

# Participation des radicaux carbonate à l'oxydation de l'atrazine lors de l'ozonation de solutions aqueuses contenant des ions hydrogencarbonate

## Contribution of carbonate radicals to atrazine oxidation during ozonation of aqueous solutions containing bicarbonate ions

P. Niang-Gaye and N. Karpel van Leitner

Volume 18, Number 1, 2005

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705550ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705550ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Niang-Gaye, P. & Karpel van Leitner, N. (2005). Participation des radicaux carbonate à l'oxydation de l'atrazine lors de l'ozonation de solutions aqueuses contenant des ions hydrogencarbonate. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 18(1), 65–86. <https://doi.org/10.7202/705550ar>

Article abstract

The inhibiting effect of bicarbonate ions on the oxidation of organic molecules by the hydroxyl radicals is well known. However, the carbonate radicals resulting from the consumption of the  $\text{OH}^\bullet$  radicals by these ions have only rarely been considered to participate in the reactions of organic pollutant removal. In this study, the contribution of  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\bullet$  and  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  radicals in the degradation of atrazine during ozonation of aqueous solutions containing various concentrations of bicarbonate ions and organic carbon, was determined.

Experiments were performed in a bubble column fed continuously by ozone gas and an aqueous solution containing atrazine (0.05  $\mu\text{M}$ ) as the model molecule. Three sets of experiments were carried out at pH 8:

1. pure water with different concentrations of bicarbonate ions (0.35-70 mM);
2. pure water with different concentrations of bicarbonate ions (0.35 and 7 mM) and glycolate ions (0-129  $\mu\text{M}$ ) selected as the organic carbon source;
3. surface and tap waters.

For different contact times in the ozonation reactor, the concentrations of atrazine and dissolved ozone were determined. Inputting these data into kinetic equations enabled us to calculate the concentrations of hydroxyl and carbonate radicals during ozonation. In the absence of organic carbon, the concentration of hydroxyl radicals was determined by assuming steady state conditions (equation II). The concentration of carbonate radicals was deduced from the slope of the evolution of atrazine concentration ( $[A]_0 - [A]/[A]$  versus the contact time, and the values of ozone and  $\text{OH}^\bullet$  radical concentration (equation IV). In the presence of organic matter, the concentration of  $\text{OH}^\bullet$  radicals was calculated from the evolution of ( $[A]_0 - [A]$ )/[A] versus the contact time, and by replacing the carbonate radical concentration by the expression involving the  $\text{OH}^\bullet$  radicals (equations VI-IX). From the steady state assumption, the concentration of carbonate radicals followed the hydroxyl radical evolution.

In the absence of organic carbon, the results confirmed the global inhibiting effect of bicarbonate ions on the removal of atrazine molecules. However, the concentrations of the carbonate radicals were much higher than the  $\text{OH}^\bullet$  radical concentrations (above  $4 \times 10^{-10}$  M compared to  $2 \times 10^{-12}$  M, respectively). The concentration of these latter radicals decreased as the concentration of bicarbonate ions increased. Under these conditions, the carbonate radicals were mainly responsible for the removal of atrazine.

From the experiments in pure water with given concentrations of bicarbonate and glycolate ions, the hydroxyl radical concentration increased with the concentration of glycolate ions, thus confirming the promoter property of this organic molecule, which favours the removal of atrazine. However, in most cases, the presence of organic carbon was found to be unfavourable to the concentration of carbonate radicals. Therefore, the participation of the carbonate radicals decreased with increasing organic carbon content. Nevertheless, their contribution to atrazine degradation can reach more than 40% during ozonation in the presence of bicarbonate ions (7 mM) and glycolate ions (129  $\mu\text{M}$ ) used as an organic carbon source.

The results obtained from the experiments carried out in natural waters agree with the main conclusions from the above experiments. The removal of atrazine involved ozone, hydroxyl radicals as well as carbonate radicals. The contribution of carbonate radicals decreased when the ratio of inorganic carbon to organic carbon decreased. In the surface and tap waters tested, this contribution was found to be 10 to 40 % and 43 % respectively.

# Participation des radicaux carbonate à l'oxydation de l'atrazine lors de l'ozonation de solutions aqueuses contenant des ions hydrogénocarbonate

Contribution of carbonate radicals to atrazine oxidation during ozonation of aqueous solutions containing bicarbonate ions

P. NIANG-GAYE, N. KARPEL VEL LEITNER\*

Reçu le 5 février 2004, accepté le 21 octobre 2004\*\*.

## SUMMARY

The inhibiting effect of bicarbonate ions on the oxidation of organic molecules by the hydroxyl radicals is well known. However, the carbonate radicals resulting from the consumption of the  $\text{OH}^\circ$  radicals by these ions have only rarely been considered to participate in the reactions of organic pollutant removal. In this study, the contribution of  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\circ$  and  $\text{CO}_3^{\circ-}$  radicals in the degradation of atrazine during ozonation of aqueous solutions containing various concentrations of bicarbonate ions and organic carbon, was determined.

Experiments were performed in a bubble column fed continuously by ozone gas and an aqueous solution containing atrazine ( $0.05 \mu\text{M}$ ) as the model molecule. Three sets of experiments were carried out at pH 8:

1. pure water with different concentrations of bicarbonate ions (0.35-70 mM);
2. pure water with different concentrations of bicarbonate ions (0.35 and 7 mM) and glycolate ions (0-129  $\mu\text{M}$ ) selected as the organic carbon source;
3. surface and tap waters.

For different contact times in the ozonation reactor, the concentrations of atrazine and dissolved ozone were determined. Inputting these data into kinetic equations enabled us to calculate the concentrations of hydroxyl and carbonate radicals during ozonation. In the absence of organic carbon, the concentration of hydroxyl radicals was determined by assuming steady state conditions (equation II). The concentration of carbonate radicals was deduced from the slope of the evolution of atrazine concentration ( $[A]_0 - [A]$ )/ $[A]$  versus the contact time, and the values of ozone and  $\text{OH}^\circ$  radical concentration (equation IV). In the presence of organic matter, the concentration of

Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement (LCEE), UMR 6008, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers cedex, France.

\* Correspondance: Tél.: 33(0)5 49 45 39 16 - E.mail: nathalie.karpel@univ-poitiers.fr

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 28 février 2006.

$\text{OH}^\circ$  radicals was calculated from the evolution of  $([A]_0 - [A])/[A]$  versus the contact time, and by replacing the carbonate radical concentration by the expression involving the  $\text{OH}^\circ$  radicals (equations VI-IX). From the steady state assumption, the concentration of carbonate radicals followed the hydroxyl radical evolution.

In the absence of organic carbon, the results confirmed the global inhibiting effect of bicarbonate ions on the removal of atrazine molecules. However, the concentrations of the carbonate radicals were much higher than the  $\text{OH}^\circ$  radical concentrations (above  $4 \times 10^{-10}$  M compared to  $2 \times 10^{-12}$  M, respectively). The concentration of these latter radicals decreased as the concentration of bicarbonate ions increased. Under these conditions, the carbonate radicals were mainly responsible for the removal of atrazine.

From the experiments in pure water with given concentrations of bicarbonate and glycolate ions, the hydroxyl radical concentration increased with the concentration of glycolate ions, thus confirming the promoter property of this organic molecule, which favours the removal of atrazine. However, in most cases, the presence of organic carbon was found to be unfavourable to the concentration of carbonate radicals. Therefore, the participation of the carbonate radicals decreased with increasing organic carbon content. Nevertheless, their contribution to atrazine degradation can reach more than 40% during ozonation in the presence of bicarbonate ions (7 mM) and glycolate ions (129  $\mu\text{M}$ ) used as an organic carbon source.

The results obtained from the experiments carried out in natural waters agree with the main conclusions from the above experiments. The removal of atrazine involved ozone, hydroxyl radicals as well as carbonate radicals. The contribution of carbonate radicals decreased when the ratio of inorganic carbon to organic carbon decreased. In the surface and tap waters tested, this contribution was found to be 10 to 40% and 43% respectively.

**Keywords :** *ozonation, hydroxyl radicals, carbonate radicals, atrazine.*

## RÉSUMÉ

L'étude porte sur la détermination de la contribution des espèces  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{CO}_3^{\circ-}$  dans la dégradation de l'atrazine lors de l'ozonation de solutions contenant différentes concentrations en ions hydrogénéocarbonate et en carbone organique. Le suivi de la concentration en atrazine et en ozone dissous, et les expressions cinétiques ont permis de calculer les concentrations en radicaux hydroxyle et carbonate au cours des réactions. À partir des données expérimentales obtenues sur des eaux pures additionnées de carbone organique et inorganique, les résultats indiquent que l'élimination du micro-polluant résulte de l'action de l'ozone (pour une faible part), des radicaux hydroxyle issus de la décomposition de l'ozone, mais aussi pour une part très significative, des radicaux carbonate. La participation des radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  diminue lorsque la concentration en carbone organique augmente. Les radicaux carbonate peuvent être responsables de plus de 40 % de la dégradation de l'atrazine lors de l'ozonation en présence de 7 mM d'ions hydrogénéocarbonate et 129  $\mu\text{M}$  d'ions glycolate utilisés comme molécule modèle pour l'apport de carbone organique. Les résultats obtenus sur des eaux naturelles confirment les conclusions déduites des expériences sur des eaux de composition connue.

**Mots clés :** *ozonation, radicaux hydroxyle, radicaux carbonate, atrazine.*

## 1 - INTRODUCTION

Il est maintenant largement admis que les principaux modes d'action de l'ozone en solution aqueuse sont constitués de la voie moléculaire et de la voie radicalaire par l'intermédiaire des radicaux  $\text{OH}^\circ$  issus de la décomposition de l'ozone (STAEHELIN et HOIGNE, 1985). On cherche ainsi dans de nombreux cas à favoriser les processus radicalaires qui présentent généralement une plus grande réactivité. La participation des réactions radicalaires au cours de l'ozonation dépend de nombreux paramètres comme le pH, les teneurs en matière organique et en ions hydrogénocarbonate (HEWES et DAVISON, 1971 ; HOIGNE, 1998). Différents types de comportement des composés organiques ont été mis en évidence permettant de distinguer les initiateurs ou les promoteurs, qui peuvent accroître les réactions radicalaires, des inhibiteurs, qui les atténuent (STAEHELIN et HOIGNE, 1985 ; XIONG *et al.*, 1992 ; HOIGNE, 1998).

Les ions hydrogénocarbonate sont considérés comme des composés inhibiteurs, pièges à radicaux hydroxyle, qui conduisent à une diminution des vitesses d'oxydation. Néanmoins, la réaction des radicaux  $\text{OH}^\circ$  sur les ions hydrogénocarbonate conduit à la formation de radicaux carbonate. Ces radicaux carbonate peuvent être très réactifs vis-à-vis de certains composés azotés et soufrés qui possèdent des sites avec une densité électronique importante (LARSON et ZEPP, 1988 ; HUANG et MABURY, 2000). Les constantes de vitesse des radicaux carbonate sur les dérivés de l'aniline varient entre  $5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . De plus, les concentrations en radicaux carbonate sont d'une manière générale très supérieures à celles en radicaux hydroxyle (HOIGNE, 1998).

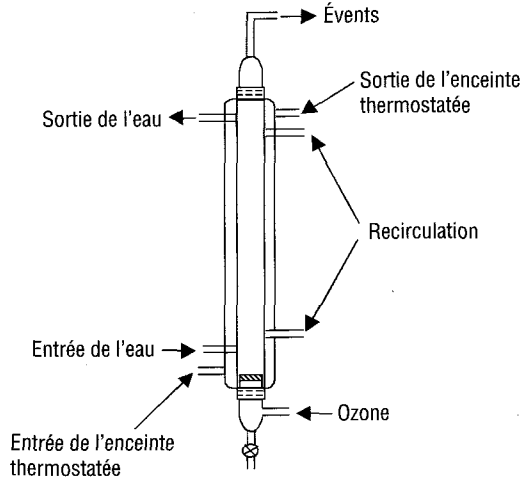
Ce travail a eu pour objectif de déterminer la participation de chaque espèce active ( $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\circ$  mais aussi  $\text{CO}_3^{\circ-}$ ) à l'oxydation d'un pesticide, l'atrazine lors de l'ozonation de solutions contenant des ions hydrogénocarbonate.

## 2 - MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1 Le réacteur d'oxydation

Le réacteur d'ozonation est constitué d'une colonne à bulles d'une contenance de 260 mL et d'une boucle de recirculation d'un volume de 70 mL. L'alimentation en continu de la colonne en solution de pesticide est assurée par une pompe Millipore à un débit variable (0,4 L/h à 22,5 L/h) correspondant à des temps de contact de 49,5 à 0,9 minutes. Une recirculation à un débit cinq fois supérieur au débit d'alimentation permet d'homogénéiser le milieu réactionnel et d'assimiler le système à un réacteur parfaitement agité. Un schéma du réacteur est présenté sur la figure 1. L'ozone produit à partir d'un ozoneur (TRAILIGAZ, Type Labo 76) alimenté en air a été introduit à la base de la colonne à travers un fritté et à un débit de l'ordre de 100 mg/h ( $20 \text{ L}_{\text{gaz}}/\text{h}$ ). Les prélèvements de solution effectués en sortie de la colonne permettent de suivre la réaction d'oxydation. Ces prélèvements ont été réalisés après le temps neces-

saire à l'établissement du régime stationnaire considéré comme égal à trois fois le temps de contact hydraulique  $\tau$  ( $\tau = (\text{volume de la colonne} + \text{volume de la boucle})/\text{débit d'alimentation}$ ).



**Figure 1** Schéma du réacteur continu utilisé au cours de cette étude.

*Diagram of the bubble column operating in continuous counter-current mode.*

## 2.2 Préparation des solutions

La préparation de toutes les solutions a été effectuée à partir d'eau ultrapure (Millipore Milli-Q) de haute résistivité ( $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) et très peu chargée en carbone (COD  $\leq 0,15 \text{ mg/L}$ ) par dilution d'une solution concentrée d'atrazine. Les solutions mères d'atrazine (produit commercialisé par Cluzeau Info Labo; pureté  $> 98 \%$ ) ont été obtenues en mettant en contact 30 à 40 mg de substance par litre d'eau ultrapure. Après 96 heures d'agitation à température ambiante, les solutions ont été filtrées sur une membrane de  $0,45 \mu\text{m}$  afin d'éliminer le pesticide non solubilisé. Les concentrations effectives en composé ont été déterminées par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) par rapport à des étalons préparés dans le méthanol et ont indiqué des valeurs autour de  $20 \text{ mg/L}$  pour les solutions mères d'atrazine.

Par la suite, pour les expériences, les solutions d'atrazine de l'ordre de  $0,05 \mu\text{M}$  ont été préparées par dilution des solutions mères de pesticides. Les expériences d'ozonation ont alors été conduites à partir de ces solutions d'atrazine de concentrations initiales  $0,05 \mu\text{M}$  contenant différentes concentrations en ions hydrogénocarbonate en absence et en présence de matière organique. Le pH des solutions ainsi préparées est de l'ordre de  $8 \pm 0,5$ .

*En absence de matière organique*, les solutions d'atrazine ont été dopées avec trois concentrations différentes en ions hydrogénocarbonate:  $0,35 \text{ mM}$ ,  $7 \text{ mM}$  et  $70 \text{ mM}$ .

Pour les expériences en présence de matière organique, l'acide glycolique a été choisi comme molécule modèle pour constituer la matière organique des eaux reconstituées. Cette molécule ( $pK_a = 3,8$ ), essentiellement sous sa forme dissociée à pH8, est considérée comme promotrice et initiateur de la production des radicaux  $OH^\circ$ . Elle possède une réactivité par rapport aux radicaux  $OH^\circ$  ( $k_{OH^\circ} = 8,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , BUXTON *et al.*, 1988, correspondant à  $3,6 \cdot 10^4 \text{ (mg C/L)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) très proche de celle de la matière organique naturelle ( $k_{OH^\circ} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ (mg C/L)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , HAAG and YAO;1993). De plus, bien qu'elle ne soit pas une macromolécule, l'acide glycolique appartient à une famille de molécules pouvant être rencontrée dans les eaux naturelles. La constante de vitesse de l'ozone moléculaire sur cette molécule n'est pas connue, toutefois, elle devrait être inférieure à 2 si l'on se base sur les constantes déterminées sur des molécules possédant des structures semblables (HOIGNE et BADER, 1983).

Les eaux ainsi étudiées ont été préparées à partir d'eau ultra-pure dopée par  $0,05 \mu\text{M}$  d'atrazine et contenant des concentrations connues d'ions hydrogénocarbonate et d'ions glycolate. Les concentrations en ions hydrogénocarbonate et en ions glycolate ajoutées correspondent au carbone organique et inorganique des eaux naturelles qui ont également fait l'objet de notre étude. Les compositions chimiques de toutes les eaux reconstituées préparées au laboratoire figurent dans le tableau 1.

**Tableau 1** Composition chimique des eaux reconstituées au laboratoire ( $pH = 8 \pm 0,5$ ).

**Table 1** Solutions of bicarbonate and glycolate ions prepared in pure water ( $pH = 8 \pm 0.5$ ).

Type d'eau	$[HCO_3^-]$ (mM)	[ion glycolate] ( $\mu\text{M}$ )	[COD] (mg C/L)
Eau n° 1	0,35	0	0
Eau n° 1 bis	0,35	129	3,1
Eau n° 2	7	0	0
Eau n° 2 bis	6,6	18,25	0,44
Eau n° 2 ter	7	129	3,1
Eau n° 3	70	0	0

En ce qui concerne les eaux naturelles, nos travaux ont porté sur deux eaux de surface (eau du Clain et eau de la Vienne) et une eau de distribution (eau du Réseau). Ces eaux ont été filtrées sur des membranes de  $0,45 \mu\text{m}$  de seuil de coupure et n'ont subi aucun autre traitement par la suite. Ces eaux ont uniquement été dopées avec  $0,05 \mu\text{M}$  d'atrazine. Les compositions chimiques de ces eaux sont présentées dans le tableau 2.

**Tableau 2** Composition chimique des eaux naturelles étudiées.

**Table 2** pH, organic and inorganic carbon content of the natural waters.

Type	pH	$C_{\text{min}}$		COD (mg C/L)	Abs UV (254 nm ; 5 cm)
		(mg C/L)	(mM)		
Eau du Réseau	7,64	79,2	6,6	0,63	0,01
Eau du Clain	8,29	48,3	4,0	2,15	0,28
Eau de la Vienne	7,98	16,6	1,4	4,45	1,18

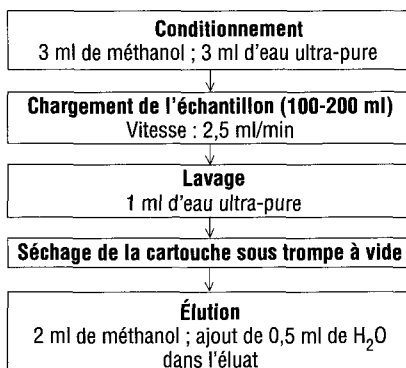
$C_{\text{min}}$ : carbone minéral ( $HCO_3^- + CO_3^{--}$ )

## 2.3 Méthodes analytiques

La production d'ozone a été mesurée selon la méthode iodométrique préconisée par le comité de standardisation de l'Association Internationale de l'Ozone (1987). L'ozone dissous a été dosé selon la méthode spectrophotométrique au Carmin Indigo Trisulfonate (BADER et HOIGNE, 1982).

Le suivi des molécules d'acide glycolique et d'atrazine a été effectué par Chromatographie Liquide Haute Performance. Le dosage de l'acide glycolique a été réalisé sur une colonne C610 SUPELCOGEL avec une phase mobile à 0,1 % de  $H_3PO_4$  dans de l'eau ultra-pure. La détection a été faite à 210 nm.

La détection de l'atrazine a été faite à 220 nm et la séparation a été réalisée sur une colonne  $C_{18}$  (Waters-Delta Pak 100Å-5  $\mu m$ ; diamètre intérieur : 3,9 mm ; longueur : 150 mm) éluée à un débit de 1 ml/min par une phase mobile composée d'un mélange acétonitrile/eau (30/70 à pH = 2). Les concentrations en atrazine initial étant de l'ordre de 0,05  $\mu M$ , les échantillons ont été concentrés par extraction sur des cartouches Waters (type HLB OASIS, 3 cc, 60 mg) avant leur analyse. Le protocole d'extraction utilisé est présenté sur le schéma 1. Les rendements d'extraction obtenus par ce protocole sont supérieurs à 96 %.



**Schéma 1** Protocole d'extraction de l'atrazine sur cartouche.

**Scheme 1** Solid phase extraction of atrazine and by-products.

## 2.4 Méthodes de calcul

Pour chaque expérience, les concentrations en radicaux  $OH^\circ$  et  $CO_3^{\circ-}$  ont été calculées afin de déterminer leur participation à l'oxydation de l'atrazine.

### En absence de matière organique

#### Calcul de la concentration en radicaux $OH^\circ$

L'expression des vitesses de production et de consommation du radical hydroxyle ainsi que l'application de l'hypothèse de l'état stationnaire permettent d'obtenir l'expression de la concentration en radicaux  $OH^\circ$  en fonction de quelques paramètres caractérisant l'eau étudiée :

$$[OH^\circ] = \frac{[O_3] (2k_1 \cdot 10^{pH-14} + \sum k_{SI,i} [S_{i,j}])}{(k_{OH^\circ,A} [A] + [HCO_3^-] (k_6 + k_7 \cdot 10^{pH-10,4})) + \sum k_{SS,i} [S_{S,i}]} \quad (1)$$

avec,

$[O_3]$  : concentration en ozone dissous pendant l'expérience (mol/L) ;

$k_1$  : constante de réaction de l'ozone moléculaire sur les ions hydroxyde  
 $k_1 = 70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (STAEHELIN et HOIGNE, 1985) ;

$\sum k_{SI,i} [S_{i,j}]$  : le terme qui représente l'initiation de la réaction radicalaire ;

$[A]$  : concentration en atrazine pendant l'expérience (mol/L) ;

$k_{OH^\circ,A}$  : constante de vitesse des radicaux hydroxyle sur l'atrazine  $k_{OH^\circ,A} = 2,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (HAAG et YAO, 1992) ;

$k_6$  : constante de vitesse des radicaux  $OH^\circ$  sur les ions hydrogénocarbonate  $k_6 = 8,6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (BUXTON *et al.*, 1988) ;

$k_7$  : constante de vitesse des radicaux  $OH^\circ$  sur les ions carbonate  $k_7 = 3,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (BUXTON *et al.*, 1988) ;

$[HCO_3^-]$  : concentration en ions hydrogénocarbonate (mol/L) ;

$[S_{S,i}]$  : concentration en matière organique des solutions ;

$k_{SS,i}$  : constante de vitesse des radicaux  $OH^\circ$  sur la matière organique.

Cette expression de la concentration en radicaux  $OH^\circ$  peut être simplifiée lorsque les expériences sont réalisées en eau ultra-pure. Dans ce cas, l'effet initiateur de la matière organique de l'eau ultra-pure sera négligé compte tenu de la faible concentration en carbone organique et de sa faible réactivité. De plus, la valeur du terme  $\sum k_{SS,i} [S_{S,i}]$  de consommation des radicaux  $OH^\circ$  par la matière organique de l'eau ultra-pure sera considérée constante et égale à  $2,0 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  (valeur obtenue par DE LAAT *et al.*, 1997). L'expression de la concentration en radicaux  $OH^\circ$  devient alors :

$$[OH^\circ] = [O_3] \frac{2k_1 \cdot 10^{pH-14}}{k_{OH^\circ,A} [A] + (k_6 + k_7 \cdot 10^{pH-10,4}) [HCO_3^-] + \sum k_{SS,i} [S_{S,i}]} \quad (2)$$

L'expression (2) a donc été utilisée pour calculer la concentration en radicaux  $OH^\circ$  lors des expériences réalisées en absence de matière organique.

#### Calcul de la concentration en radicaux carbonate

L'approche qui a permis de calculer les concentrations en radicaux  $CO_3^{\circ-}$  lors des expériences réalisées en absence de matière organique s'est inspirée de la méthode semi-expérimentale de ELOVITZ et VON GUNTEN (1999). Cette méthode définit un paramètre  $R_{ct}$  égal au rapport de la concentration en radicaux  $OH^\circ$  sur la concentration en ozone dissous et calculé à partir du suivi de la concentration d'un composé modèle et de l'ozone dissous. Cependant les équations ont été légèrement modifiées pour tenir compte de la réactivité des radicaux carbonate sur l'atrazine en plus de l'ozone moléculaire et des radicaux  $OH^\circ$ . L'établissement d'un bilan matière sur l'atrazine dans le réacteur continu parfaitement agité permet alors d'obtenir la relation (3) :



$$\frac{[A]_0 - [A]}{[A]} = \tau (k_{O_3, A} [O_3] + k_{OH^\circ, A} [OH^\circ] + k_{CO_3^{\circ-}, A} [CO_3^{\circ-}]) \quad (3)$$

avec,

$\tau$  : temps de contact dans le réacteur ;

$[A]_0$  : concentration initiale en atrazine ;

$[A]$  : concentration en atrazine pour le temps de contact considéré ;

$[O_3]$  : concentration en ozone dissous pour le temps de contact considéré ;

$[OH^\circ]$  : concentration en radicaux hydroxyle pour le temps de contact considéré ;

$[CO_3^{\circ-}]$  : concentration en radicaux carbonate pour le temps de contact considéré ;

$k_{O_3, A}$  : constante de vitesse de l'ozone sur l'atrazine  $k = 6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (YAO et HAAG, 1991) ;

$k_{OH^\circ, A}$  : constante de vitesse des radicaux hydroxyle sur l'atrazine ;

$k_{CO_3^{\circ-}, A}$  : constante de vitesse des radicaux carbonate sur l'atrazine  $k_{CO_3^{\circ-}, A} = 4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  HUANG et MABURY (2000).

Pour la gamme de temps de contact considérés dans cette étude (1-15 min), le terme  $([A]_0 - [A])/[A]$  varie linéairement avec le temps de contact et la concentration en radicaux carbonate est alors déduite de la pente de la droite obtenue selon l'équation (4) :

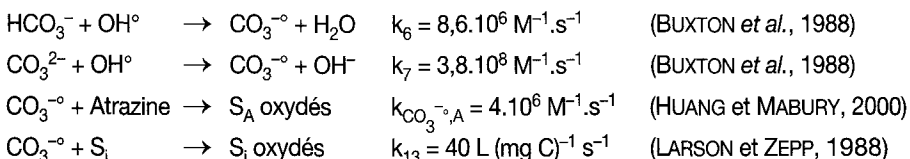
$$[CO_3^{\circ-}] = \frac{\text{pente} - (k_{O_3, A} [O_3] + k_{OH^\circ, A} [OH^\circ])}{k_{CO_3^{\circ-}, A}} \quad (4)$$

### En présence de matière organique

#### Calcul de la concentration en radicaux hydroxyle

En présence de matière organique, le calcul de la concentration en radicaux  $OH^\circ$  n'a pas été effectué à partir de l'expression (1) car le terme d'initiation de la production des radicaux  $OH^\circ$  par la matière organique ( $\sum kS_{i,j} [S_{i,j}]$ ) n'est pas négligeable pour le domaine de concentration en matière organique considéré et les valeurs ne sont pas disponibles dans la littérature. La concentration en radicaux  $OH^\circ$  a été calculée à partir de la relation (3) qui découle de la méthode semi-expérimentale de ELOVITZ et VON GUNTEN (1999). Dans cette relation, un coefficient de proportionnalité a été introduit entre la concentration en radicaux  $OH^\circ$  et celle en radicaux  $CO_3^{\circ-}$ .

En effet, l'écriture des vitesses de production et de consommation des radicaux carbonate associée à l'hypothèse de l'état stationnaire, conduit à une expression des concentrations en radicaux carbonate en fonction des concentrations en radicaux hydroxyle. La relation (5) est ainsi déduite des réactions de production et de consommation des radicaux carbonate :



$$[\text{CO}_3^{\circ-}] = \frac{(k_6 + k_7 \cdot 10^{\text{pH}-10,4})}{k_{\text{CO}_3^{\circ-}} [\text{A}] + k_{13} [\text{Si}]} [\text{OH}^\circ][\text{HCO}_3^-] \quad (5)$$

avec,

$k_6$ : constante de vitesse des radicaux  $\text{OH}^\circ$  sur les ions hydrogénocarbonate ;

$k_7$ : constante de vitesse des radicaux  $\text{OH}^\circ$  sur les ions carbonate ;

$[\text{HCO}_3^-]$  : concentration en ions hydrogénocarbonate ( $\text{mol L}^{-1}$ ) ;

$[\text{OH}^\circ]$  : concentration en radicaux hydroxyle ( $\text{mol L}^{-1}$ ) ;

$k_{\text{CO}_3^{\circ-},\text{A}}$  : constante de vitesse des radicaux carbonate sur l'atrazine ;

$[\text{Si}]$  : concentration en matière organique ( $\text{mgC/L}$ ) ;

$k_{13}$  : constante des radicaux carbonate sur la matière organique. Nous utiliserons pour l'ion glycolate la valeur de  $k_{13} = 40 \text{ L (mg C)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  déterminée par LARSON et ZEPP (1988) pour la matière organique d'une eau de surface.

d'où

$$[\text{CO}_3^{\circ-}] = X [\text{OH}^\circ] \quad (6)$$

$$\text{avec } X = \frac{(k_6 + k_7 \cdot 10^{\text{pH}-10,4})}{k_{\text{CO}_3^{\circ-},\text{A}} [\text{A}] + k_{13} [\text{Si}]} [\text{HCO}_3^-] \quad (7)$$

En posant  $\text{Rct} = [\text{OH}^\circ]/[\text{O}_3]$  (ELOVITZ et VON GUNTEN, 1999) et en remplaçant  $[\text{CO}_3^{\circ-}]$  par  $X[\text{OH}^\circ]$ , l'expression 3 devient :

$$\frac{[\text{A}]_0 - [\text{A}]}{[\text{A}]} = (k_{\text{O}_3,\text{A}} + \text{Rct} (k_{\text{OH}^\circ,\text{A}} + X \cdot k_{\text{CO}_3^{\circ-},\text{A}})) \cdot [\text{O}_3] \cdot \tau \quad (8)$$

L'évolution de  $([\text{A}]_0 - [\text{A}])/[\text{A}]$  en fonction du temps de contact est linéaire et la pente de la droite obtenue permet de calculer la valeur de Rct selon l'expression :

$$\text{Rct} = \frac{\text{pente} / [\text{O}_3] - k_{\text{O}_3,\text{A}}}{k_{\text{OH}^\circ,\text{A}} + X \cdot k_{\text{CO}_3^{\circ-},\text{A}}} \quad (9)$$

Les concentrations en radicaux hydroxyle sont ensuite déduites de la relation  $[\text{OH}^\circ] = \text{Rct} [\text{O}_3]$ .

#### *Calcul de la concentration en radicaux carbonate*

La concentration en radicaux carbonate est obtenue à partir de la concentration en radicaux hydroxyle par la relation (5).

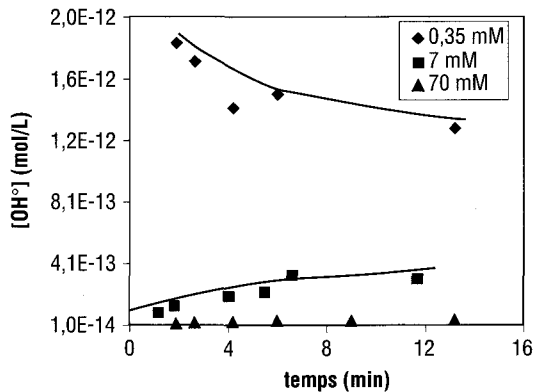
Nous avons vérifié que la concentration en ions glycolate varie peu dans la gamme des temps de contact utilisés au cours de cette étude. Nous avons alors considéré dans les expressions 5 et 7 que la valeur de  $S_i$  est constante et égale à la concentration en carbone organique apportée par la concentration initiale en ions glycolate.

### 3 – RÉSULTATS

#### 3.1 En absence de matière organique

Des expériences d'ozonation ont été réalisées sur des solutions d'atrazine ( $0,05 \mu\text{M}$ ) contenant différentes concentrations en ions  $\text{HCO}_3^-$  afin de déterminer l'influence des ions hydrogénéocarbonate sur les concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{CO}_3^{\circ-}$ .

Pour les trois concentrations en ions  $\text{HCO}_3^-$  étudiées (0,35 ; 7 et 70 mM), les concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$  ont donc été calculées à partir de l'expression (2) connaissant les concentrations en ozone dissous et en atrazine pour chaque temps de contact. La figure 2 représente l'évolution de la concentration en radicaux  $\text{OH}^\circ$  en fonction du temps de contact pour les différentes concentrations en ions hydrogénéocarbonate.



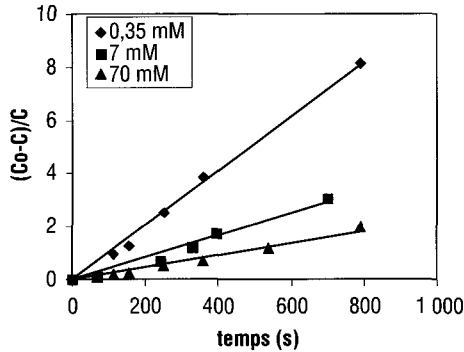
**Figure 2** Concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$  en fonction du temps de contact lors de l'ozonation de solutions d'atrazine ( $C_o = 0,05 \mu\text{M}$ ) en présence d'ions hydrogénéocarbonate et en absence de matière organique ;  $[\text{O}_3] \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH} = 8 \pm 0,5$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

*Ozonation of aqueous solutions of atrazine ( $C_o = 0,05 \mu\text{M}$ ) in the presence of bicarbonate ions and without organic matter; Concentration of hydroxyl radicals versus contact time;  $[\text{O}_3] \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0,5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .*

Les concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$  calculées sont comprises entre  $1,84 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$  et  $2 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$  lorsque la concentration en ions hydrogénéocarbonate varie de 0,35 mM à 70 mM. Les plus faibles concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$  ont été obtenues pour les plus fortes concentrations en ions hydrogénéocarbonate. Ainsi dans nos conditions expérimentales, lorsque la concentration en ions hydrogénéocarbonate est multipliée par un facteur de 20 (0,35 mM à 7 mM), la concentration en radicaux  $\text{OH}^\circ$  se trouverait divisée par un facteur d'environ 7 ( $1,5 \cdot 10^{-12}$  pour 0,35 mM et  $2,1 \cdot 10^{-13}$  pour 7 mM). Ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques qui comptent les ions hydrogénéocarbonate parmi les inhibiteurs des radicaux hydroxyle (HOIGNE, 1998).

La figure 3 qui représente l'évolution du terme  $([A]_0 - [A])/[A]$  en fonction du temps de contact confirme que, comme annoncé dans la littérature, l'élimination de l'atrazine est favorisée par les faibles concentrations en ions hydrogénéocarbonate correspondant aux plus fortes concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$ .

Connaissant les concentrations en ozone dissous et en radicaux hydroxyle, les concentrations en radicaux carbonate ont été calculées à partir de l'expression (4) en utilisant la pente de la droite représentant le terme  $([A]_0 - [A])/[A]$  en fonction du temps de contact (figure 3 et tableau 3).



**Figure 3**  $[A]_0 - [A]/[A] = f(\tau)$  pour différentes concentrations en ions hydrogénéocarbonate et en absence de matière organique ;  $C_o = 0,05 \mu\text{M}$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$  ;  $\text{pH} = 8 \pm 0,5$ .

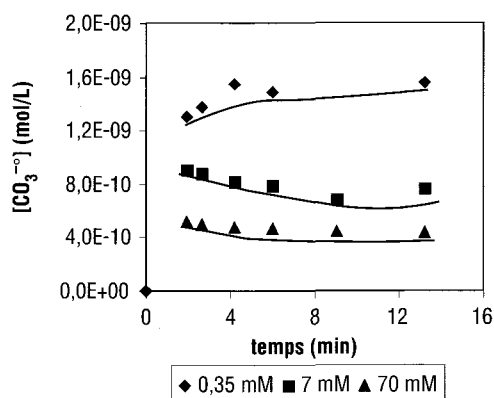
$([A]_0 - [A])/[A] = f(t)$  for various concentrations of bicarbonate ions and without organic matter;  $C_o = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

**Tableau 3** Détermination des pentes des droites.

**Table 3** Slopes from Figure 3.

$[\text{HCO}_3^-]$ (mM)	Pente	$R^2$
0,35	$10,2 \cdot 10^{-3}$	0,994
7	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,969
70	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,965

La figure 4 représente les concentrations en radicaux carbonate en fonction du temps de contact pour les différentes concentrations en ions hydrogénéocarbonate. Ce graphique indique que les concentrations en radicaux carbonate sont peu influencées par la concentration en ions hydrogénéocarbonate (concentrations de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{-9}$  mol/L et  $4 \cdot 10^{-10}$  mol/L pour des concentrations en ions hydrogénéocarbonate respectivement de 0,35 mM et 70 mM c'est-à-dire distinctes d'un facteur 200).



**Figure 4** Évolution de la concentration en radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  en fonction du temps de contact en absence de matière organique ;  $C_o = 0,05 \mu\text{M}$  ;  $[\text{O}_3] \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH} = 8 \pm 0,5$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

*Ozonation of aqueous solutions of atrazine ( $C_o = 0.05 \mu\text{M}$ ) in the presence of bicarbonate ions and without organic matter; Concentration of the carbonate radicals versus contact time;  $[\text{O}_3] \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .*

Quelle que soit la concentration en ions hydrogénocarbonate, les concentrations en radicaux carbonate sont très supérieures aux concentrations en radicaux hydroxyle. Par exemple pour la concentration en ions hydrogénocarbonate de 0,35 mM, la concentration en radicaux carbonate est près de  $10^3$  fois plus élevée que celle en radicaux hydroxyle.

Connaissant les concentrations en chacune des entités oxydantes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{CO}_3^{\circ-}$ ), ainsi que leur constante de vitesse sur l'atrazine, la participation de chaque espèce active à l'oxydation de l'atrazine a été calculée pour les différentes concentrations en ions  $\text{HCO}_3^-$ . L'expression de la contribution des radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  s'écrit :

$$f_{\text{CO}_3^{\circ-}} = \frac{k_{\text{CO}_3^{\circ-}}[\text{CO}_3^{\circ-}]}{k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + k_{\text{OH}^\circ}[\text{OH}^\circ] + k_{\text{CO}_3^{\circ-}}[\text{CO}_3^{\circ-}]}$$

Le tableau 4 présente la contribution de chaque entité oxydante pour un temps de contact de 10 minutes.

**Tableau 4** Contribution de chaque entité oxydante à la dégradation de l'atrazine pour différentes concentrations en ions hydrogénocarbonate (temps de contact de 10 minutes) ;  $C_o = 0,05 \mu\text{M}$  ;  $[\text{O}_3] \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH} = 8 \pm 0,5$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

**Table 4** Contribution of the oxidizing species to the removal of atrazine for various concentrations of bicarbonate ions (10 min contact time)  $C_o = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $[\text{O}_3] \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

$[\text{HCO}_3^-]$ (mM)	% $\text{O}_3$	% $\text{OH}^\circ$	% $\text{CO}_3^{\circ-}$
0,35	7	32	61
7	10	2	88
70	19	5	76

Les valeurs obtenues (tableau 4) montrent que pour toutes les concentrations en ions hydrogénocarbonate étudiées, l'élimination de l'atrazine est due pour la grande majorité à l'attaque des radicaux carbonate. Pour 0,35 mM d'ions hydrogénocarbonate, la participation des radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  à l'oxydation de l'atrazine s'élève à près de 60 % (tableau 4). Pour les concentrations en ions hydrogénocarbonate plus élevées (7 mM et 70 mM), l'oxydation de l'atrazine est due à plus de 70 % à l'attaque des radicaux carbonate.

En supposant que les seules entités oxydantes présentes dans notre système d'oxydation sont l'ozone moléculaire, les radicaux hydroxyle et carbonate, les résultats des expériences réalisées en absence de matière organique ont permis de montrer que lors de l'ozonation de solutions d'atrazine contenant des ions hydrogénocarbonate, les radicaux carbonate participent pour une large part à l'oxydation de l'atrazine.

L'effet de la présence des ions hydrogénocarbonate est donc (1) de diminuer la vitesse d'oxydation de l'atrazine (2) de diminuer la concentration des radicaux  $\text{OH}^\circ$ , et la participation de ces entités à l'oxydation de l'atrazine et (3) d'augmenter la contribution des radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  qui deviennent les principales espèces responsables de l'oxydation de l'atrazine.

## 3.2 En présence de matière organique

### Les eaux reconstituées

L'influence de la concentration en ions glycolate sur les concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{CO}_3^{\circ-}$  et sur la part de réactivité de chaque radical à l'oxydation de l'atrazine a été étudiée sur :

- des eaux faiblement chargées en ions hydrogénocarbonate :  $[\text{HCO}_3^-] = 0,35 \text{ mM}$  contenant différentes concentrations en ions glycolate (eaux n° 1 et n° 1 bis ; tableau 1) ;

- des eaux possédant une concentration en ions hydrogénocarbonate plus élevée :  $[\text{HCO}_3^-] = 7 \text{ mM}$  contenant également des concentrations en ions glycolate variables (eaux n° 2, n° 2 bis et n° 2 ter ; tableau 1).

Pour ces expériences réalisées en présence de carbone organique, pour le calcul des concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$ , le paramètre  $R_{ct}$  a été déterminé pour les différents temps de contact, à partir des concentrations en ozone dissous, des valeurs du paramètre  $X$  et de la pente de la droite  $([A]_0 - [A])/[A]$  en fonction du temps de contact (tableau 5 ; relation 9). On constate que les valeurs de  $R_{ct}$  sont très stables au cours de l'ozonation.

La pente des droites  $([A]_0 - [A])/[A]$  en fonction du temps de contact indique que pour la plus faible concentration en ions hydrogénocarbonate (0,35 mM), la présence de matière organique sous forme d'ions glycolate a peu d'influence sur la vitesse d'élimination de l'atrazine (pentes  $10,2 \cdot 10^{-3}$  et  $10,8 \cdot 10^{-3}$  ; tableaux 3 et 5) alors qu'en présence de 7 mM d'ions  $\text{HCO}_3^-$  l'élimination est plus importante pour la concentration en ions glycolate la plus forte. De plus, la comparaison des pentes des droites des eaux 1 bis et 2 ter d'une part et des valeurs des eaux 1 et 2 (tableau 3) d'autre part, montre que la présence des ions glycolate atténue l'effet inhibiteur des ions  $\text{HCO}_3^-$ .

**Tableau 5** Pente des droites  $([A]_0 - [A])/[A] = f(\tau)$  en fonction du temps de contact, valeurs des concentrations en ozone dissous, de X et Rct en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en ions glycolate et hydrogénocarbonate;  $Co = 0,05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0,5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20$ .

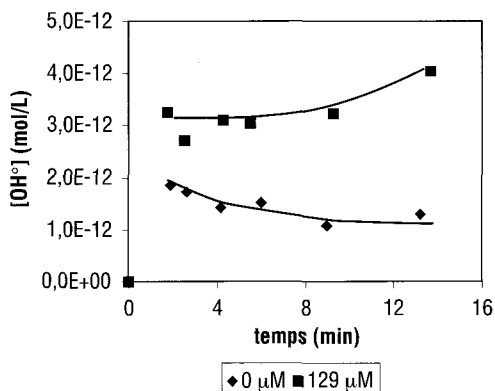
**Table 5** Slopes of  $([A]_0 - [A])/[A] = f(\tau)$ , concentration of dissolved ozone, X and Rct values for different contact times, in solutions with various concentrations of bicarbonate and glycolate ions;  $Co = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

$[\text{HCO}_3^-] = 0,35 \text{ mM}$				
Type d'eau	Temps (min)	$[\text{O}_3] \text{ (M)}$	X	Rct
Eau n° 1 bis [Glycolate] = 129 $\mu\text{M}$ Pente = 10,8 $10^{-3}$	1,76	$6,94 \cdot 10^{-5}$	42,1	$4,7 \cdot 10^{-8}$
	2,53	$5,81 \cdot 10^{-5}$	45,3	$4,7 \cdot 10^{-8}$
	4,29	$6,75 \cdot 10^{-5}$	57,0	$4,6 \cdot 10^{-8}$
	5,5	$6,60 \cdot 10^{-5}$	52,4	$4,6 \cdot 10^{-8}$
	9,24	$7,83 \cdot 10^{-5}$	133,7	$4,1 \cdot 10^{-8}$
$[\text{HCO}_3^-] = 7 \text{ mM}$				
Type d'eau	Temps (min)	$[\text{O}_3] \text{ (M)}$	X	Rct
Eau n° 2 bis [Glycolate] = 18,25 $\mu\text{M}$ Pente = 4,2 $10^{-3}$	1,76	$7,73 \cdot 10^{-5}$	$3,52 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
	2,31	$8,17 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
	3,96	$9,12 \cdot 10^{-5}$	$4,71 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
	5,28	$11,75 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
	10,12	$11,10 \cdot 10^{-5}$	$4,29 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
13,64	$15,54 \cdot 10^{-5}$	$4,29 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	
Eau n° 2 ter [Glycolate] = 129 $\mu\text{M}$ Pente = 7 $10^{-3}$	1,76	$5,13 \cdot 10^{-5}$	612	$7,9 \cdot 10^{-9}$
	2,5	$5,13 \cdot 10^{-5}$	648	$7,7 \cdot 10^{-9}$
	4,28	$6,35 \cdot 10^{-5}$	682	$7,5 \cdot 10^{-9}$
	5,5	$11,10 \cdot 10^{-5}$	686	$7,4 \cdot 10^{-9}$
	9,25	$14,5 \cdot 10^{-5}$	696	$7,4 \cdot 10^{-9}$
15	$14,6 \cdot 10^{-5}$	691	$7,4 \cdot 10^{-9}$	

Pour chaque temps de contact, connaissant les valeurs de Rct et les concentrations en ozone dissous, les concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$  ont été calculées à partir de l'expression  $[\text{OH}^\circ] = \text{Rct} \cdot [\text{O}_3]$ .

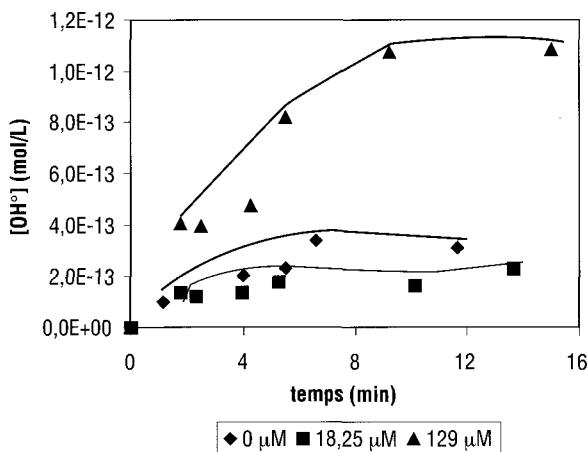
La comparaison des figures 5 et 6 indique que, comme en absence de matière organique, en présence de 129  $\mu\text{M}$  d'ions glycolate la concentration en radicaux  $\text{OH}^\circ$  est plus faible lorsque la concentration en ions hydrogénocarbonate augmente. Les résultats montrent également que pour une concentration en ions hydrogénocarbonate donnée (0,35 mM ou 7 mM), les concentrations en radicaux  $\text{OH}^\circ$  augmentent avec la concentration en ion glycolate. L'ion glycolate agirait donc ici comme un initiateur et/ou un promoteur de la production des radicaux  $\text{OH}^\circ$ . Ces résultats corroborent les travaux de STAEHELIN et HOIGNE (1985) qui ont mentionné certains petits acides comme des initiateurs de la production des radicaux  $\text{OH}^\circ$  ainsi que ceux de KARPEL VEL LEITNER et DORE (1997) qui ont montré que l'ion glycolate agit comme un composé promoteur.

Concernant les radicaux carbonate, les concentrations ont été calculées en utilisant le coefficient de proportionnalité entre les radicaux hydroxyle et carbonate:  $[\text{CO}_3^{\circ-}] = X [\text{OH}^\circ]$ . Les figures 7 et 8 représentent l'évolution des concentrations en radicaux carbonate en fonction du temps de contact pour les différentes concentrations en ions glycolate.



**Figure 5** Concentrations en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en ion glycolate;  $[\text{HCO}_3^-] = 0,35 \text{ mM}$ ;  $\text{Co} = 0,05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0,5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

*Concentration of hydroxyl radicals versus contact time in the presence and in the absence of glycolate ions;  $[\text{HCO}_3^-] = 0.35 \text{ mM}$ ;  $\text{Co} = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .*



**Figure 6** Concentrations en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en ion glycolate;  $[\text{HCO}_3^-] = 7 \text{ mM}$ ;  $\text{Co} = 0,05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0,5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

*Concentration of hydroxyl radicals versus contact time for different concentrations of glycolate ions;  $[\text{HCO}_3^-] = 7 \text{ mM}$ ;  $\text{Co} = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .*

Les résultats (figure 7) montrent que pour la concentration en ions hydrogénocarbonate la plus faible (0,35 mM), la concentration en radicaux carbonate diminue lorsque la concentration en ions glycolate augmente. Par contre pour la concentration en ions hydrogénocarbonate de 7 mM et pour des temps de contact supérieurs à 6 minutes (figure 8), la concentration en radicaux carbonate varie peu avec la concentration en ions glycolate.



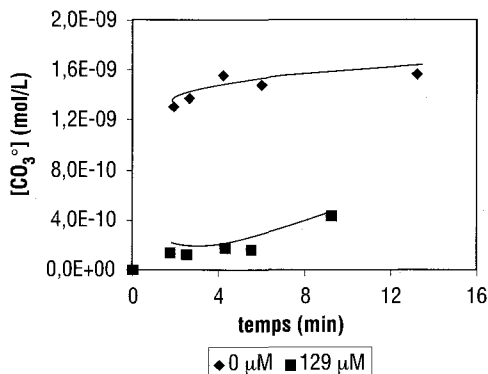


Figure 7

Concentrations en radicaux  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en ions glycolate ;  $[\text{HCO}_3^-] = 0,35 \text{ mM}$  ;  $\text{Co} = 0,05 \mu\text{M}$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

*Concentration of carbonate radicals versus contact time in the presence and in the absence of glycolate ions;  $[\text{HCO}_3^-] = 0.35 \text{ mM}$ ;  $\text{Co} = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .*

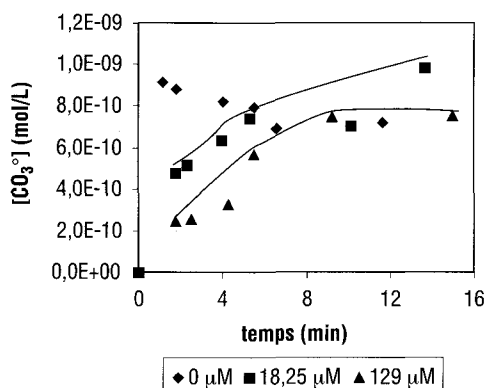


Figure 8

Concentrations en radicaux  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en ions glycolate ;  $[\text{HCO}_3^-] = 7 \text{ mM}$  ;  $\text{Co} = 0,05 \mu\text{M}$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

*Concentration of carbonate radicals versus contact time for different concentrations of glycolate ions;  $[\text{HCO}_3^-] = 7 \text{ mM}$ ;  $\text{Co} = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .*

La concentration en radicaux carbonate résulte de deux actions antagonistes (traduites par le numérateur et le dénominateur de l'expression (5) respectivement :

- D'une part leur production par action des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sur les ions hydrogénocarbonate. Cette réaction est favorisée pour les fortes concentrations en ions  $\text{HCO}_3^-$  et lorsque la concentration en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  augmente, c'est-à-dire lorsque la concentration en ions glycolate augmente.

- D'autre part, une partie des radicaux carbonate formée peut également réagir sur l'ion glycolate et diminuer la concentration en radicaux carbonate disponible. Plus la concentration en ions glycolate est importante, plus les radicaux carbonate vont réagir avec cette matière organique.

Pour les deux concentrations en ions hydrogénocarbonate (pour les temps de contact inférieurs à 6 minutes lorsque  $[\text{HCO}_3^-] = 7 \text{ mM}$ ), l'amélioration de la production de radicaux  $\text{OH}^\circ$  par la présence d'ions glycolate est faible (figures 5 et 6). Le second effet est prépondérant et explique la plus faible concentration en radicaux carbonate obtenue en présence d'ions glycolate. Pour la concentration en ions hydrogénocarbonate de 7 mM, et pour les temps de contact supérieurs à 8 minutes (figure 8), la concentration en radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  n'est pas influencée par la présence d'ions glycolate dans la gamme 18 à 129  $\mu\text{M}$ . La consommation des radicaux carbonate par l'ion glycolate est compensée par une amélioration de leur production compte tenu de la plus forte concentration en radicaux  $\text{OH}^\circ$ .

Ainsi, pour les deux séries d'expériences, le calcul de la participation de chaque oxydant à la dégradation de l'atrazine, pour un temps de contact de 10 minutes, montre que quelle que soit la concentration initiale d'ions hydrogénocarbonate (0,35 ou 7 mM), la part de réactivité des radicaux carbonate sur l'atrazine diminue lorsque la concentration en ion glycolate augmente (tableau 6). Pour la concentration en ions hydrogénocarbonate de 7 mM, la concentration en radicaux carbonate étant peu influencée par la concentration en ions glycolate, la diminution de cette contribution provient essentiellement d'une augmentation de la concentration en radicaux  $\text{OH}^\circ$  due au comportement initiateur/promoteur de l'ion glycolate. Néanmoins, en présence des ions glycolate, pour la concentration en ions hydrogénocarbonate de 7 mM, la participation des radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  reste importante (46 %) par rapport à la solution de concentration en  $\text{HCO}_3^-$  de 0,35 mM compte tenu de l'augmentation de la concentration en radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  avec la concentration en ions  $\text{HCO}_3^-$ .

Les expériences conduites en présence d'ions hydrogénocarbonate et d'ions glycolate comme source de carbone organique ont montré: (1) une diminution de l'effet inhibiteur des ions  $\text{HCO}_3^-$  en présence de carbone organique, (2) une augmentation de la vitesse d'élimination de l'atrazine et une augmentation de la production de radicaux  $\text{OH}^\circ$  en présence des ions glycolate en raison du caractère initiateur/promoteur de ce composé et (3) une diminution de la contribution des radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  à l'oxydation de l'atrazine en présence d'ions glycolate.

Les principales tendances ayant ainsi pu être mises en évidence à partir de l'étude des eaux reconstituées, la suite de l'étude a donc consisté à examiner les valeurs en présence de matière organique naturelle.

**Tableau 6** Contribution de chaque entité oxydante à la dégradation de l'atrazine pour différentes concentrations en ions glycolate (temps de contact de 10 minutes).

**Table 6** Contribution of oxidizing species to the removal of atrazine for various concentrations of glycolate ions (10 min contact time).

$[\text{HCO}_3^-] = 0,35 \text{ mM}$			
[Ion glycolate] ( $\mu\text{M}$ )	% $\text{O}_3$	% $\text{OH}^\circ$	% $\text{CO}_3^{\circ-}$
0	7	32	61
129	5	78	17
$[\text{HCO}_3^-] = 7 \text{ mM}$			
[Ion glycolate] ( $\mu\text{M}$ )	% $\text{O}_3$	% $\text{OH}^\circ$	% $\text{CO}_3^{\circ-}$
0	10	2	88
18,25	17	11	72
129	13	41	46

### Les eaux naturelles

De la même manière que pour les eaux reconstituées, des expériences d'ozonation ont été conduites sur les eaux de surface du Clain et de la Vienne et sur une eau du Réseau de distribution de la Ville de Poitiers de concentrations différentes en carbone organique et minéral et dopées en atrazine. La composition chimique de ces eaux a été présentée dans le tableau 2.

Les mêmes expressions que celles employées pour les eaux reconstituées ont servi à calculer les concentrations en radicaux hydroxyle et carbonate présentes dans les eaux naturelles au cours des réactions d'oxydation. Les concentrations en radicaux hydroxyle et carbonate ont été obtenues à partir :

- des valeurs de  $R_{ct}$  calculées par l'intermédiaire de la pente de la droite représentant l'évolution du terme  $([A]_0 - [A])/[A]$  en fonction du temps de contact ;

- des valeurs de  $X$  représentant le coefficient de proportionnalité entre les radicaux  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{CO}_3^{\circ-}$  (tableau 7).

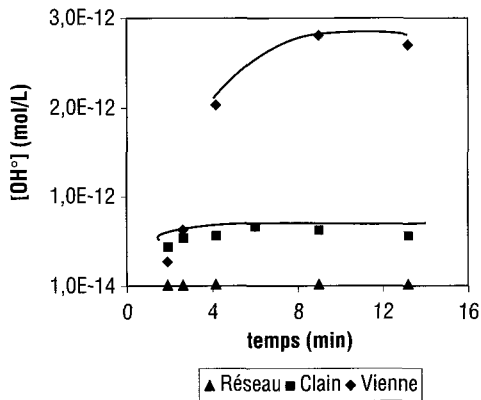
La pente des droites  $([A]_0 - [A])/[A] = f(\tau)$  indique une vitesse d'élimination de l'atrazine la plus importante dans l'eau de la Vienne, c'est-à-dire contenant la plus faible concentration en ions  $\text{HCO}_3^-$ , et la vitesse la plus faible dans l'eau du Réseau, eau de concentration en ions hydrogénocarbonate la plus élevée, ce qui est en accord avec les observations des paragraphes précédents.

La figure 9 représente l'évolution de la concentration en radicaux  $\text{OH}^\circ$  en fonction du temps de contact pour les trois eaux naturelles étudiées. La formation des radicaux hydroxyle est favorisée dans l'eau de la Vienne qui est faiblement chargée en ions hydrogénocarbonate et qui possède une concentration élevée en matière organique alors que la plus faible concentration en radicaux  $\text{OH}^\circ$  a été formée dans l'eau du Réseau en accord avec l'effet inhibiteur des ions  $\text{HCO}_3^-$ . L'eau du Clain qui possède des concentrations moyennes en ions hydrogénocarbonate et en matière organique présente une concentration en radicaux  $\text{OH}^\circ$  intermédiaire par rapport aux deux autres eaux.

**Tableau 7** Pentas des droites  $([A]_0 - [A])/[A] = f(\tau)$ , valeurs des concentrations en ozone dissous, de X et Rct en fonction du temps de contact dans les eaux naturelles ;  $C_o = 0,05 \mu\text{M}$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

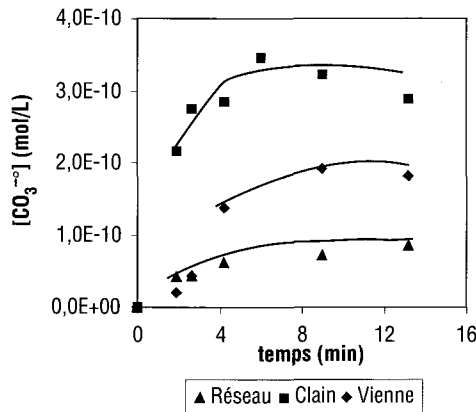
**Table 7** Slopes of  $([A]_0 - [A])/[A] = f(\tau)$ , concentration of dissolved ozone in natural waters for different contact times, X and Rct values;  $C_o = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

Type d'eau	Temps (min)	$[O_3]$ (M)	X	Rct
Réseau Pente = $8.10^{-4}$	1,92	$3,04.10^{-5}$	$2,29.10^3$	$6.10^{-10}$
	2,64	$3,21.10^{-5}$	$2,34.10^3$	$6.10^{-10}$
	4,2	$4,52.10^{-5}$	$2,34.10^3$	$6.10^{-10}$
	9	$5,16.10^{-5}$	$2,47.10^3$	$6.10^{-10}$
	13,2	$6,21.10^{-5}$	$2,48.10^3$	$6.10^{-10}$
Clain Pente = $2,9.10^{-3}$	1,92	$2,67.10^{-5}$	$4,8.10^2$	$1,7.10^{-8}$
	2,64	$3,33.10^{-5}$	$5,0.10^2$	$1,7.10^{-8}$
	4,2	$3,44.10^{-5}$	$5,0.10^2$	$1,7.10^{-8}$
	6	$4,12.10^{-5}$	$5,1.10^2$	$1,6.10^{-8}$
	9	$3,85.10^{-5}$	$5,1.10^2$	$1,6.10^{-8}$
Vienne Pente = $9,3.10^{-3}$	1,92	$4,4.10^{-6}$	$7,29.10^1$	$6,5.10^{-8}$
	2,64	$9,8.10^{-6}$	$6,85.10^1$	$6,5.10^{-8}$
	4,2	$3,14.10^{-5}$	$6,77.10^1$	$6,5.10^{-8}$
	9	$4,33.10^{-5}$	$6,80.10^1$	$6,5.10^{-8}$
	13,2	$4,17.10^{-5}$	$6,72.10^1$	$6,5.10^{-8}$



**Figure 9** Concentrations en radicaux hydroxyle dans les eaux naturelles ;  $C_o = 0,05 \mu\text{M}$  ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .

Concentration of hydroxyl radicals in natural waters;  $C_o = 0.05 \mu\text{M}$ ;  $T^\circ\text{C} = 20 \pm 2$ .



**Figure 10** Concentrations en radicaux carbonate dans les eaux naturelles ;  $Co = 0,05 \mu M$  ;  $T^{\circ}C = 20 \pm 2$ .  
*Concentration of carbonate radicals in natural waters;  $Co = 0.05 \mu M$ ;  $T^{\circ}C = 20 \pm 2$ .*

Les concentrations en radicaux carbonate ont également été reportées en fonction du temps de contact (figure 10). Pour les deux eaux de surface, la tendance observée confirme bien les résultats obtenus à partir des eaux reconstituées. En effet, la formation des radicaux carbonate est davantage inhibée dans l'eau de la Vienne qui contient une faible concentration en ions hydrogénocarbonate et une concentration élevée en matière organique. Cependant bien que la concentration en ions hydrogénocarbonate soit élevée et la concentration en matière organique presque négligeable, la concentration en radicaux carbonate formée dans l'eau du Réseau reste faible. Ce résultat ne va pas dans le même sens que ceux obtenus dans les eaux reconstituées où une importante concentration en ions hydrogénocarbonate et une faible concentration en matière organique favorise la formation des radicaux carbonate. Il peut néanmoins s'expliquer par la faible concentration en radicaux  $OH^{\circ}$  en raison probablement du caractère non promoteur de la matière organique de cette eau.

**Tableau 8** Contribution de chaque entité oxydante à la dégradation de l'atrazine dans les eaux naturelles ;  $Co = 0,05 \mu M$  ;  $T^{\circ}C = 20 \pm 2$ .

**Table 8** *Contribution of the oxidizing species to the removal of atrazine in natural waters;  $Co = 0.05 \mu M$ ;  $T^{\circ}C = 20 \pm 2$ .*

Type d'eaux	% $O_3$	% $OH^{\circ}$	% $CO_3^{\bullet-}$
Réseau	46	11	43
Clain	7	52	41
Vienne	3	88	9

Pour chaque eau, la contribution de chaque entité oxydante ( $O_3$ ,  $OH^{\circ}$  et  $CO_3^{\bullet-}$ ) à l'oxydation de l'atrazine a été calculée (tableau 8). En ce qui concerne les eaux de surface, en accord avec les résultats obtenus à partir des eaux

reconstituées, les radicaux carbonate ne participent que très peu (< 10 %) à l'oxydation de l'atrazine dans l'eau de la Vienne où la concentration en matière organique est importante et la concentration en ions hydrogénocarbonate faible. Pour des concentrations intermédiaires en matière organique et en ions hydrogénocarbonate, comme c'est le cas dans l'eau du Clain, l'atrazine est à la fois oxydé par les radicaux hydroxyle et par les radicaux carbonate.

Les expériences réalisées sur les eaux naturelles ont donc permis de conforter certains résultats importants obtenus à partir des eaux reconstituées et en particulier :

- l'effet inhibiteur des ions  $\text{HCO}_3^-$  sur la concentration en radicaux hydroxyle;
- une diminution de la production des radicaux carbonate lorsque la concentration en matière organique augmente et la concentration en ions  $\text{HCO}_3^-$  diminue;
- une participation significative des radicaux carbonate à l'oxydation de l'atrazine mais qui diminue avec l'augmentation des teneurs en matière organique.

#### 4 – CONCLUSION

Dans la littérature, l'élimination de polluants en solutions aqueuses au cours de l'ozonation est essentiellement attribuée à l'action de l'ozone et des radicaux hydroxyle. Les ions hydrogénocarbonate sont principalement considérés comme des pièges à radicaux hydroxyle inhibant la réaction radicalaire et favorisant l'action de l'ozone. La participation des radicaux carbonate, résultant de l'action des radicaux hydroxyle sur les ions hydrogénocarbonate, aux réactions d'oxydation n'a été que rarement envisagée.

En solution aqueuse contenant du carbone organique et inorganique, le suivi de la concentration en une molécule modèle, l'atrazine, de réactivité connue vis-à-vis de l'ozone, des radicaux  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{CO}_3^{\circ-}$ , nous a permis de mettre en évidence une participation significative des radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  à l'oxydation de cette molécule au cours de l'ozonation. Ainsi, si cette contribution peut être faible (inférieure à 10 %) dans une eau de surface de concentration 4,4 mg/L en carbone organique et 16,6 mg/L en carbone inorganique, elle peut représenter de l'ordre de 40 % dans des eaux de concentrations plus faibles en carbone organique et plus élevées en carbone inorganique (respectivement 2,1 mg  $\text{C}_{\text{org}}$ /L et 48,3 mg  $\text{C}_{\text{inorg}}$ /L). Dans le cas d'une eau de réseau de distribution, nous avons ainsi montré que la participation des radicaux  $\text{CO}_3^{\circ-}$  est très largement supérieure à la participation des radicaux  $\text{OH}^\circ$ .

Les radicaux carbonate peuvent par conséquent être à l'origine d'une part importante de la production des sous-produits d'ozonation des micropolluants. La détermination de la nature des sous-produits et leur mécanisme de formation issus de l'action des radicaux carbonate s'avère ainsi essentielle pour une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation des micropolluants au cours de l'ozonation d'eaux contenant des ions hydrogénocarbonate.

Sur le plan pratique, cette contribution pourra être déterminée sur les stations de traitement à partir de l'analyse d'un composé de réactivité connue vis-à-vis de l'ozone, des radicaux hydroxyle et carbonate et de la mesure de l'ozone dissous en sortie de contacteur.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BADER H. and HOIGNE J. (1982); "Determination of ozone in water by the Indigo Method"; *Ozone Sci. and Eng.*, **4**, 169-176.
- BUXTON G. V., GREENSTOCK C. L., HELMAN W. P. and ROSS W. P. (1988) "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution"; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
- DE LAAT J., BERGER P., POINOT T., KARPEL VEL LEITNER N. and DORE M. (1997) "Modeling the oxidation of atrazine by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Estimation of kinetic parameters"; *Ozone Sci. Eng.*, **19**, 395-408.
- ELOVITZ M. S. and VON GUNTEN U. (1999); "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes: I the Rct concept"; *Ozone Sci. and Eng.*, **21**, 239-260.
- HAAG W. R. and YAO C. C. D. (1992); "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants"; *Environ. Sci. Technol.*, **26**, n° 5, 1005-1013.
- HAAG W. R. and YAO C. C. D. (1993); "Ozonation of US drinking water sources: HO° concentration and oxidation-competition values"; *Ozone in Water and Wastewater Treatment, Proc. 11<sup>th</sup> Ozone World Congress*, San Francisco, CA, vol. 2, 119-126.
- HEWES C.G. and DAVISON R.R. (1971) "Kinetics of ozone decomposition and reaction with organics in water"; *AIChE Journal*, **17**, n° 1, 141-147.
- HOIGNE J. (1998); "Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes"; *The Handbook of Environmental Chemistry* (ed. by J. Hrubec), Vol. 5, Part C, 83-141.
- HOIGNE J. and BADER H. (1983); "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - II"; *Wat. Res.*, **17**, 185-194.
- HUANG J. and MABURY S. (2000); "A new method for measuring carbonate radical reactivity towards pesticides"; *Environ. Toxicol. and Chem.*, **19**, n° 6, 1501-1507.
- KARPEL VEL LEITNER N. and DORE M. (1997); "Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: Consequence on hydrogen peroxide consumption in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems"; *Wat. Res.*, **31**, 6, 1383-1397.
- LARSON R. A. and ZEPP R. (1988); "Reactivity of carbonate radical with aniline derivatives"; *Environ. Toxicol. and Chem.*, **7**, 265-274.
- STAEHELIN J. and HOIGNE J. (1985); "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions"; *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1206-1213.
- XIONG F., CROUE J. P. and LEGUBE B. (1992-b); "Long-term ozone consumption by aquatic fulvic acids acting as precursors of radical chain reactions"; *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1059-1064.
- YAO C.C.D. and HAAG W.R. (1991); "Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants"; *Wat. Res.*, **25**, 7, 761-773.