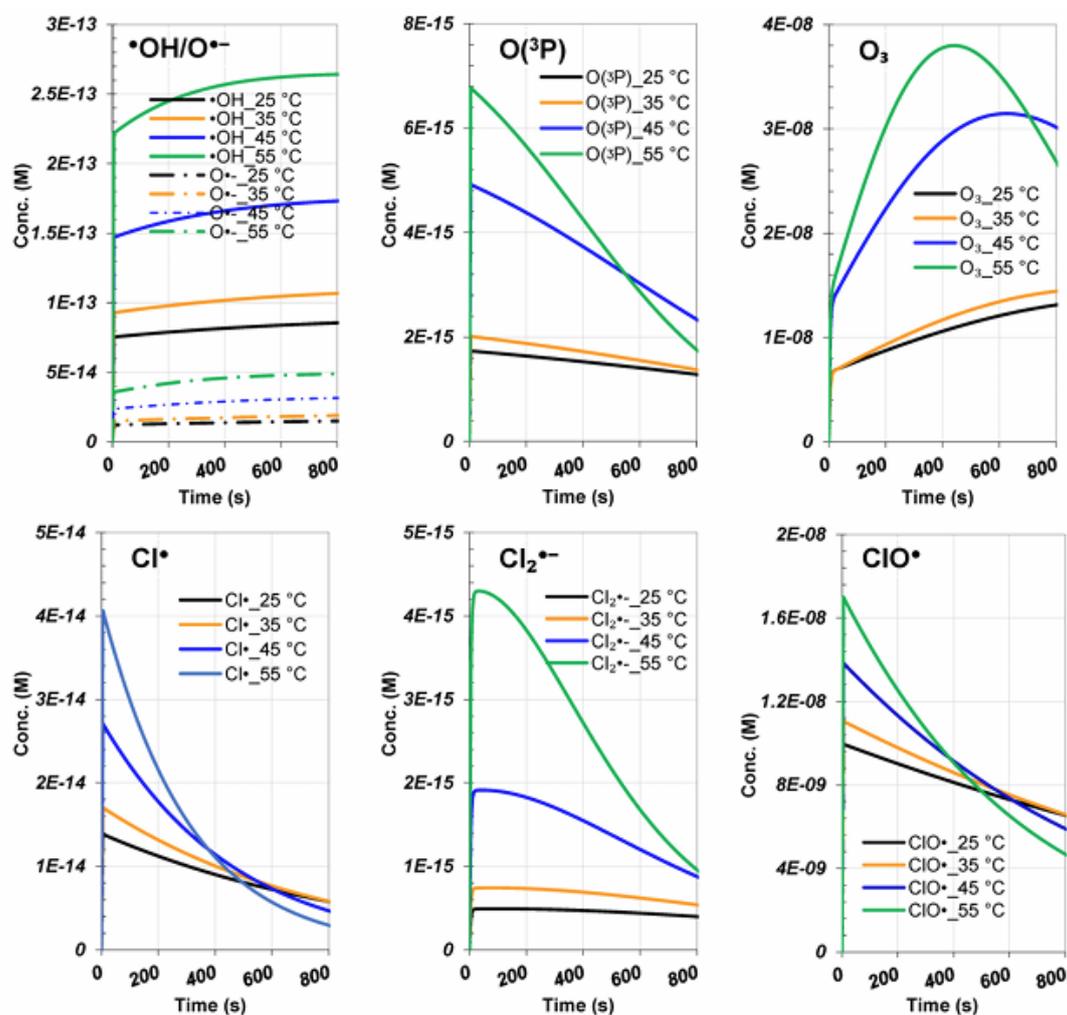


Figure 10. Impact of liquid temperature (25–55 °C) on reactive species (ROS and RCS) profiles, under the best fitting conditions of Figure 9a.

Table 3. Computed RhB degradation rates, product formation rates, and the subsequent contribution of each reactive species to the overall degradation rate of RhB for various liquid temperatures. The contribution is calculated using the selectivity equation (Equation (1)).

Species	Rate (M/s)		Contribution (%)
	Temp. 25 °C		
RhB	2.89×10^{-6}		
Prod_Cl•	1.93×10^{-8}		0.67
Prod_•OH	1.94×10^{-6}		67.01
Prod_O•-	6.05×10^{-8}		2.09
Prod_ClO•	8.58×10^{-7}		29.63
Prod_O₃	1.75×10^{-8}		0.60
	Temp. 35 °C		
RhB	3.35×10^{-6}		
Prod_Cl•	2.27×10^{-8}		0.68
Prod_•OH	2.32×10^{-6}		69.25
Prod_O•-	7.25×10^{-8}		2.16
Prod_ClO•	9.18×10^{-7}		27.39
Prod_O₃	1.72×10^{-8}		0.51

Table 3. Cont.

Species	Rate (M/s)	Contribution (%)
Temp. 45 °C		
RhB	4.58×10^{-6}	
Prod_Cl*	3.18×10^{-8}	0.69
Prod_•OH	3.38×10^{-6}	73.77
Prod_O* ⁻	1.06×10^{-7}	2.31
Prod_ClO*	1.03×10^{-6}	22.50
Prod_O ₃	3.33×10^{-8}	0.73
Temp. 55 °C		
RhB	5.87×10^{-6}	
Prod_Cl*	4.07×10^{-8}	0.69
Prod_•OH	4.55×10^{-6}	77.54
Prod_O* ⁻	1.43×10^{-7}	2.44
Prod_ClO*	1.03×10^{-6}	17.53
Prod_O ₃	3.50×10^{-8}	0.60

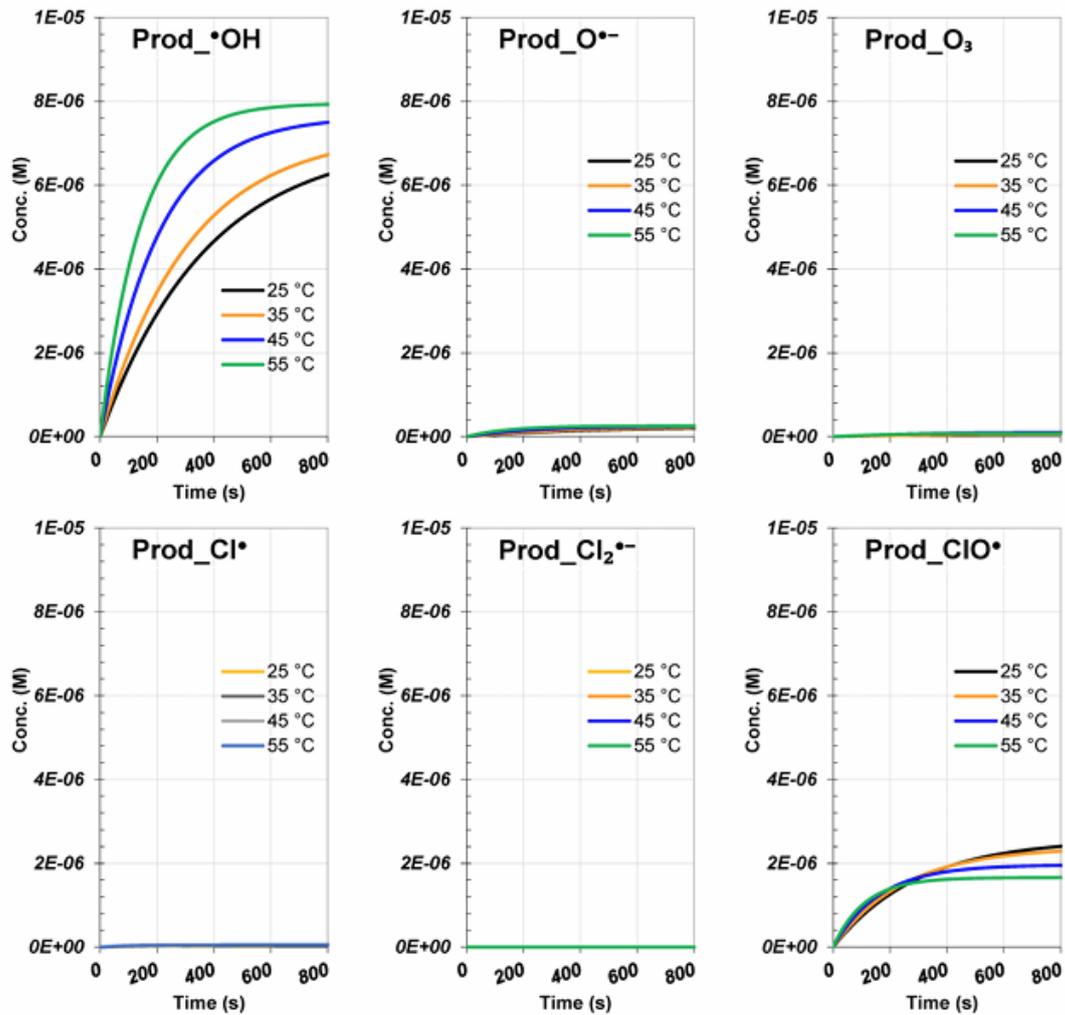


Figure 11. Impact of liquid temperature (25–55 °C) on the main products resulting from the reaction of reactive species (ROS/RCS) with RhB, under the best fitting conditions of Figure 9a. The maximum y-axis value is fixed for all sub-figures at 1×10^{-5} M, which is the initial concentration of RhB (i.e., 10 μ M).

4. Conclusions

Important new information about the functions of various reactive species (RCS and ROS) in the degradation process has been revealed by modeling the oxidation kinetics of RhB in the UV_{Solar}/hypochlorite treatment. Using this method made it possible to determine important rate constants for the oxidation of RhB by free radicals and both radical and non-radical hypochlorite routes. Free radical concentrations and degradation kinetics are influenced by several operational parameters, including temperature and ClO⁻ initial dose, which may be quantitatively understood by kinetic modeling. It was discovered that RhB could be effectively degraded by solar-activated hypochlorite. The kinetics of this degradation were precisely modeled using a free radical kinetic model with COPASI[®] software, under a range of conditions that included temperatures between 25 and 55 °C and initial hypochlorite concentrations between 300 and 1000 μM. To ensure ClO⁻ was the only form of chlorine present in the solution, all experiments were conducted at pH 11.

The validated kinetic model enabled the establishment of ROS and RCS profiles, highlighting their dependence on temperature and hypochlorite concentration. The simulated product profiles further identified the contributions of different reactive species to RhB degradation, with •OH emerging as the primary ROS and ClO• as the main RCS. •OH displayed a dominant contribution over ClO•, while ozone's contribution was negligible but could reach up to 6% at lower hypochlorite dosages. Higher radical concentrations were achieved by increasing the solution temperature and initial hypochlorite dosage, resulting in more efficient hypochlorite decomposition and RhB degradation.

The photolysis rate constants for ClO⁻ via various pathways were predicted as follows: $k_{R1} = 2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for R1: $\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet$, $k_{R2} = 1.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for R2: $\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{Cl}^-$ and $k_{R3} = 0 \text{ s}^{-1}$ for R3: $\text{ClO}^- \xrightarrow{h\nu} \text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{Cl}^-$. The rate constants for RhB reactions with O^{•-}, Cl•, Cl₂•⁻ and ClO• were predicted to be $k_{R125} = 4.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{R127} = 1.45 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{129} = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{128} = 8.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. Lower rate constants were predicted for RhB reactions with HOCl•⁻, HO₂•, O₂•⁻, and O(³P), with $k_{R130} = 4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{R131} = 7.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{R132} = 3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $k_{R133} = 0.40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

In summary, even though the model was only tested using the RhB decay profile, it shows impressive accuracy in a variety of demanding scenarios. First of all, every anticipated rate constant, including those for RhB interactions with free radicals and ClO⁻ photolysis, agrees with data from previously published studies on related pollutants. Second, the RhB degradation is well matched by these expected rate constants, under various hypochlorite dosages and temperatures. Finally, it correctly depicts the suppression of RhB degradation in the presence of TBA and BA scavengers. This extensive validation confirms the resilience of the model.

Author Contributions: H.A., software and validation; S.M., conceptualization, methodology, data analysis, writing—review and editing, and project supervision; A.D., writing—review and editing; H.B.: experimentation and data collection; 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: The original contributions presented in the study are included in the article, further inquiries can be directed to the corresponding authors.

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](#)]

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: Cham, Switzerland, 2021; pp. 147–187, ISBN 978-3-030-54723-3.
5. Bulman, D.M.; Mezyk, S.P.; Remucal, C.K. The Impact of pH and Irradiation Wavelength on the Production of Reactive Oxidants during Chlorine Photolysis. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 4450–4459. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Neta, P.; Huie, R.E.; Ross, A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 1027–1284. [[CrossRef](#)]
7. Stefan, M.I. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment—Fundamentals and Applications*; IWA Publishing: London, UK, 2017; Volume 16, ISBN 9781780407180.
8. Dehane, A.; Merouani, S. Dyes Sonolysis: An Industrial View of Process Intensification Using Carbon Tetrachloride. In *Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater. Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry*; Muthu, S.S., Khadir, A., Eds.; Springer Nature: Singapore, 2022; pp. 115–145, ISBN 978-981-19-0882-8.
9. Merouani, S.; Dehane, A.; Hamdaoui, O.; Yasui, K.; Ashokkumar, M. Review on the impacts of external pressure on sonochemistry. *Ultrason. Sonochem.* **2024**, *106*, 106893. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Dehane, A.; Merouani, S. Chapter 13—Ultrasonic destruction of CCl₄: A microscopic-scale analysis. In *Development in Wastewater Treatment Research and Processes*; Shah, M.P., Rodriguez-Couto, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2024; pp. 219–236, ISBN 978-0-323-95656-7.
11. 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](#)] [[PubMed](#)]
12. Sadik, W.A. Effect of inorganic oxidants in photodecolourization of an azo dye. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, *191*, 132–137. [[CrossRef](#)]
13. Antonopoulou, M.; Evgenidou, E.; Lambropoulou, D.; Konstantinou, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Res.* **2014**, *53*, 215–234. [[CrossRef](#)]
14. Sun, P.; Lee, W.N.; Zhang, R.; Huang, C.H. Degradation of DEET and caffeine under UV/Chlorine and simulated sunlight/Chlorine conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 13265–13273. [[CrossRef](#)]
15. Laat, J.D.; Stefan, M. UV/chlorine process. In *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*; Stefan, M.I., Ed.; IWA Publishing: London, UK, 2017; pp. 383–428.
16. Belghit, A.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Al-Zahrani, S. The multiple role of inorganic and organic additives in the degradation of reactive green 12 by UV/chlorine advanced oxidation process. *Environ. Technol.* **2022**, *43*, 835–847. [[CrossRef](#)]
17. Yin, R.; Zhong, Z.; Ling, L.; Shang, C. The fate of dichloroacetonitrile in UV/Cl₂ and UV/H₂O₂ processes: Implications on potable water reuse. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2018**, *4*, 1295–1302. [[CrossRef](#)]
18. Khajouei, G.; Finklea, H.O.; Lin, L. UV/chlorine advanced oxidation processes for degradation of contaminants in water and wastewater: A comprehensive review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 107508. [[CrossRef](#)]
19. Yeom, Y.; Han, J.; Zhang, X.; Shang, C.; Zhang, T.; Li, X.; Duan, X.; Dionysiou, D.D. A review on the degradation efficiency, DBP formation, and toxicity variation in the UV/chlorine treatment of micropollutants. *Chem. Eng. J.* **2021**, *424*, 130053. [[CrossRef](#)]
20. Kishimoto, N. State of the art of UV/chlorine advanced oxidation processes: Their mechanism, byproducts formation, process variation, and applications. *J. Water Environ. Technol.* **2019**, *17*, 302–335. [[CrossRef](#)]
21. Yin, R.; Ling, L.; Shang, C. Wavelength-dependent chlorine photolysis and subsequent radical production using UV-LEDs as light sources. *Water Res.* **2018**, *142*, 452–458. [[CrossRef](#)]
22. Cheng, Z.; Ling, L.; Shang, C. Near-Ultraviolet Light-Driven Photocatalytic Chlorine Activation Process with Novel Chlorine Activation Mechanisms. *ACS ES&T Water* **2021**, *1*, 2067–2075. [[CrossRef](#)]
23. Cheng, Z.; Ling, L.; Wu, Z.; Fang, J.; Westerho, P.; Shang, C. Novel Visible Light-Driven Photocatalytic Chlorine Activation Process for Carbamazepine Degradation in Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 11584–11593. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. 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](#)]
25. Chuang, Y.H.; Chen, S.; Chinn, C.J.; Mitch, W.A. Comparing the UV/Monochloramine and UV/Free Chlorine Advanced Oxidation Processes (AOPs) to the UV/Hydrogen Peroxide AOP under Scenarios Relevant to Potable Reuse. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 13859–13868. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Watts, M.J.; Linden, K.G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. *Water Res.* **2007**, *41*, 2871–2878. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Dong, H.; Qiang, Z.; Hu, J.; Qu, J. Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes. *Water Res.* **2017**, *121*, 178–185. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Guo, K.; Wu, Z.; Shang, C.; Yao, B.; Hou, S.; Yang, X.; Song, W.; Fang, J. Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 10431–10439. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

29. Wu, Z.; Guo, K.; Fang, J.; Yang, X.X.; Xiao, H.; Hou, S.; Kong, X.; Shang, C.; Yang, X.X.; Meng, F.; et al. Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process. *Water Res.* **2017**, *126*, 351–360. [CrossRef]
30. 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_1–139623_10. [CrossRef]
31. Kong, X.; Wu, Z.; Ren, Z.; Guo, K.; Hou, S.; Hua, Z.; Li, X.; Fang, J. Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO•)-mediated transformation pathways and toxicity changes. *Water Res.* **2018**, *137*, 242–250. [CrossRef]
32. Wang, W.; Zhang, X.; Wu, Q.; Du, Y.; Hu, H. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: Molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity. *Water Res.* **2017**, *124*, 251–258. [CrossRef]
33. Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/O⁻) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 515–886. [CrossRef]
34. Matthew, B.M.; Anastasio, C. A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Part 2—Chloride solutions and mixed bromide/chloride solutions. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 2439–2451. [CrossRef]
35. Klaning, U.K.; Wolff, T. Laser flash photolysis of HClO, ClO, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl⁻ and Br⁻ atoms. *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* **1985**, *89*, 243–245. [CrossRef]
36. Zhou, S.; Zhang, W.; Sun, J.; Zhu, S.; Li, K.; Meng, X.; Luo, J.; Shi, Z.; Zhou, D.; Crittenden, J.C. Oxidation Mechanisms of the UV/Free Chlorine Process: Kinetic Modeling and Quantitative Structure Activity Relationships. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 4335–4345. [CrossRef] [PubMed]
37. Jayson, G.G.; Parsons, B.J.; Swallow, A.J. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1973**, *69*, 1597–1607. [CrossRef]
38. Celardin, F.; Marcantonatos, M. Kinetics of the Rhodamine B-Ozone Chemiluminescent Reaction in Acetic Acid. *Zeitschrift Phys. Chemie Neue Folge* **1975**, *96*, 109–124. [CrossRef]
39. Meghlaoui, F.Z.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Ashokkumar, M.; Zohra, F.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Meghlaoui, F.Z.; 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•-)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *227*, 115685. [CrossRef]
40. Liang, C.; Su, H.W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5558–5562. [CrossRef]
41. Wu, J.J.; Muruganandham, M.; Chen, S.H. Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 218–225. [CrossRef]
42. Alfassi, Z.B.; Huie, R.E.; Mosseri, S.; Neta, P. Kinetics of one-electron oxidation by the ClO radical. *Int. J. Radiat. Appl. Instrument. Part C Radiat. Phys. Chem.* **1988**, *32*, 85–88. [CrossRef]
43. Fang, J.; Fu, Y.; Shang, C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 1859–1868. [CrossRef]
44. Deng, J.; Wu, G.; Yuan, S.; Zhan, X.; Wang, W.; Hu, Z.H. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *371*, 151–158. [CrossRef]
45. Larbi Djallah, M.; Belghit, A.; Dehane, A.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Ashokkumar, M. Radicals (•OH, Cl•, ClO• and Cl⁻²•-) 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]
46. 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]
47. 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]
48. Chiha, M.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Baup, S.; Gondrexon, N.; Pétrier, C. Ultrasonics Sonochemistry Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 773–782. [CrossRef]
49. Bekkouche, S.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/Persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *345*, 80–91. [CrossRef]
50. Djallah, M.L.; Merouani, S.; Bendjama, H.; Hamdaoui, O. Development of a free radical-based kinetics model for the oxidative degradation of chlorazol black in aqueous solution using periodate photoactivated process. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *408*, 113102. [CrossRef]
51. Wojnárovits, L.; Takács, E. Rate constants for the reactions of chloride monoxide radical (ClO•) and organic molecules of environmental interest. *Water Sci. Technol.* **2023**, *87*, 1925–1944. [CrossRef]
52. Li, M.; Mei, Q.; Wei, B.; An, Z.; Sun, J.; Xie, J.; He, M. Mechanism and kinetics of ClO-mediated degradation of aromatic compounds in aqueous solution: DFT and QSAR studies. *Chem. Eng. J.* **2021**, *412*, 128728. [CrossRef]
53. An, Z.; Li, M.; Huo, Y.; Jiang, J.; Zhou, Y.; Jin, Z.; Xie, J.; Zhan, J.; He, M. The pH-dependent contributions of radical species during the removal of aromatic acids and bases in light/chlorine systems. *Chem. Eng. J.* **2022**, *433*, 133493. [CrossRef]

54. 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*, e2553. [[CrossRef](#)]
55. 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](#)]
56. Yuan, R.; Ramjaun, S.N.; Wang, Z.; Liu, J. Concentration profiles of chlorine radicals and their significances in $\bullet\text{OH}$ -induced dye degradation: Kinetic modeling and reaction pathways. *Chem. Eng. J.* **2012**, *209*, 38–45. [[CrossRef](#)]
57. Yuan, R.; Wang, Z.; Hu, Y.; Wang, B.; Gao, S. Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification. *Chemosphere* **2014**, *109*, 106–112. [[CrossRef](#)]
58. Chia, L.H.; Tang, X.; Weavers, L.K. Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6875–6880. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Chadi, N.E.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Ashokkumar, M. H_2O_2 /periodate (IO_4^-): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2019**, *5*, 1113–1123. [[CrossRef](#)]
60. Watts, M.J.; Rosenfeldt, E.J.; Linden, K.G. Comparative OH radical oxidation using UV- Cl_2 and UV- H_2O_2 processes. *J. Water Supply Res. Technol.-AQUA* **2007**, *56*, 469–477. [[CrossRef](#)]
61. Guo, Z.; Lin, Y.; Xu, B.; Huang, H.; Zhang, T.; Tian, F.; Gao, N. Degradation of chlortoluron during UV irradiation and UV/chlorine processes and formation of disinfection by-products in sequential chlorination. *Chem. Eng. J.* **2015**, *283*, 412–419. [[CrossRef](#)]
62. Wang, W.L.; Wu, Q.Y.; Huang, N.; Wang, T.; Hu, H.Y. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species. *Water Res.* **2016**, *98*, 190–198. [[CrossRef](#)]

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.



Prénom et Nom : Hayet AMICHI

Titre : Simulation dynamique d'un système d'oxydation avancée pour le traitement des eaux

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

RESUME

Les espèces réactives de l'oxygène (ERO) et les espèces réactives du chlore (ERC) ainsi que leur implication dans le processus de dégradation sont explorées dans ce travail par une modélisation cinétique approfondie de la dégradation du colorant utilisé dans l'industrie du textile, pharmaceutique, cosmétique ...etc la Rhodamine B (RhB) activée par le soleil.

La modélisation cinétique a permis de déterminer les constantes de vitesse pour les voies radicalaires et non radicalaires de l'hypochlorite ClO^- et l'oxydation de RhB par des radicaux libres.

En utilisant le logiciel COPASI®, alimenté par un mécanisme cinétique de 144 réactions chimiques, le modèle cinétique des radicaux libres a ajusté avec précision les données expérimentales sous diverses conditions, y compris des températures allant de 25 à 55 °C et du dosage initial d'hypochlorite variant de 300 à 1000 μM et des concentrations initiales du micropolluant allant de 10 à 25 μM , à un pH contrôlé de 11.

Les résultats indiquent qu'une augmentation des dosages d'hypochlorite et des températures améliore les concentrations de radicaux libres et les taux de dégradation de RhB. Les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{ClO}\bullet$ ont été quantifiés comme principaux contributeurs à la dégradation de RhB, tandis que l'ozone a joué un rôle mineur.

Le modèle fournit des profils pour les ERO et les ERC, des détails sur la distribution des radicaux dans la dégradation de RhB, et des prédictions des constantes de vitesse

Pour la photolyse de ClO^- : $k_{R1} = 2,67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour la voie radicalaire ($\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}\bullet^- + \text{Cl}\bullet$), et $k_{R2} = 1,88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ainsi que $k_{R3} = 0 \text{ s}^{-1}$

Pour la voie non radicalaire (c'est-à-dire, $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}(3\text{P}) + \text{Cl}^-$ et $\text{ClO}^- + h\nu \rightarrow \text{O}(1\text{D}) + \text{Cl}^-$, respectivement).

Les constantes de vitesse pour les réactions de RhB avec $\text{O}\bullet^-$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$ et $\text{ClO}\bullet$ ont été prédites respectivement à $4,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1,45 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $8,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Des constantes de vitesse plus faibles ont été prédites pour les réactions de RhB avec $\text{HOCl}\bullet^-$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{O}_2\bullet^-$ et $\text{O}(3\text{P})$, avec des valeurs de $4,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $7,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $0,40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement.

Mots-clés : processus UV/chlore ; Rhodamine B (RhB) ; modèle cinétique ; logiciel COPASI® ; profils de radicaux ; distribution des radicaux.

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

Année Universitaire : 2023/2024