

# Devenir du carbone organique dissous au cours de l'ozonation des eaux superficielles : exemples de l'acide phtalique et de l'acide salicylique rôle de l'eau oxygénée

A. BERMOND, A. SHAMS EL DINE, K. BENGRAINE, C.J. DUCAUZE

Laboratoire de Chimie Analytique INA-PG, 16, rue Claude-Bernard, 75231  
Paris Cédex 05, France.

L'ozonation occupe une place importante dans le traitement appliqué aux eaux de surface pour fabriquer l'eau potable. L'ozone utilisé à l'origine pour l'amélioration des qualités organoleptiques de l'eau et pour son rôle désinfectant, l'est maintenant aussi pour ses propriétés oxydantes vis à vis de la matière organique dissoute (1). Il est donc important de connaître le devenir des molécules organiques au cours de ce traitement si l'on veut évaluer les propriétés et la toxicité des produits formés. Nous nous intéresserons à l'acide phtalique et à l'acide salicylique qui peuvent être considérés comme les modèles les plus simples des acides humiques, substances polluantes très souvent rencontrées dans les eaux de surface.

## I. Partie expérimentale

### *Ozonation des acides phtalique et salicylique*

L'ozone est généré à partir de l'air, dans un ozoneur de laboratoire TRAILIGAZ 76, par décharge électrique et envoyé à la base d'un réacteur en pyrex contenant 80 ou 50 mg de l'acide étudié dissous dans 1l.d'eau Millipore. L'ozonation est réalisée à température ambiante, avec une production moyenne d'ozone de 1mg/min.

### *Analyse des produits de dégradation*

La séparation et la détection des produits de dégradation de l'acide phtalique et de l'acide salicylique formés au cours de l'ozonation est réalisée par chromatographie liquide haute performance avec une détection par spectrophotométrie UV sur un appareillage WATERS. L'identification proprement dite des produits de dégradation a été réalisée au moyen d'un couplage HPLC-SM (2).

## 2. Schéma de dégradation de l'acide phtalique et de l'acide salicylique

Nous avons regroupé dans le tableau I les produits qui ont pu être identifiés au cours de l'ozonation des acides phtalique et salicylique. La dégradation par l'ozone correspond à l'apparition de nombreux produits aromatiques et non aromatiques à pH neutre mais aussi en milieu acide; on voit qu'il s'agit en fait d'une oxydation ménagée. Sur le plan cinétique la disparition de l'acide salicylique et des produits aromatiques formés est présentée sur la figure I; on obtient un résultat identique pour l'acide phtalique. A condition que l'ozonation dure suffisamment

longtemps, l'aromaticité disparaît quasi complètement et nous sommes donc amenés à proposer, pour les deux acides étudiés, le schéma d'ozonation présenté sur la figure 2. Sur ce schéma, la principale voie de dégradation reste donc l'ouverture du cycle aromatique qui s'accompagne de la formation de molécules oxydées (aldéhydes, acides) non aromatiques.

TABLEAU 1

Acide phthalique	Acide salicylique Acides dihydroxyphthaliques (traces) Acides monohydroxyphthaliques Acide maléique - fumarique Acide oxalique
Acide salicylique	Acides dihydroxybenzoiques Acides maléique et fumarique

PRODUITS DE DEGRADATION DES ACIDES PHTALIQUE ET SALICYLIQUE PAR L'OZONE ET IDENTIFIES PAR COUPLAGE HPLC - SM

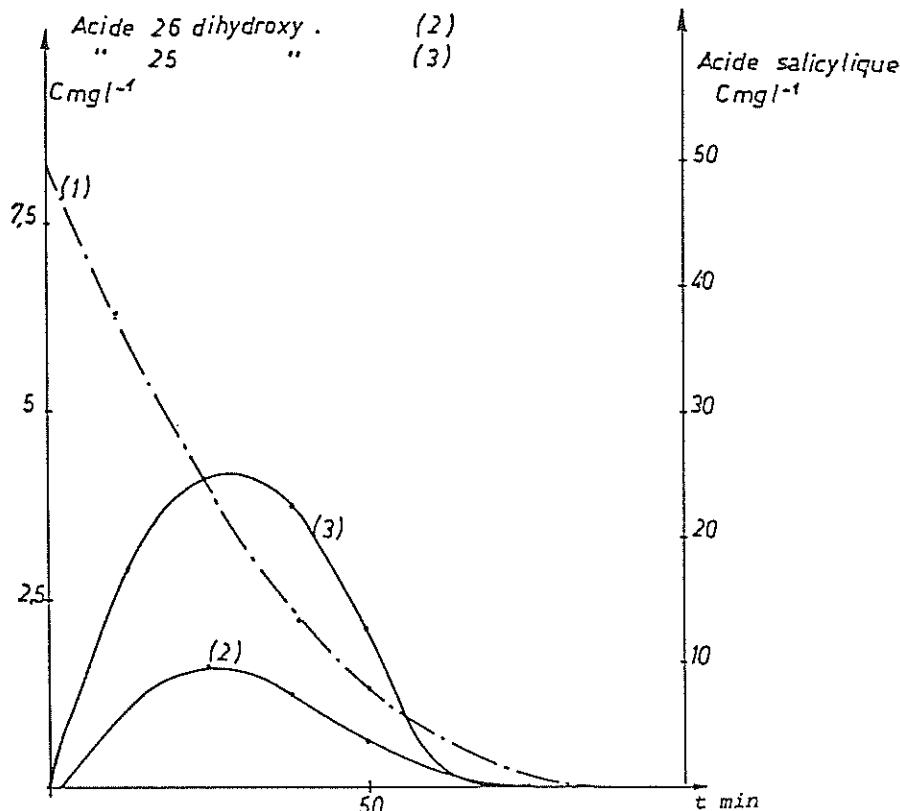


FIGURE 1 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS AROMATIQUES AU COURS DE L'OZONATION DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

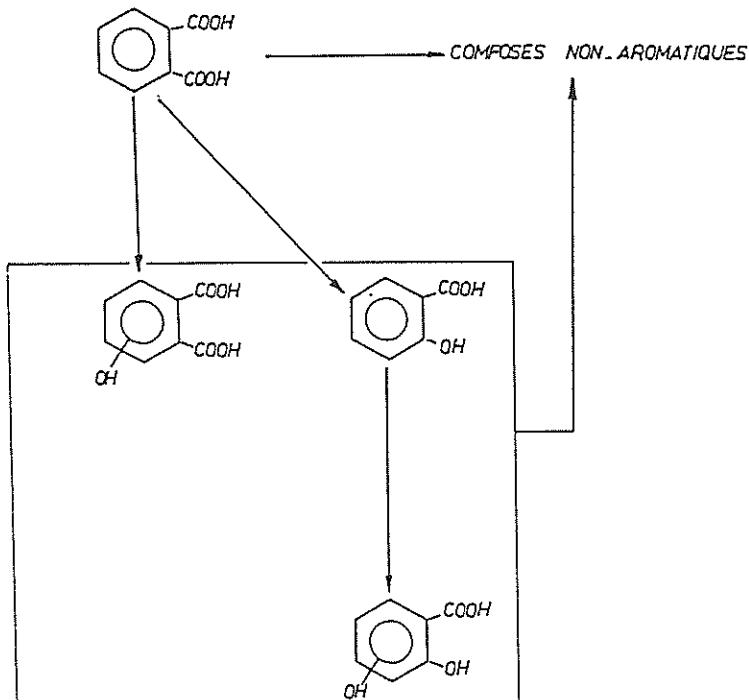


FIGURE 2 : SCHEMA D'OZONATION  
DES DEUX ACIDES.

### 3. Mécanismes d'ozonation; rôle de l'eau oxygénée

Sur le plan des mécanismes, l'ouverture des cycles aromatiques correspond à des cycloadditions dipolaires 1-3; il est de plus connu que l'ozone conduit à des attaques électrophiles susceptibles d'expliquer, par exemple en milieu alcalin, l'hydroxylation du phénol (3), le second mécanisme ne semble pas probable dans cette étude compte tenu de la structure électronique des deux acides initiaux et il est nécessaire d'envisager la possibilité de réactions radicalaires pour expliquer dans les deux cas, les réactions d'hydroxylation des noyaux aromatiques.

L'un des produits formés par la cycloaddition de l'ozone est l'eau oxygénée  $H_2O_2$ .

Les variations de concentration de cette espèce au cours de l'ozonation des deux acides sont représentées sur la figure 3. On note que l'augmentation de la concentration d'eau oxygénée dans le milieu n'est pratiquement observée qu'après la disparition des composés aromatiques; cette accumulation est un peu plus notable en milieu acide du fait de la plus grande stabilité de l'eau oxygénée dans ces conditions. Or, nous avons vu que l'ouverture du cycle aromatique par l'ozone s'accompagne de l'apparition de  $H_2O_2$ . Il faut donc conclure qu'au moins dans la première partie de l'ozonation, l'eau oxygénée formée réagit.

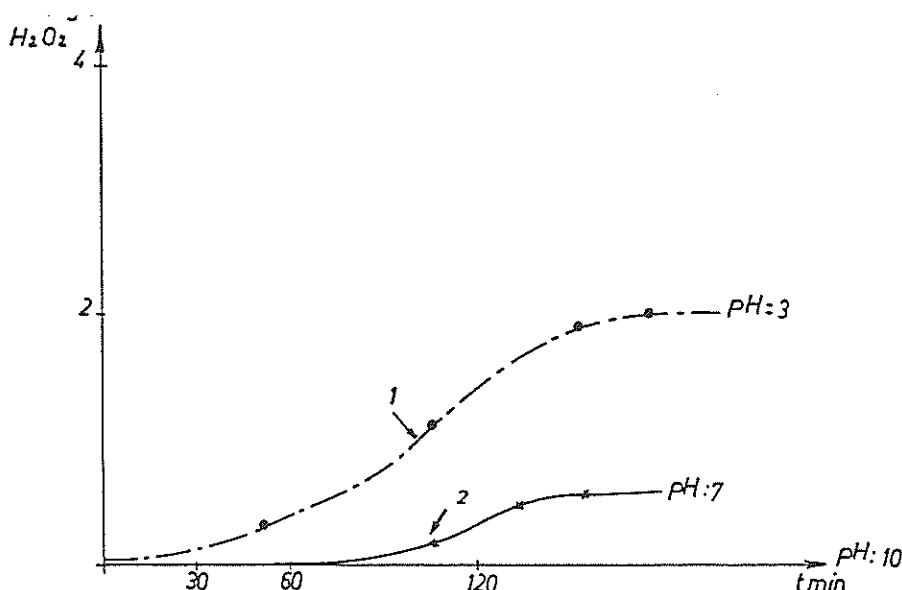
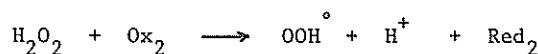
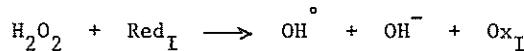


FIGURE 3 : EVOLUTION DES TENEURS EN  $H_2O_2$   
AU COURS DE L'ozonation DE  
L'ACIDE PHTALIQUE.

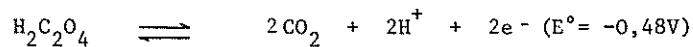
Disparition des produits aromatiques

Une partie des propriétés redox de cette espèce se résume par les réactions suivantes :

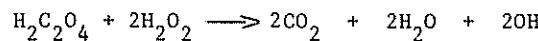


Ainsi, en présence d'oxydants ou de réducteurs, l'eau oxygénée est susceptible de conduire à la formation des radicaux  $OOH^\circ$  ou  $OH^\circ$  qui sont tous les deux de puissants agents d'hydroxylation.

Nous avons vu que l'acide oxalique est l'un des produits identifiés de dégradation de l'acide phtalique par l'ozone; ce composé est un réducteur selon l'équilibre suivant :

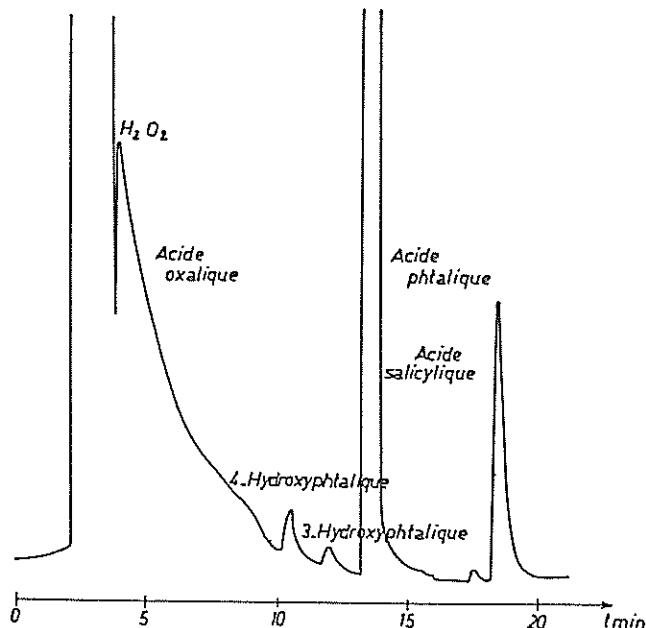


il est donc susceptible de réagir avec l'eau oxygénée selon la réaction



Cette réaction montre les possibilités d'hydroxylation du noyau aromatique de l'acide phtalique en présence d'eau oxygénée et de l'un de ses produits d'ozonation, pour conduire aux acides mono et dihydroxyphthalique. Nous avons vérifié expérimentalement la possibilité de cette réaction.

Le chromatogramme présenté sur la figure 4 montre que l'acide phtalique en présence d'acide oxalique et d'eau oxygénée, se dégrade en plusieurs composés dont les acides monohydroxyphthaliques.



$$[\text{Ac Pht}]_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} + 2 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ à } 30\% + 0,4 \text{ g } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Colonne Lichrosorb C8 4 mm x 25 cm

gradient A) Acétonitrile

B)  $\text{H}_2\text{O}$  pH = 2,5 5 à 70 % A

débit : 1 ml.min<sup>-1</sup>

volume injecté : 200  $\mu\text{l}$

détection : 233 nm

FIGURE 4 : DEGRADATION DE L'ACIDE PHTALIQUE  
EN PRESENCE D'UN MELANGE  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   
A pH = 3

#### 4. Discussion. Conclusion

L'ozonation au laboratoire des acides phtalique et salicylique montre que les produits formés se classent en deux catégories. En effet, des composés aromatiques apparaissent au début de l'ozonation, à côté de nombreux composés non aromatiques oxydés mais les premiers disparaissent au fur et à mesure au profit des seconds. Ces observations sont en accord avec les résultats publiés dans la littérature (4)(5)(6)(8). Nous n'avons cependant pas observé les composés aromatiques polymérisés signalés par MALLEVIALE (7) à propos de l'ozonation de l'acide salicylique. Sur un plan général, il paraît vraisemblable que l'ozonation, à

condition qu'elle soit suffisamment poussée pour un petit nombre au moins de molécules aromatiques simples conduira à l'obtention des mêmes petites molécules (glyoxal, acide glyoxylique, acide oxalique...)

Sur le plan des mécanismes différentes études ont montré l'intervention de réactions radicalaires au cours de l'ozonation des molécules organiques (HOIGNE (9)(10) a montré l'influence du pH sur ces réactions, qui seraient favorisées pour des pH alcalins. Cette étude montre bien que les réactions radicalaires peuvent être observées aussi en milieu acide et, que parallèlement à la décomposition de l'ozone, l'eau oxygénée joue un rôle important, pour l'initiation de ces réactions, du fait de ses propriétés redox.

Enfin pour le traitement industriel des eaux de surface, il faut rappeler que l'ozonation est habituellement réalisée en imposant pendant quelques minutes une teneur résiduelle en ozone de quelques dixièmes de mg.l<sup>-1</sup>. On ne peut assurer avec certitude que les conditions correspondent, par rapport à l'étude au laboratoire, à une ozonation poussée; il paraît cependant vraisemblable qu'au moins une partie de l'aromaticité sera éliminée au profit de nombreuses petites molécules non aromatiques, si on s'intéresse à des produits qui manifestent un comportement analogu à celui de l'acide phthalique ou de l'acide salicylique, comme le phénol, le naphtalène ou l'acide benzoïque. Certains de ces produits ont d'ailleurs été identifiés au cours de l'ozonation d'eau de surface (11). Pour conclure, il faut également noter que des modifications de la nature et de la composition des eaux superficielles peuvent être apportées par la filtration sur charbon actif en grains habituellement couplée à l'ozonation dans ce qu'on appelle le traitement d'affinage; une post chloration aura les mêmes effets. De ce fait l'étude de l'ozonation des molécules organiques dissoutes ne donne que des renseignements qualitatifs sur la nature des espèces susceptibles d'être rencontrées dans les eaux après l'ozonation.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) M.M.BOURBIGOT  
L'ozonation dans la production d'eau potable.  
Eaux et nuisances 72, 1983, 33-37
- (2) A.SHAMS EL DINE, A.BERMOND, D.N.RUTLEDGE and C.J.DUCAUZE  
Analysis of the ozonation products of phthalic acid in water.  
Analyst 109, 1984, 817-821
- (3) M.DORE et B.LEGUBE  
Mécanisme d'action de l'ozone sur les composés aromatiques simples  
Jour. Français d'Hydrolyse 14(1), 1983, 11-30
- (4) B.LEGUBE, S.GUYON, M.SUGIMITSU and M.DORE  
Ozonation of some aromatic compounds in aqueous solution.  
Ozone Sci. and Engin. 5, 1983, 151-170
- (5) M.DORE, B.LANGLAIS et B.LEGUBE  
Oxydation des phénols et des acides phénoxyacétiques  
Water Res. 12, 1978, 413-425

- (6) E.GILBERT  
Reaction of ozone with trans-trans muconic acid in aqueous solution.  
Water Res. 14, 1980, 1637-1643
- (7) J.P.DUGUET, B.DUSSERT, J.MALLEVIALE and F.FIESSINGER  
Polymerisation effects of ozone.  
Water Sci. Tech. 19, 1987, 919-930
- (8) B.LEGUBE, S.GUYON, H.SUGIMITSU et M.DORE  
Ozonation du naphtalène en milieu aqueux.  
Water Res. 20, 1986, 197-208
- (9) J.HOIGNE and M.BADER  
The role of hydroxyl radical reaction in ozonation process in aqueous solutions.  
Water Res. 10, 1976, 377-386
- (10) J.STAEHELIN and J.HOIGNE  
Decomposition of ozone in water.  
Env. Sci. Technol. 16, 1982, 676-681
- (11) W.H.GLAZE  
Reaction products of ozone.  
Env. Health Perspectives 69, 1986, 151-157

#### RESUME

Le carbone organique dissous des eaux superficielles utilisées pour l'alimentation humaine n'est éliminé que partiellement au cours de l'ozonation, étape du traitement de fabrication de l'eau potable. L'étude au laboratoire de l'ozonation en solution aqueuse, de molécules aromatiques simples comme l'acide phthalique ou l'acide salicylique montre que l'ozonation ne provoque qu'une oxydation ménagée qui conduit à la présence en solution de nombreuses petites molécules non aromatiques telles les acides tartrique, glyoxylique, oxalique ou le glyoxal. Sur le plan des mécanismes mis en jeu, des réactions radicalaires accompagnent la réaction classique d'addition de l'ozone sur les doubles liaisons C=C. Nous montrons que l'eau oxygénée formée, du fait de ses propriétés oxydoréductrices, peut aussi initier des réactions radicalaires identiques à celles observées lors de la décomposition de l'ozone.

#### ABSTRACT

A study of the ozonation of phthalic acid and salicylic acids showed the ozonation to be an incomplete oxidation. A lot of non aromatic compounds result from the ozonation, such as tartric, glyoxalic and oxalic acids as well as glyoxal. From a mechanistic point of view, we found of reactive hydroxyl radicals, as has already been observed for the decomposition of ozone.

