

# Oxydation de S-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction

## Oxidation of s-triazines by advanced oxidation processes. By-products and kinetic rate constants

J. De Laat, M. Doré and H. Suty

Volume 8, Number 1, 1995

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705211ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705211ar>

[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

De Laat, J., Doré, M. & Suty, H. (1995). Oxydation de S-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 8(1), 23–42. <https://doi.org/10.7202/705211ar>

Article abstract

In this paper, oxidation studies of s-triazines in aqueous solution by advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, et TiO<sub>2</sub>/UV) have been reviewed.

*Oxidation by-products of atrazine:*

Several investigators have shown that N-dealkylated (deethylatrazine and deisopropylatrazine) and acetamido-s-triazines are the primary oxidation by-products of atrazine by O<sub>3</sub> and by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (table 1; fig. 1a). Under conditions which favored the production of hydroxyl radicals (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), trace amounts of hydroxyatrazine may also be formed. These primary by-products are subsequently degraded to give complete N-dealkylated, deaminated, dehalogenated and hydroxylated s-triazines (deethyldeisopropylatrazine, ammelide ammeline, cyanuric acid,...) (table 1). For example, oxidation of deethylatrazine by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yields deethyldeisopropylatrazine as the major by-product (fig. 1b).

Identical by-products are produced by photochemical oxidation (O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV) (table 2; fig. 4 and 5). UV photolysis of atrazine at 253.7 nm (monochromatic radiation) yields hydroxyatrazine as the major product (=0.95 -1.0 mole of hydroxyatrazine formed / mole of atrazine photolysed (fig. 4a) whereas N and N,N'-dealkylated, deaminated and hydroxyderivatives are produced by UV irradiation in the presence of ozone, hydrogen peroxide (fig. 4b) or photosensitisers.

The s-triazine ring is found to be resistant to chemical and photochemical oxidation. Pathways for the degradation of atrazine by molecular ozone (fig. 2) and by hydroxyl radical (fig. 3) are proposed.

*Kinetic rate constants:*

The second-order kinetic rate constants for the reaction of molecular ozone and of hydroxyl radical with atrazine have been determined by several authors from competitive experiments or from kinetic models. The rate constants for the reaction of ozone which have been measured (~ 61 mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at ~ 20°C) indicate that molecular ozone is not very reactive towards atrazine. The rate constants which have been determined for the reaction of hydroxyl radical with atrazine by using different modes of generation of hydroxyl radicals (O<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>; O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; PhotoFenton; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV) are in the order of 2 10<sup>10</sup>[exp]9 - 2.5 10<sup>10</sup>[exp]9 l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at ~ 20°C (table 3).

Rate constants for the reaction of hydroxyl radical with other s-triazines have been determined from competitive kinetic experiments. The relative rate constants show that methylthio s-triazines are far more reactive than methoxy s-triazines, which in turn are more reactive than chloro and hydroxy s-triazines (table 4). The kinetic data also confirm that deethyldeisopropylatrazine and cyanuric acid are very refractory to the oxidation by hydroxyl radical.

# Oxydation de s-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction

Oxidation of s-triazines by advanced oxidation processes. By-products and kinetic rate constants

J. DE LAAT<sup>1</sup>, M. DORE<sup>1</sup> et H. SUTY<sup>2</sup>

Reçu le 2 septembre 1994, accepté le 20 décembre 1994\*.

## SUMMARY

In this paper, oxidation studies of s-triazines in aqueous solution by advanced oxidation processes ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  et  $TiO_2/UV$ ) have been reviewed.

### Oxidation by-products of atrazine:

Several investigators have shown that N-dealkylated (deethylatrazine and deisopropylatrazine) and acetamido-s-triazines are the primary oxidation by-products of atrazine by  $O_3$  and by  $O_3/H_2O_2$  (table 1; fig. 1a). Under conditions which favored the production of hydroxyl radicals ( $O_3/H_2O_2$ ), trace amounts of hydroxyatrazine may also be formed. These primary by-products are subsequently degraded to give complete N-dealkylated, deaminated, dehalogenated and hydroxylated s-triazines (deethyldeisopropylatrazine, ammelide ammeline, cyanuric acid,...) (table 1). For example, oxidation of deethylatrazine by  $O_3/H_2O_2$  yields deethyldeisopropylatrazine as the major by-product (fig. 1b).

Identical by-products are produced by photochemical oxidation ( $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  and  $TiO_2/UV$ ) (table 2; fig. 4 and 5). UV photolysis of atrazine at 253.7 nm (monochromatic radiation) yields hydroxyatrazine as the major product ( $\approx 0.95 - 1.0$  mole of hydroxyatrazine formed/mole of atrazine photolysed; fig. 4a) whereas N and N,N'-dealkylated, deaminated and hydroxyderivatives are produced by UV irradiation in the presence of ozone, hydrogen peroxide (fig. 4b) or photosensitisers.

The s-triazine ring is found to be resistant to chemical and photochemical oxidation. Pathways for the degradation of atrazine by molecular ozone (fig. 2) and by hydroxyl radical (fig. 3) are proposed.

1. Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances, URA 1468, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 40 avenue du recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.
2. Elf Atochem, Centre d'Application de Levallois, 92303 Levallois-Perret Cedex.

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 novembre 1995.

\*\* Communication présentée au Colloque International du GRUTTEE « Les sous-produits de traitement et d'épuration des eaux » les 29 et 30 septembre 1994 à Poitiers.

**Kinetic rate constants:**

The second-order kinetic rate constants for the reaction of molecular ozone and of hydroxyl radical with atrazine have been determined by several authors from competitive experiments or from kinetic models. The rate constants for the reaction of ozone which have been measured ( $\approx 6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $\approx 20^\circ\text{C}$ ) indicate that molecular ozone is not very reactive towards atrazine. The rate constants which have been determined for the reaction of hydroxyl radical with atrazine by using different modes of generation of hydroxyl radicals ( $\text{O}_3 + \text{OH}^-$ ;  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ; PhotoFenton;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ ) are in the order of  $2 \cdot 10^9 - 2.5 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $\approx 20^\circ\text{C}$  (table 3).

Rate constants for the reaction of hydroxyl radical with other *s*-triazines have been determined from competitive kinetic experiments. The relative rate constants show that methylthio *s*-triazines are far more reactive than methoxy *s*-triazines, which in turn are more reactive than chloro and hydroxy *s*-triazines (table 4). The kinetic data also confirm that deethyldeisopropylatrazine and cyanuric acid are very refractory to the oxidation by hydroxyl radical.

**Key-words :** *s*-triazines, advanced oxidation, ozone, hydrogen peroxide, UV irradiation, by-products, hydroxyl radical, kinetics, aqueous solution.

**RÉSUMÉ**

L'étude bibliographique montre que l'oxydation de l'atrazine en milieu aqueux par  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  ne permet qu'une dégradation limitée du pesticide (pas d'ouverture de l'hétérocycle azoté). Ces procédés d'oxydation conduisent aux mêmes sous-produits d'oxydation. Les composés *N*-déalkylés, les acétamido-*s*-triazines et l'hydroxyatrazine constituent les premiers sous-produits de dégradation de l'atrazine. Une oxydation plus poussée conduit par des réactions de *N*-déalkylation, d'hydroxylation et de déamination à la formation de produits finals relativement stables comme la déséthyldeisopropylatrazine, l'amméline, l'ammélide et l'acide cyanurique. La distribution des différents sous-produits en cours d'oxydation dépend du procédé d'oxydation utilisé, des conditions de mise en œuvre du procédé (dose d'oxydants ou d'UV, longueur d'onde d'irradiation,...), des caractéristiques des eaux de dilution (pH, pièges à radicaux hydroxyles,...).

Les études cinétiques indiquent que l'atrazine est relativement réfractaire à une oxydation par l'ozone moléculaire (constante cinétique de l'ordre de  $6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) et est assez réactive vis-à-vis des radicaux hydroxyles (constante cinétique de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ). En ce qui concerne les constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles sur les autres *s*-triazines, les résultats montrent que les méthylthio *s*-triazines sont beaucoup plus réactives que les méthoxy *s*-triazines qui sont elles mêmes légèrement plus réactives que les chloro et hydroxy *s*-triazines. Parmi les sous-produits d'oxydation de l'atrazine, la déséthyldeisopropylatrazine et l'acide cyanurique sont très réfractaires à une oxydation par les radicaux hydroxyles et par l'ozone moléculaire.

**Mots clés :** *s*-triazines, oxydation radicalaire, ozone, peroxyde d'hydrogène, rayonnement UV, sous-produits, radicaux hydroxyles, cinétique, milieu aqueux.

## INTRODUCTION

La contamination des eaux superficielles et souterraines par des pesticides et produits apparentés est de plus en plus fréquente. Parmi les pesticides, les s-triazines comme l'atrazine et la simazine, herbicides très employés en agriculture et pour l'entretien des zones particulières (voies ferrées,...) (MONTIEL, 1989 ; Index Phytosanitaire, 1992) sont les plus fréquemment rencontrées dans les eaux destinées à la production d'eau potable, et parfois à des concentrations supérieures à la concentration maximale admissible dans les eaux de distribution (TRICARD et BUFFAUT, 1991). Des sous-produits de dégradation de l'atrazine dans le milieu naturel par hydrolyse ou par voie biologique (comme la déséthylatrazine) ont aussi été détectés dans les eaux naturelles (ADAMS et THURMAN, 1991 ; SCHOTTER *et al.*, 1994).

Les traitements conventionnels comme la clarification et l'oxydation par le chlore ou le bioxyde de chlore ne permettent pas l'élimination des s-triazines. La potabilisation d'eaux contaminées par les s-triazines peut être assurée par une adsorption sur charbon actif (en poudre ou en grains) ou par des procédés d'oxydation tels que l'ozone ou le système  $O_3/H_2O_2$  (procédé peroxone) (DUGUET *et al.*, 1985, 1992 et 1993 ; PAILLARD *et al.*, 1990 ; RICHARD *et al.*, 1991 ; TANGHE *et al.*, 1992). Les s-triazines étant peu réactives vis-à-vis de l'ozone moléculaire, la dégradation de ces micropolluants organiques lors d'une oxydation par  $O_3$  ou par  $O_3/H_2O_2$  résulte principalement de l'action des radicaux hydroxyles libérés lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau qui est initiée par les ions hydroxyde ou hydroperoxyde (HOIGNE et BADER, 1975 ; STAEHELIN et HOIGNE, 1982). L'efficacité de ces procédés d'oxydation vis-à-vis de la dégradation des micropolluants organiques dépend d'un certain nombre de paramètres tels que le pH, la dose d'oxydant, le coefficient de transfert de l'ozone dans l'eau, ou la concentration en pièges à radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel (ions bicarbonate et matière organique) (DORE, 1989 ; PAILLARD *et al.* 1991a).

Cette étude présente les connaissances actuelles concernant les sous-produits de dégradation de l'atrazine par  $O_3$  et  $O_3/H_2O_2$  ainsi que par d'autres procédés d'oxydation radicalaire ( $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  et  $TiO_2/UV$ ) et la réactivité de différentes s-triazines vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

## SOUS-PRODUITS D'OXYDATION DE L'ATRAZINE

### Oxydation par $O_3$ et par $O_3/H_2O_2$

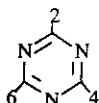
Durant ces dernières années, un certain nombre de travaux ont été consacrés à l'identification par analyses en chromatographie en phase gazeuse avec une détection par spectrométrie de masse des sous-produits d'oxydation de l'atrazine par  $O_3$  ou par  $O_3/H_2O_2$ . Au cours de ces travaux, l'oxydation a été effectuée à partir de solutions aqueuses contenant plusieurs  $mg\ l^{-1}$  d'atrazine

(LEGUBE *et al.*, 1987 : [atrazine]<sub>0</sub> = 44 mg l<sup>-1</sup>, pH = 5, dose d'ozone 19 mol mol<sup>-1</sup> ; KEARNEY *et al.*, 1988 : [atrazine]<sub>0</sub> = 33 mg l<sup>-1</sup>, pH = 6,5 , 8 et 10, dose d'ozone 2,4 mol mol<sup>-1</sup> ; HAPEMAN-SOMICH *et al.*, 1992 : [atrazine]<sub>0</sub> = 32 à 47 mg l<sup>-1</sup>, pH = 6, dose d'ozone 1,4 mol mol<sup>-1</sup> ; et CHRAMOSTA *et al.*, 1993 : [atrazine]<sub>0</sub> = 5 à 30 mg l<sup>-1</sup>, pH = 7,5, dose d'ozone 0 à 7 mol mol<sup>-1</sup>, dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 0 ou 0,5 mole H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mole O<sub>3</sub>) ou quelques µg l<sup>-1</sup> d'atrazine (ADAMS *et al.*, 1990 : [atrazine]<sub>0</sub> = 5,5 µg l<sup>-1</sup>, pH = 5, 7 et 9, dose d'ozone ≤ 960 mol mol<sup>-1</sup> ; ADAMS et RANDTKE, 1992 : [atrazine]<sub>0</sub> = 15 µg l<sup>-1</sup>, pH = 5, 7 et 9, dose d'ozone ≤ 6150 mol mol<sup>-1</sup>).

Les composés identifiés (*tabl. 1*) montrent que l'oxydation de l'atrazine par O<sub>3</sub> ou par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'ouvre pas l'hétérocycle azoté mais conduit à la formation de nombreuses autres s-triazines : composés N et N,N'-déalkylés, acétamido-s-triazines, composés hydroxylés et composés déaminés.

**Tableau 1** Sous-produits d'oxydation de l'atrazine par O<sub>3</sub> et par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Table 1** Oxidation by-products of atrazine by O<sub>3</sub> or by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

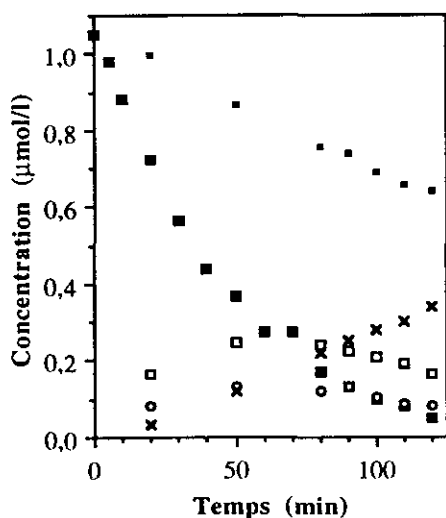


Position du substituant			Références*
2	4	6	
Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Atrazine
Cl	NH <sub>2</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Déséthylatrazine
Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Désisopropylatrazine
Cl	NHCOCH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-chloro-4-acétamido-6-isopropyl-s-triazine
Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	2-chloro-4-éthyl-6-acétamido-s-triazine
OH	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Hydroxyatrazine
Cl	NHCOCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	2-chloro-4,6-diacétamido-s-triazine
Cl	NHCOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	2-chloro-4-acétamido-6-amino-s-triazine
Cl	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Déséthyl-désisopropylatrazine
Cl	NH <sub>2</sub>	OH	2-chloro-4-amino-6-hydroxy-s-triazine
OH	NH <sub>2</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-hydroxy-4-amino-6-isopropyl-s-triazine
OH	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	2-hydroxy-4-éthyl-6-amino-s-triazine
OH	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Amméine
OH	OH	NH <sub>2</sub>	Ammélide
OH	OH	OH	Acide cyanurique

\* Références : (1) : LEGUBE *et al.* (1987) ; (2) : KEARNEY *et al.* (1988) ; (3) : ADAMS *et al.* (1990) ; (4) : HAPEMAN-SOMICH *et al.* (1992) ; (5) : ADAMS and RANDTKE (1992) ; (6) : CHRAMOSTA *et al.* (1993).

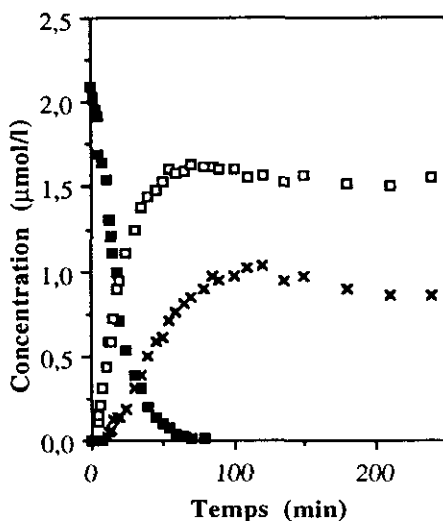
En ce qui concerne les productions des sous-produits de réaction, les analyses quantitatives réalisées par KEARNEY *et al.* (1988), ADAMS et RANDTKE (1992), HAPEMAN-SOMICH *et al.* (1992), HULSEY *et al.* (1993) et par CHRAMOSTA (1993) montrent en particulier que la distribution des sous-produits d'oxydation dépend du pH, du taux ou du temps d'oxydation, et du procédé d'oxydation (O<sub>3</sub> ou par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Les analyses montrent généralement que les premiers sous-produits de dégradation de l'atrazine par  $O_3$  ou par  $O_3/H_2O_2$  sont essentiellement la déséthylatrazine et la désisopropylatrazine (fig. 1a), la 4-acétamido-2-chloro-6-isopropylamino-s-triazine et la 4-acétamido-2-chloro-6-éthylamino-s-triazine. La formation de ces composés indique que les entités réactives (ozone moléculaire, radicaux hydroxyyles) réagissent principalement sur les groupements alkylamino de l'atrazine (les groupements  $-NHCH_2CH_3$  et  $-NHCH(CH_3)_2$  étant soit transformés en groupement  $-NHCOCH_3$ , soit en groupement  $-NH_2$ ). L'hydroxyatrazine peut aussi être formée à l'état de traces en début de réaction, notamment dans des conditions favorisant les processus d'oxydation par voie radicalaire (pH élevé, ou présence de peroxyde d'hydrogène) (ADAMS et RANDKE, 1992).



- At
- DEA
- DIA
- × DEIA
- At+DEA+DIA+DEIA

Figure 1a



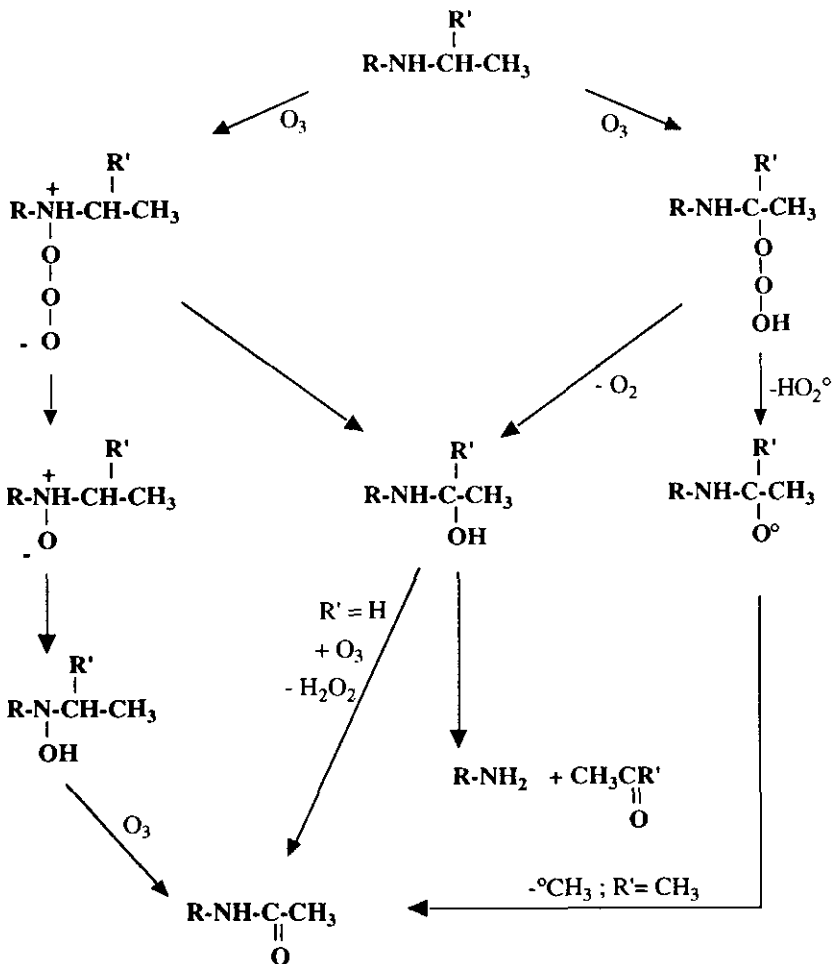
- DEA
- DEIA
- × Produit non identifié (aire du pic)

Figure 1b

**Figure 1** Évolution des concentrations en atrazine (At), déséthylatrazine (DEA), désisopropylatrazine (DIA) et en déséthyldeisopropylatrazine (DEIA) observées lors de l'oxydation de solutions d'atrazine (fig. 1a) et de déséthylatrazine (fig. 1b) par  $O_3/H_2O_2$  dans l'eau ultra-pure tamponnée (Conditions expérimentales : Tampon phosphates : pH = 7,5 ;  $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ; Réacteur semi-continu : Débit d'ozone :  $\approx 300 \mu\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) (DE LAAT *et al.*, 1994a).

*Productions of deethylatrazine (DEA), deisopropylatrazine (DIA) and deethyldeisopropylatrazine (DEIA) observed during the oxidation of atrazine (At, fig. 1a) and of deethylatrazine (DEA, fig. 1b) by  $O_3/H_2O_2$  (Experimental conditions: Ultrapure water; phosphate buffer pH = 7.5;  $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ; Semi-batch reactor: Ozone dose:  $\approx 300 \mu\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) (DE LAAT *et al.*, 1994a).*

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel, l'ozone moléculaire peut réagir sur les amines (BAILEY, 1982 ; ELMGHARI-TABIB *et al.*, 1982) par attaque électrophile sur le doublet de l'atome d'azote des groupements alkylamino pour former des composés d'addition qui conduiraient ensuite à la formation d'hydroxylamines ainsi qu'à la production éventuelle d'alcools par réarrangement intramoléculaire, ces composés conduisant ensuite à la production de composés N-déalkylés et d'amides (fig. 2). Dans le cas où les amines sont substituées par des groupements alkyles primaires et secondaires (comme les groupements éthyle et isopropyle), l'ozone peut aussi réagir sur le carbone placé en  $\alpha$  de l'atome d'azote par insertion 1,3 dipolaire pour donner des hydrotrioxydes qui se décomposent en milieu aqueux pour donner des composés N-déalkylés et d'amides par diverses voies de décomposition (fig. 2).



**Figure 2** Mécanisme d'action de l'ozone moléculaire sur les amines secondaires.  
Proposed pathways for the reaction of molecular ozone with secondary amines.

Dans le cas d'un mécanisme radicalaire, les radicaux hydroxyles réagissent sur les amines secondaires par abstraction d'un atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote ou à un carbone placé en  $\alpha$  de l'atome d'azote et les radicaux organiques formés peuvent ensuite conduire à la formation de composés N-déalkylés (SIMIC *et al.*, 1971 ; VON SONNTAG et SCHUCHMANN, 1991) (fig. 3). Les mécanismes réactionnels et en particulier les réactions conduisant à la formation des amides sont cependant très complexes et encore mal connus.

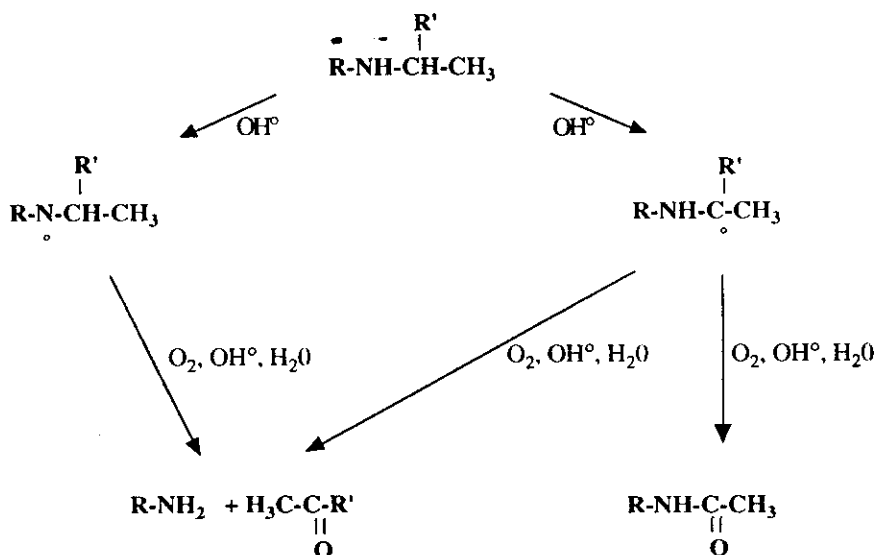


Figure 3 Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles sur les amines secondaires.

*Proposed pathways for the reaction of hydroxyl radicals with secondary amines.*

Les premiers sous-produits d'oxydation de l'atrazine (déséthylatrazine, désisopropylatrazine, 4-acétamido-2-chloro-6-isopropylamino-s-triazine, 4-acétamido-2-chloro-6-éthylamino-s-triazine, hydroxyatrazine) peuvent ensuite, par des réactions similaires de N-déalkylation, de déamination, d'hydroxylation, conduire aux autres composés présentés dans le tableau 1. C'est ainsi qu'en suivant l'ozonation de la désisopropylatrazine et de l'hydroxyatrazine, ADAMS et RANDTKE (1992) ont constaté que la désisopropylatrazine conduit à la formation de la déséthylidésisopropylatrazine et de la 2-chloro-4-acétamido-6-amino-s-triazine et que l'hydroxyatrazine conduit préférentiellement à la formation de l'hydroxydéséthylatrazine plutôt qu'à la formation d'hydroxydésisopropylatrazine. Dans le cas de la déséthylatrazine (fig. 1b ; DE LAAT *et al.*, 1994), l'oxydation par  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  conduit principalement à la formation de la déséthylidésisopropylatrazine (environ 0,8 mole/mole) et d'un autre produit qui n'a pas été identifié et qui pourrait être, d'après les expériences similaires



effectuées par HAPEMAN-SOMICH *et al.* (1992), un acétamido-s-triazine (2-chloro-4-acétamido-6-amino-s-triazine). HAPEMAN-SOMICH *et al.* (1992) ont également montré que les groupements aminoalkyls ( $-\text{NHCH}_2\text{CH}_3$  ;  $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ) sont plus rapidement attaqués par l'ozone à  $\text{pH} = 6$  que le groupement acétamido ( $-\text{NHCOCH}_3$ ), qui est lui-même plus réactif que le groupement amine ( $-\text{NH}_2$ ).

Par ailleurs, des analyses en CG/SM ont également mis en évidence des sous-produits ayant un ou deux atomes de carbone comme l'acétaldéhyde, et les acides formique et acétique, qui peuvent résulter de l'oxydation des groupements alkyls (éthyl et isopropyl) (CHRAMOSTA, 1993).

### Oxydation par $\text{O}_3/\text{UV}$ , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{TiO}_2/\text{UV}$

La photolyse UV de l'ozone dissous et du peroxyde d'hydrogène constituent d'autres voies de génération de radicaux hydroxyles (DORE, 1989). La dégradation des micropolluants organiques par ces procédés d'oxydation radicalaire peut résulter de processus d'oxydation radicalaire faisant intervenir les radicaux hydroxyles et de réactions de photolyse directe dans le cas de composés absorbant le rayonnement UV émis par les lampes.

*Photolyse UV de l'atrazine* : Compte tenu du spectre d'absorption de l'atrazine en milieu aqueux (bandes maximales d'absorption vers 220 nm avec un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de  $35\,000\ \text{l mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$  et vers 260 nm avec un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de  $3500\ \text{l mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ ), l'atrazine peut être photolysée par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV à 253,7 nm (rayonnement principal émis par les lampes à vapeur de mercure basse pression) de solutions d'atrazine dans l'eau et dans le méthanol conduit respectivement à la formation d'hydroxyatrazine (fig. 4a) et de méthoxyatrazine avec des rendements proches d'une mole par mole d'atrazine photolysée en début de réaction (PAPE et ZABIK, 1970 ; KHAN et SCHNITZER, 1978 ; NICK *et al.*, 1992 ; DE LAAT *et al.*, 1995). La formation d'hydroxyatrazine (NICK *et al.*, 1992) pourrait résulter d'une coupure homolytique de la liaison C-Cl suivie d'un transfert d'électron entre les deux radicaux formés et de la réaction du carbocation avec l'eau (réactions 1-4), soit d'une coupure hétérolytique de la molécule d'atrazine à l'état excité qui est favorisée par les solvants polaires comme l'eau (réactions 1 + 5 + 4) :



Pour des longueurs d'onde d'irradiation voisines de 200 – 220 nm, (lampes moyenne ou haute pression, lampe basse pression avec émission à 184,9 nm), la photodécomposition de l'atrazine conduit à la formation de nombreux autres sous-produits (LE BRUN, 1992 ; *tabl. 2*) par photolyse directe ou

par des réactions secondaires faisant intervenir des espèces radicalaires issues de la photolyse de l'eau. Par ailleurs, l'irradiation UV de solutions aqueuses d'atrazine en présence de photosensibilisateurs comme l'acétone (BURKARD et GUTH, 1976), d'acides fulviques (KHAN et SCHNITZER, 1978) ou de riboflavine (REJTO *et al.*, 1983) conduit à la formation de dérivés N et N,N' déalkylés de l'atrazine et de l'hydroxyatrazine (tabl. 2).

*Oxydation par  $H_2O_2/UV$  et  $O_3/UV$*  : la présence de peroxyde d'hydrogène ou d'ozone permet une dégradation plus rapide de l'atrazine en raison de la participation des radicaux hydroxyles libérés lors de la photolyse de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène. Les travaux réalisés sur l'oxydation de l'atrazine par  $H_2O_2/UV$  (DE LAAT *et al.*, 1995) et par  $O_3/UV$  (KEARNEY *et al.*, 1984 ; 1987) ont permis de caractériser quelques sous-produits. Les sous-produits qui ont été identifiés sont aussi les mêmes que ceux produits lors d'une oxydation par  $O_3$  et par  $O_3/H_2O_2$  (tabl. 2). La distribution des sous-produits en fonction du

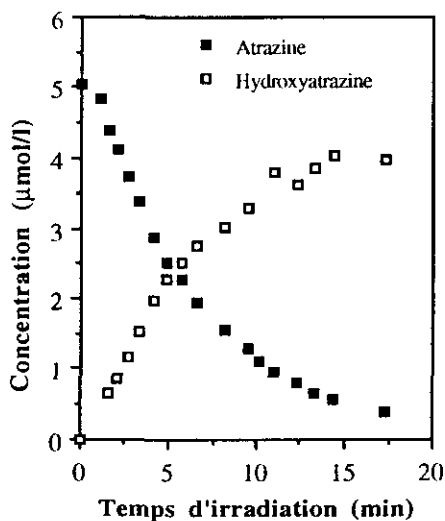


Figure 4a

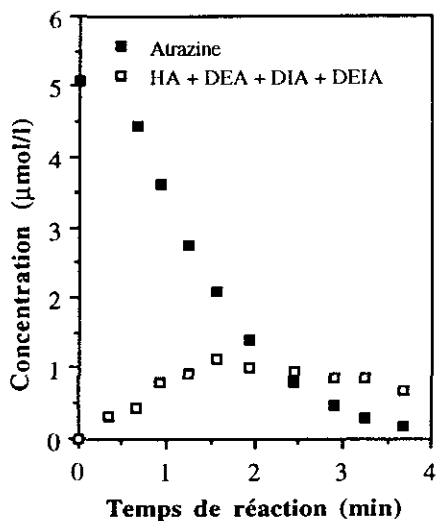


Figure 4b

**Figure 4** Évolution des concentrations en atrazine et en hydroxyatrazine et de la concentration totale en hydroxyatrazine (HA), en déséthylatrazine (DEA), en déséthyldeisopropylatrazine (DIA) et en déséthyldeisopropylatrazine (DEIA) observées lors de l'irradiation UV à 253,7 nm de solutions d'atrazine en absence (fig. 4a) et en présence de peroxyde d'hydrogène (fig. 1b). (Conditions expérimentales : Réacteur discontinu : Volume = 4 l ; Eau ultra-pure non tamponnée pH = 5.3 ; Lampe Hanau 15/20 :  $I_0 = 5 \cdot 10^{-6}$  Einstein  $s^{-1}$  ;  $[H_2O_2]_0 = 0$  ou  $7 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$  ; 20 °C) (DE LAAT *et al.*, 1995).

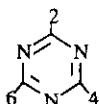
*Concentrations of oxidation by-products (HA: hydroxyatrazine; DEA: deethylatrazine; DIA: deisopropylatrazine; DEIA: Deethyldeisopropylatrazine) measured in solutions of atrazine treated by UV irradiation alone (fig. 4a) and by  $H_2O_2/UV$  (fig. 4b). (Experimental conditions: Batch reactor; Volume = 4 l; Ultrapure water pH = 5.3; UV lamp: Hanau 15/20; UV intensity at 253.7 nm:  $5 \cdot 10^{-6}$  Einstein  $s^{-1}$ ;  $[H_2O_2]_0 = 0$  or  $7 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ ) (DE LAAT *et al.*, 1995) .*

taux d'avancement de la réaction dépend des conditions de mise en œuvre des procédés  $H_2O_2/UV$  et par  $O_3/UV$  (dose d'oxydant, type de lampe, pH,...) avec une production plus importante de sous-produits hydroxylés en début de réaction par rapport à une oxydation par  $O_3$  ou par  $O_3/H_2O_2$  car l'hydroxyatrazine est le principal produit de photolyse de l'atrazine à 253,7 nm.

La figure 4b qui présente des résultats obtenus pour l'oxydation de l'atrazine par  $H_2O_2/UV$  montre ainsi que la production totale de sous-produits facilement analysables en chromatographie en phase liquide avec détection UV (hydroxyatrazine, déséthylatrazine, désisopropylatrazine, déséthyl-désisopropylatrazine) ne représente dans les conditions expérimentales utilisées par les auteurs qu'environ 25 % de la quantité d'atrazine éliminée en début de réaction. Les nombreux autres sous-produits apparaissant sur les chromatogrammes correspondent à des composés très polaires (sous-produits d'oxydation de l'hydroxyatrazine) et n'ont pas été dosés.

**Tableau 2** Sous-produits d'oxydation de l'atrazine par UV, par  $O_3/UV$  et par  $H_2O_2/UV$ .

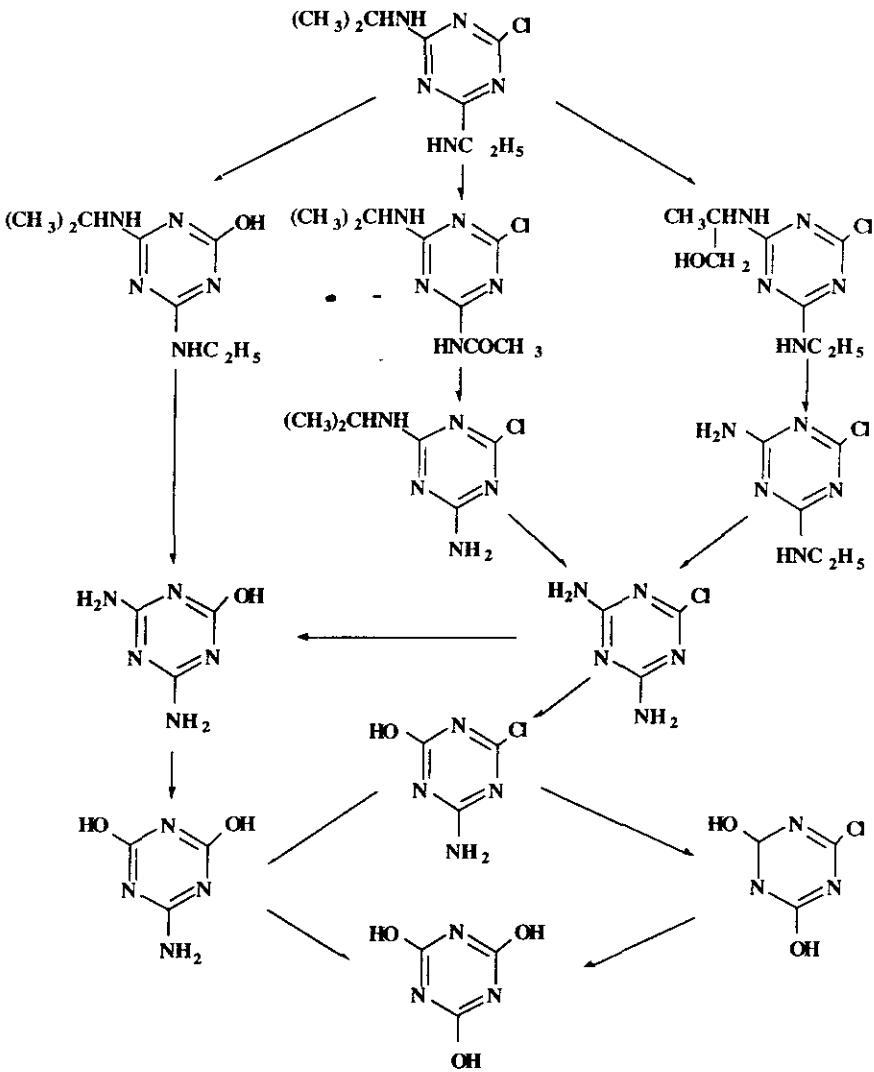
**Table 2** Oxidation by-products of atrazine by UV, by  $O_3/UV$  and  $H_2O_2/UV$



Position du substituant				UV + photo UV sensibilisateur	$O_3 +$ UV	$H_2O_2 +$ UV
2	4	6				
Cl	$NHCH_2CH_3$	$NHCH(CH_3)_2$	Atrazine			
Cl	$NH_2$	$NHCH(CH_3)_2$	Déséthylatrazine	6	2, 4	8
Cl	$NHCH_2CH_3$	$NH_2$	Désisopropylatrazine	6	2	8
Cl	$NHCOCH_3$	$NHCH(CH_3)_2$	2-chloro-4-acétamido-6-isopropyl-atrazine		4	
OH	$NHCH_2CH_3$	$NHCH(CH_3)_2$	Hydroxyatrazine	1, 3	3	5 8
Cl	$NH_2$	$NH_2$	Déséthyl-désisopropylatrazine	6	2, 4	8
OH	$NH_2$	$NHCH(CH_3)_2$	2-hydroxy-4-amino-6-isopropyl-atrazine		2,3	5
OH	$NHCH_2CH_3$	$NH_2$	2-hydroxy-4-éthyl-6-amino-s-triazine	6	2, 3	5
OH	$NH_2$	$NH_2$	Amméline	6	2,3	5

(1) : PAPE et ZABIK (1970 et 1972) ; (2) : BURKARD et GUTH (1976) ; (3) : KHAN et SCHNITZER (1978) ; (4) : REJTO M *et al.* (1983) ; (5) : KEARNEY *et al.* (1984) ; (6) : LEBRUN (1992) ; (7) : NICK *et al.* (1992) ; (8) : DE LAAT *et al.* (1995).

**Oxydation par  $TiO_2/UV$**  : Les travaux réalisés par PELIZETTI et ses collaborateurs (1990, 1991, 1992) ont montré que l'acide cyanurique constitue le principal produit final de dégradation de l'atrazine par  $TiO_2/UV$ . Le mécanisme d'oxydation qui fait intervenir des réactions à la surface des particules de  $TiO_2$  et des réactions radicalaires en phase liquide (radicaux hydroxyles,...) comprend également des réactions d'hydroxylation, de N et N,N'-déalkylation et de déamination (fig. 5).



**Figure 5** Schéma de dégradation de l'atrazine par  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (PELIZETTI *et al.*, 1992).  
*Oxidation pathway of atrazine by  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (PELIZETTI *et al.*, 1992).*

## CONSTANTES CINÉTIQUES DE RÉACTION DE L'OZONE MOLÉCULAIRE ET DES RADICAUX HYDROXYLES SUR LES S-TRIAZINES

### Réactivité de l'ozone moléculaire sur les s-triazines

Les valeurs des constantes cinétiques de réaction de l'ozone moléculaire sur l'atrazine et sur la simazine ont été déterminées par YAO et HAAG (1991) à partir d'expériences effectuées en réacteur discontinu avec des solutions de s-triazines (12 à 80  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ), préparées dans l'eau ultrapure tamponnée à pH =  $4,1 \pm 0,2$  (tampon phosphates ; T : 19 à 26 °C) et enrichies en pièges à radicaux hydroxyles ([terbutanol] = 10  $\text{mmol l}^{-1}$ ). En suivant l'évolution de la concentration en s-triazine, YAO et HAAG (1991) ont obtenu des valeurs de constantes cinétiques égales à ( $6,0 \pm 0,3$ )  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour l'atrazine et ( $4,8 \pm 0,2$ )  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour la simazine. Des valeurs légèrement différentes ont été mesurées en suivant l'évolution de la concentration en ozone en fonction du temps (13 à 24  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour l'atrazine).

XIONG et GRAHAM (1992) ont également déterminé les valeurs de constantes cinétiques de réaction de l'ozone moléculaire sur l'atrazine et la simazine en réacteur discontinu. Des expériences de cinétique compétitive ont été effectuées en milieu neutre (pH = 7,5) en présence de pièges à radicaux hydroxyles (0,1  $\text{mmol l}^{-1}$  de bicarbonate de sodium) et en milieu acide (pH = 2) sur des solutions d'atrazine ( $\approx 8 \mu\text{mol l}^{-1}$ ) et de simazine ( $\approx 2 \mu\text{mol l}^{-1}$ ) préparées dans l'eau ultrapure (T =  $20 \pm 3$  °C). Ils ont obtenu pour l'atrazine les valeurs de 2,25  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  à pH = 2 et 12,24  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  à pH = 7,5 et pour la simazine les valeurs de 3,34  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  à pH = 2 et 17,32  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  à pH = 7,5. Les valeurs plus élevées obtenues à pH 7,5 peuvent vraisemblablement être expliquées par une participation de processus d'oxydation radicalaire dans la décomposition des s-triazines.

Lors de l'ozonation de solutions aqueuses d'atrazine ( $[\text{Atrazine}]_0 = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  ; pH 2 ; [Terbutanol]<sub>0</sub> =  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) en réacteur discontinu et en présence d'une concentration constante en ozone dissous dans le réacteur, BELTRAN *et al.* (1994) ont obtenu une valeur de constante cinétique égale à 4,5  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  à 20 °C et à pH 2 (valeur calculée à partir des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de disparition de l'atrazine). Compte tenu de la constante de dissociation de l'atrazine (pKa = 1,6), cette valeur conduit à une valeur de constante cinétique de réaction de l'ozone moléculaire sur la forme moléculaire de l'atrazine égale à 6,3  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  à 20 °C. Cette valeur confirme celle déterminée par YAO et HAAG (1991).

### Réactivité des radicaux hydroxyles sur l'atrazine et la simazine

Les valeurs des constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles sur l'atrazine ont récemment été déterminées par différentes méthodes de mesures (cinétique compétitive ou modèle cinétique) et en utilisant différentes voies de production de radicaux hydroxyles ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$  ;  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ; photo-Fenton) (tabl. 3).

**Tableau 3** Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles sur l'atrazine.

**Table 3** Kinetic rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with atrazine.

Auteurs	PAILLARD <i>et al.</i> (1991b)	HAAG et YAO (1992)	DE LAAT <i>et al.</i> (1994)	BELTRAN <i>et al.</i> (1993)	TACE (1993)	DE LAAT <i>et al.</i> (1995)
Production de radicaux OH	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /U V	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
Température	20 °C	20 °C	20 °C	≈ 20 °C	20 °C	20 °C
pH		3,6 ± 0,1	7-7,5	4,0 ± 0,5	7	6 à 9
Méthode	Modèle cinétique	Cinétique compétitive	Cinétique compétitive	Modèle cinétique	Modèle cinétique	Modèle cinétique
k <sub>Atrazine</sub> (l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	6,6 10 <sup>10</sup>	2,6 ± 0,4 10 <sup>9</sup>	2,4 ± 0,3 10 <sup>9</sup>	1,8 10 <sup>10</sup>	2,7 ± 0,4 10 <sup>9</sup>	2,1 ± 0,1 10 <sup>9</sup>

*Oxydation par O<sub>3</sub> ou par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* : en utilisant un modèle cinétique pour l'oxydation de l'atrazine par O<sub>3</sub> et par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau ultra-pure (en absence ou en présence de substances humiques et d'ions bicarbonate) et dans huit échantillons d'eaux naturelles provenant de diverses origines, PAILLARD *et al.* (1991b) ont évalué la valeur de constante cinétique de réaction des radicaux hydroxyles sur l'atrazine à environ 6,6 10<sup>10</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Les expériences de cinétique compétitive effectuées au laboratoire (CHRAMOSTA *et al.*, 1993 ; DE LAAT *et al.* 1994a et 1994b) ont permis d'estimer les valeurs des constantes cinétiques relatives et absolues de réaction des radicaux hydroxyles sur plusieurs s-triazines. L'oxydation des solutions de s-triazines (concentrations de l'ordre de 1 µmol l<sup>-1</sup>) par O<sub>3</sub> et par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été effectuée dans différentes eaux de dilution (eau ultrapure tamponnée, eau de distribution) et dans différents réacteurs. Dans le cas de l'atrazine, les résultats obtenus ont conduit à une valeur de constante cinétique de l'ordre de 1,7 10<sup>9</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> en utilisant le chlorobenzène comme composé de référence (CHRAMOSTA *et al.*, 1993) et de l'ordre de 2,4 10<sup>9</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> en utilisant l'ion paranitrobenzoate comme composé de référence (DE LAAT *et al.* 1994).

*Oxydation par le procédé « photo-Fenton »* : en utilisant le procédé « photo-Fenton » comme source de production de radicaux hydroxyles, HAAG et YAO (1992) ont obtenu par cinétique compétitive (compétiteur : acétophénone) des valeurs égales à (2,6 ± 0,4) 10<sup>9</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour l'atrazine et (2,8 ± 0,2) 10<sup>9</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour la simazine. Les expériences ont été réalisées en réacteur discontinu avec des solutions de s-triazines (20 µmol l<sup>-1</sup>) dans l'eau ultrapure (pH = 3,6 ± 0,1 ; T ≈ 20 °C).

*Oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV* : la vitesse de dégradation de l'atrazine par photolyse UV du peroxyde d'hydrogène résulte à la fois d'une photolyse directe de la molécule d'atrazine qui absorbe fortement le rayonnement UV entre 200 et 300 nm et de processus d'oxydation radicalaire faisant intervenir les radicaux hydroxyles libérés lors de la photolyse du peroxyde d'hydrogène.

En absence de peroxyde d'hydrogène, les valeurs de rendement quantique de photolyse de l'atrazine à 253,7 nm (rayonnement principal émis par les

lampes à vapeur de mercure basse pression), rencontrées dans la littérature varient entre 0,4 et 0,5 molécule d'atrazine éliminée par photon absorbé. Ces valeurs ont été calculées par les différents auteurs avec des valeurs de coefficient d'extinction molaire variant de 2500 à 4000 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 254 nm (NICK *et al.*, 1992 ; TACE *et al.*, 1992 ; BELTRAN *et al.*, 1993 ; HESSLER *et al.*, 1993 ; DE LAAT *et al.*, 1995).

En présence de peroxyde d'hydrogène, la constante cinétique de réaction des radicaux hydroxyles sur l'atrazine (concentrations initiales : 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup>) a pu être déterminée à partir d'expériences d'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV en utilisant de fortes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène (10<sup>-1</sup> à 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup>) afin de négliger les réactions de photolyse directe. Les valeurs qui ont ainsi été estimées ont respectivement été de 2,9 10<sup>9</sup> (TACE, 1993) et 2,1 10<sup>9</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (DE LAAT *et al.*, 1995) à 20 °C. Cette dernière valeur qui est plus fiable en raison de l'utilisation d'une lampe UV n'émettant pas de rayonnement secondaire à 185 nm, a par ailleurs été confirmée lors d'expériences d'oxydation effectuées avec des solutions beaucoup moins concentrées en peroxyde d'hydrogène (10<sup>-5</sup> à 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>). Dans ces conditions, la vitesse de décomposition de l'atrazine par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV dans des réacteurs cylindriques équipés d'une lampe à vapeur de mercure basse pression en position axiale a été correctement décrite par un modèle cinétique prenant en compte à la fois les réactions de photolyse directe et les réactions d'oxydation par les radicaux hydroxyles (DE LAAT *et al.*, 1995).

Par cinétique compétitive, BELTRAN *et al.* (1993) ont obtenu une valeur de constante cinétique plus élevée (1,8 10<sup>10</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) à partir d'expériences d'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV de solutions d'atrazine (77 µmol l<sup>-1</sup>) et de phénol (compétiteur) préparées dans l'eau ultrapure enrichie en atrazine (pH = 4,0 ± 0,5). Les réactions de photolyse directe des molécules organiques (atrazine et phénol) n'ont pas été prises en compte dans le calcul.

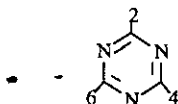
En conclusion, les valeurs de la constante cinétique de réaction des radicaux hydroxyles sur l'atrazine rencontrées dans la littérature sont comprises entre 1,7 10<sup>9</sup> et 6,6 10<sup>10</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> à température ambiante. La valeur la plus probable qui se situe autour de 2 10<sup>9</sup> à 2,5 10<sup>9</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> indique que les radicaux hydroxyles sont assez réactifs vis-à-vis de l'atrazine et que la dégradation de ce micropolluant en milieu aqueux très dilué par les procédés O<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> résultera principalement de processus d'oxydation radicalaire.

### Réactivité des radicaux hydroxyles sur d'autres s-triazines

Le tableau 4 présente les valeurs des constantes cinétiques relatives (rapport  $k_M/k_{\text{Atrazine}}$ , composé de référence : atrazine) et absolues de réaction des radicaux hydroxyles sur quelques s-triazines (chloro-2, hydroxy-2, méthoxy-2 et méthylthio-2 s-triazines) qui ont été obtenues au laboratoire à partir d'expériences de cinétique compétitive et dans des conditions similaires d'oxydation par O<sub>3</sub> ou par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (solutions préparées dans l'eau ultra-pure tamponnée à pH 7,5, eau de distribution). La comparaison des valeurs de constantes cinétiques relatives de réaction permet d'établir une échelle de réactivité des différentes s-triazines vis-à-vis des radicaux hydroxyles et de montrer l'influence de certains substituants sur la réactivité des composés.

**Tableau 4** Constantes cinétiques relatives ( $k_M/k_{\text{Atrazine}}$ ) et absolues ( $k_M$ ) de réactions des radicaux hydroxyles sur quelques s-triazines (CHRAMOSTA *et al.*, 1993 ; DE LAAT *et al.*, 1994a et 1994 b).

**Table 4** Relative ( $k_M/k_{\text{Atrazine}}$ ) and absolute ( $k_M$ ) rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with s-triazines (CHRAMOSTA *et al.*, 1993; DE LAAT *et al.*, 1994a et 1994 b).



Position du substituant			Nom usuel	$k_M$ / $k_{\text{Atrazine}}$	$k_M$ / $k_{\text{PNB}}$	$k_M^*$ $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2	4	6				
Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Simazine	1,28	1,19	3,1 10 <sup>9</sup>
Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Atrazine	1,00	0,93	2,4 10 <sup>9</sup>
Cl	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Propazine	0,75	0,70	1,8 10 <sup>9</sup>
Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Terbutylazine	1,15	1,07	2,8 10 <sup>9</sup>
Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	Cyanazine	0,56	0,71	1,9 10 <sup>9</sup>
Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Désisopropylatrazine	0,76	0,71	1,9 10 <sup>9</sup>
Cl	NH <sub>2</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Déséthylatrazine	0,51	0,47	1,2 10 <sup>9</sup>
Cl	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Déséthyl désisopropylatrazine	< 0,02	< 0,02	< 5 10 <sup>7</sup>
OH	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Hydroxyatrazine	1,09	1,01	2,6 10 <sup>9</sup>
OH	OH	OH	Acide cyanurique	<< 0,01	<< 0,01	<< 2 10 <sup>7</sup>
OCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Simétone	1,95	1,81	4,7 10 <sup>9</sup>
OCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Atratone	1,37	1,27	3,3 10 <sup>9</sup>
SCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Simétrine	> 10	> 10	> 10 <sup>10</sup>
SCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Amétrine	> 10	> 10	> 10 <sup>10</sup>

\* Constante cinétique de réaction du composé de référence,  $k_{\text{PNB,OH}^\bullet} = 2,6 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  d'après BUXTON *et al.* (1988).

Les résultats présentés dans le tableau 4 montrent ainsi que :

– la simazine est plus réactive vis-à-vis des radicaux hydroxyles que l'atrazine. Ceci est en accord avec les constantes cinétiques obtenues par HAAG et YAO (1992) et avec des résultats obtenus sur les usines de production d'eau potable qui montrent que les rendements d'élimination de la simazine par O<sub>3</sub> ou par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont en général légèrement supérieurs à ceux observés pour l'atrazine (RICHARD *et al.*, 1991, PRADOS *et al.*, 1992) ;

– certains sous-produits d'oxydation de l'atrazine (déséthylatrazine, désisopropylatrazine) sont moins réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles que le composé initial. Signalons que l'ordre de réactivité Atrazine > Désisopropylatrazine > Déséthylatrazine a aussi été observé par ADAMS et RANDKE (1992) en mesurant les valeurs des constantes cinétiques apparentes de disparition de ces composés en réacteur continu (ozonation à pH = 7 ; [s-triazines]<sub>0</sub> = 5 à 10 µg l<sup>-1</sup> ; 20 °C) ;

– la déséthyl désisopropylatrazine et l'acide cyanurique sont très réfractaires à un oxydation par O<sub>3</sub> ou par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et constituent donc des produits finaux stables de dégradation de l'atrazine et de la simazine (fig. 1b). Dans le cas de l'acide cyanurique, nous pouvons cependant noter que PAILLARD *et al.* (1991b) ont observé une dégradation de ce composé par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



En ce qui concerne les autres s-triazines (tabl. 4), la comparaison des résultats obtenus avec l'hydroxyatrazine, l'atratone, l'amétryne et l'atrazine, composés qui ne se distinguent que par la nature du groupement porté par le carbone en position 2, montre que l'amétryne (groupement  $-SCH_3$ ) est beaucoup plus réactive que l'atratone (groupement  $-OCH_3$ ) qui est elle-même légèrement plus réactive que l'hydroxyatrazine (groupement  $-OH$ ) et l'atrazine (groupement  $-Cl$ ). Cette échelle de réactivité ( $-SCH_3 \gg -OCH_3 > -OH \approx Cl$ ) est également confirmée dans la série des composés possédant deux groupements ethylamino (simétryne, simétone et simazine). La grande différence de réactivité entre les méthylthio et les chloro s-triazines a aussi été mise en évidence par PRADOS *et al.* (1992) lors de l'oxydation par  $O_3$  et par  $O_3/H_2O_2$  d'une eau potable dopée par de l'atrazine, de la simazine et de la terbutryne.

La comparaison de la réactivité de la simétone avec l'atratone, de la simazine avec l'atrazine et de la désisopropylatrazine avec la déséthylatrazine, montre que le remplacement d'un groupement éthyl par un groupement isopropyl diminue la réactivité de la s-triazine vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Cette différence de réactivité des dérivés éthylamino et isopropylamino vis-à-vis des radicaux hydroxyles est aussi confirmée par le fait que le groupement éthyl est plus labile que le groupement isopropyl (formation prépondérante de déséthylatrazine lors de l'oxydation de l'atrazine par  $O_3$  et par  $O_3/H_2O_2$ ; fig. 1a).

Nous pouvons noter que les résultats obtenus n'ont pas mis en évidence une différence de réactivité significative entre l'amétryne et la simétryne vraisemblablement en raison de la très forte réactivité de ces composés vis-à-vis des radicaux hydroxyles ( $k_M > 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et que la vitesse de diffusion des radicaux hydroxyles dans l'eau peut limiter les vitesses de réaction. Les valeurs des constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles sur les méthylthio-s-triazines doivent cependant être confirmées en raison d'une participation possible de processus d'oxydation directe de ces composés par l'ozone moléculaire. En effet, la réactivité de l'ozone moléculaire sur des composés soufrés de type R-S-R' est très élevée (HOIGNE etr BADER, 1983).

En ce qui concerne les sous-produits d'oxydation de l'atrazine par  $O_3$  ou par  $O_3/H_2O_2$ , les valeurs des constantes cinétiques indiquent que l'hydroxyatrazine a une réactivité similaire à celle de l'atrazine, que la déséthylatrazine et de la désisopropylatrazine sont un peu moins réactives que le composé parent. Par contre, la déséthyl-désisopropylatrazine et l'acide cyanurique sont très réfractaires à une oxydation par l'ozone ou par le système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène. Dès leur formation, ces deux sous-produits s'accumuleront donc dans le milieu.

## CONCLUSIONS

Cette étude bibliographique montre que l'oxydation de l'atrazine par des procédés d'oxydation radicalaire ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $TiO_2/UV$ ) conduit à la formation de nombreuses autres s-triazines (composés N et

N,N-déalkylés, acétamido-s-triazines, hydroxy-s-triazines) et ne permet pas d'ouvrir l'hétérocycle azoté. Les constantes cinétiques de réaction de l'ozone moléculaire (environ  $6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et des radicaux hydroxyles ( $2 \cdot 10^9$  à  $2,5 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur l'atrazine indiquent que l'oxydation de cet herbicide dans les eaux à potabiliser par ozonation résultera principalement de processus d'oxydation radicalaire et sera plus rapide dans des conditions favorisant ce mode d'action de l'ozone (pH plus élevé, addition de peroxyde d'hydrogène, faibles teneurs en pièges à radicaux hydroxyles comme les ions bicarbonates,...). Parmi les sous-produits d'oxydation de l'atrazine, les données cinétiques montrent également que la déséthylisopropylatrazine et l'acide cyanurique sont très réfractaires à une oxydation par  $\text{O}_3$  ou par  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .

En ce qui concerne les autres s-triazines, les résultats cinétiques montre que la réactivité des radicaux hydroxyles dépend des groupements portés par l'hétérocycle azoté (groupements éthylamino, isopropylamino, méthoxy, méthylthio, chlore, hydroxy,...). Cette influence de la nature des substituants sur la réactivité des s-triazines n'est pas encore bien expliquée.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMS C.D., THURMAN E.M., 1991. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *J. Environ. Qual.*, 20, 540-547.
- ADAMS C.D., RANDTKE S.J., 1992. Ozonation by-products of atrazine in synthetic and natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 26, n° 11, 2218-2227.
- ADAMS C.D., RANDTKE S.J., THURMAN E.M., HULSEY R.A., 1990. Occurrence and treatment of atrazine and its degradation products in drinking water. *Proceedings, AWWA*, Cincinnati, June 17-21.
- BAILEY P.S., 1982. *Ozonation in organic chemistry. Volume II - Non-olefinic compounds*. Ed. par Academic Press, New-York.
- BELTRAN F.J., OVEJERO G., ACEDO B., 1993. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Wat. Res.*, 27, n° 6, 1013-1021.
- BELTRAN F.J., GARCIA-ARAYA J.F., ACEDO B., 1994. Advanced oxidation of atrazine in water - I: Ozonation. *Wat. Res.*, 28, n° 10, 2153-2164.
- BURKHARD N., GUTH J.A., 1976. Photodegradation of atrazine, atraton and ametryne in aqueous solution with acetone as a photosensitizer. *Pestic. Sci.*, 7, 65-71.
- BUXTON G.V., GREENSTOCK C.L., HELMAN W.P., ROSS A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{OH}^\circ/\text{O}^\circ$ ) in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 17, n° 2, 513-886.
- CHRAMOSTA N., 1993. Etude de l'oxydation de s-triazines en milieu aqueux par ozonation en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. Sous-produits de dégradation de l'atrazine et réactivité de quelques s-triazines vis-à-vis des radicaux hydroxyles. *Thèse de l'Université de Poitiers* (1993).
- CHRAMOSTA N., DE LAAT J., DORE M., SUTY H., 1993. Etude de la dégradation de triazines par  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ . Cinétique et sous-produits de réaction. *Water Supply, Amsterdam*, 11, 149-157.
- CHRAMOSTA N., DE LAAT J., DORE M., SUTY H., POUILLON M., 1993. Détermination des constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles sur quelques s-triazines. *Environ. Technol.*, 14, 215-226.

- DE LAAT J., CHRAMOSTA N., DORE M., SUTY H., POUILLOT M., 1994a. Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles sur quelques sous-produits d'oxydation de l'atrazine par  $O_3$  ou par  $O_3/H_2O_2$ . *Environ. Technol.*, 15, 419-428.
- DE LAAT J., LEBARBIER R., CHRAMOSTA N., DORE M., 1994b. Etude comparative de la réactivité de chloro-2, méthoxy-2 et méthylthio-2 s-triazines vis-à-vis des radicaux hydroxyles. *J. Européen d'Hydrologie*, 25, 2, 185-198.
- DE LAAT J., BERGER P., POINOT T., KARPPEL VEL LEITNER N., DORE M., 1995. Modélisation de la vitesse de dégradation de composés organiques par  $H_2O_2/UV$ . Détermination de paramètres cinétiques et simulation. Colloque IOA, Lille, 15-19 mai 1995.
- DORE M., 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux. *Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris*.
- DUGUET J.P., ANSELME C., WABLE O., BAUDIN I., MALLEVIALLE J., 1993. L'expérience industrielle de l'élimination des pesticides par de nouvelles techniques de traitement : les couplages  $O_3/H_2O_2$  et adsorption sur charbon actif en poudre/ultrafiltration. *Water Supply*, Amsterdam, 11, 113-120.
- DUGUET J.P., BRODARD E., DUSSERT B., MALLEVIALLE J., 1985. Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide. *Ozone Sci. Eng.*, 7, n° 3, 241-258.
- DUGUET J.P., WABLE O., RICHARD Y., TOFFANI G., DALGA N., 1992. Evaluation technico-économique de l'élimination de l'atrazine par le couplage ozone-peroxyde d'hydrogène/charbon actif en grains sur la station de traitement du Mont-Valérien. *Water Supply*, Florence, 10, 105-110.
- ELMGHARI-TABIB M., LAPLANCHE A., VENIEN F., MARTIN G., 1982. Ozonation des amines dans l'eau. *Wat. Res.*, 16, 223-229.
- HAAG W.R., 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.
- HAPEMAN-SOMICH C.J., GUI-MING Z., LUSBY W.R., MULDOON M.T., WATERS R., 1992. Aqueous ozonation of atrazine. Product identification and description of the degradation pathway. *J. Agric. Food Chem.*, 40, n° 11, 2294-2298.
- HESSLER D.P., GORENFLO V., FRIMMEL F.H., 1993. Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and  $UV/H_2O_2$  - Influence of pH and herbicide concentration. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 2, 4, 209-214.
- HOIGNE J., BADER H., 1975. Ozonation of water: role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates. *Science*, 190, n° 11, 782-784.
- HOIGNE J., BADER H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I: Non-dissociating organic compounds. *Wat. Res.*, 17, 173-183.
- HULSEY R.A., RANDTKE S.J., ADAMS C.D., LONG B.W., 1993. Atrazine removal using ozone and GAC : a pilot plant study. *Ozone Sci. Eng.*, 15, n° 3, 224-244.
- Index Phytosanitaire (1992) *Association de Coordination Technique Agricole*, 28<sup>e</sup> édition.
- KEARNEY P.C., MULDOON M.T., SOMICH C.J., 1987. UV-ozonation of eleven major pesticides as a waste disposal pretreatment. *Chemosphere*, 16, n° 10-12, 2321-2330.
- KEARNEY P.C., MULDOON M.T., SOMICH C.J., RUTH J.M., VOADEN D.J., 1988. Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system. *J. Agric. Food Chem.*, 36, 1301-1306.
- KEARNEY P.C., ZENG Q., RUTH J.M., 1984. A large scale UV-ozonation degradation unit : field trials on soil pesticide waste disposal. *Amer. Chem. Soc. Symposium Series*, 259, n° 12, 195-209.
- KHAN S.U., SCHNITZER M., 1978. UV irradiation of atrazine in aqueous fulvic acid solution. *J. Environ. Sci. Health*, B13, n° 3, 299-310.
- LE BRUN O., 1992. Contribution à l'étude de l'évolution de quelques composés phytosanitaires en milieu aqueux par hydrolyse, photolyse et oxydation. *Thèse de l'Université de Poitiers*, 28 janvier 1992, ordre n° 10.
- LEGUBE B., GUYON S., DORE M., 1987. Ozonation of aqueous solutions of nitrogen heterocyclic compounds : benzotriazoles, atrazine and amitrole. *Ozone Sci. Eng.*, 9, 233-246.

- MONTIEL A., 1989. Etude bibliographique : dosage des triazines. SAGEP Eau de Paris, Ministère de la Santé, DRASS Ile de France.
- NICK K., SCHÖLER H.F., MARK G., SÖYLEMEZ T., AKHLAQ. M.S., SCHUCHMANN H.P., VON SONNTAG C., 1992. Degradation of some triazine herbicides by UV radiation such as used in the UV disinfection of drinking water. *Water SRT- Aqua*, 41, 2, 82-87
- PAILLARD H., CLERET D., BOURBIGOT M.M., 1990. Elimination des pesticides azotés par oxydation et par adsorption sur charbon actif. *Journées Information Eau*, Poitiers, Septembre, 1, n° 12, 1-15.
- PAILLARD H., RENOUX L., CARBONNIER F., 1991a. Elimination des pesticides azotés par oxydation combinée  $O_3/H_2O_2$ , comparaison avec l'ozonation. *Journal Français d'Hydrologie*, 22, n° 2, 147-162.
- PAILLARD H., LEGUBE B., ALLEMANE H., DORE M., 1991b. Oxidation of atrazine and simazine by combined ozone/hydrogen peroxide process. *Proceedings part 1, AWWA, Water Quality Technology Conference*, Orlando, Florida, November 10-14, 609-622.
- PAPE B.E., ZABIK M.J., 1970. Photochemistry of selected 2-chloro and 2-methylthio-4,6-di(alkylamino)-s-triazine herbicides. *J. Agric. Food Chem.*, 18, n° 2, 202-207.
- PELIZZETTI E., CARLIN V., MINERO C., PRAMAURO E., VINCENTI M., 1992. Degradation pathways of atrazine under solar light and in the presence of  $TiO_2$  colloidal particles. *The Science of the Total Environment*, 123/124, 161-169.
- PELIZZETTI E., CARLIN V., MINERO C., GRÄTZEL M., 1991. Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on  $TiO_2$  of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species. *New J. Chem.*, 15, n° 5, 351-359.
- PELIZZETTI E., MAURINO V., MINERO C., ARLIN V., PRAMAURO E., ZERBINATI O., TOSATO M.L., 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, 24, n° 10, 1559-1565.
- PRADOS M., ROCHE P., PAILLARD H., GALEY C., 1992. Elimination des pesticides dans les différentes étapes d'une filière de potabilisation. *Association Pharmaceutique Française pour l'Hydrologie, Colloque « Qualité des eaux de consommation publique, incidence des réseaux de distribution et impact sur la santé publique »*, Paris, 26-27 novembre 1992.
- REJTO M., SALTZMAN S., ACHER A.J., MUSZKAT L., 1983. Identification of sensitized photooxidation products of s-triazine herbicides in water. *J. Agric. Food Chem.*, 31, n° 1, 138-142.
- RICHARD Y., DUGUET J.P., HUBELE C., MUELLER P., 1991. Pesticides et eau potable. *Tribune de l'Eau*, 4, n° 552, 25-28.
- SCHOTTER S.P., EISENREICH S.J., CAPEL P.D., 1994. Atrazine, alachlor and cyanazine in a large agricultural river system. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2, 1079-1089.
- SIMIC M., NETA P., HAYON E., 1971. Pulse radiolytic investigation of aliphatic amines in aqueous solution. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 3, 309-320.
- STAEHELIN J., HOIGNE J., 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16, n° 10, 676-681.
- TACE E.M., 1993. Etude cinétique de la dégradation de chloroalcanes et de s-triazines en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. *Thèse de l'Université de Poitiers* (1993).
- TACE E.M., DE LAAT J., DORE M., 1992. Photodécomposition de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. *J. Français d'Hydrologie*, 23, 2, 233-249.
- TANGHE N., BENEZET-TOULZE M., BOUILLOT P., DRUOTON P., Y. LEVI Y., PAILLARD H., PHILIPPS F., 1992. Etude approfondie de l'application industrielle de l'oxydation couplée ozone-peroxyde d'hydrogène pour l'élimination des triazines dans les eaux. *Water Supply*, Florence, 10, 121-132.
- TRICARD D., BUFFAUT P., 1991. Teneur en atrazine des eaux d'alimentation *Courants*, 11, 26-30.
- VON SONNTAG C., SCHUCHMANN H.P., 1991. The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation chemical methods. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 1229-1253.

- 
- XIONG F., GRAHAM N.J.D., 1992. Rate constants for herbicide degradation by ozone. *Ozone Sci. Eng.*, 14, n° 3, 283-301.
- YAO C.C.D., HAAG W.R., 1991. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Wat. Res.*, 25, n° 7, 761-773.