

Formation des ions bromate lors de l'ozonation des ions bromure en présence de matières organiques

Bromate formation during ozonation of bromide in the presence of organic matter

B.K. KOUDJONOU, J.-P. CROUÉ, B. LEGUBE^{1*}

Reçu le 17 août 1995, accepté le 28 novembre 1995**.

SUMMARY

The objective of our work was to evaluate the importance of various parameters (i.e. natural organic matter, pH, ammonia, bicarbonate, hydrogen peroxide) affecting the formation of bromate during the ozonation of natural waters containing bromide.

Bench scale experiments were carried out on synthetic solutions prepared in phosphate buffer (10^{-2} - 10^{-3} M). Bromate concentrations were determined after the complete consumption of the added ozone (24 hours contact time) with an Ion Chromatograph equipped with a suppressed conductivity detection mode (DIONEX) allowing a detection limit around $2 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{l}$.

The impact of the organic matter was evaluated on fulvic acid and hydrophilic acid (FA and HyA) isolated from a river water by XAD8 and XAD4 resins. A tripeptide (Tyr-Gly-Gly) was also studied. These different organic structures were studied individually or mixed (60% FA, 30% HyA, 10% tripeptide).

All solutions were spiked with $200 \mu\text{g/l}$ of bromide and the applied ozone dose was $5 \text{ mg O}_3/\text{l}$. The DOC content varied from 0 to 5 mg C/l .

Using the same experimental conditions, the bromate formation is found to vary depending on the origin and nature of the organic matrix (natural organic matter or tripeptide) probably due to their respective ozone consumption.

For a given ozone dose, an increase in DOC results in decreasing bromate production. In fact, ozone consumption by the natural organic matter reduces the available ozone and somewhat inhibits the efficiency of bromate formation reactions.

1. Laboratoire « Chimie de l'Eau et des Nuisances, URA CNRS 1468 », École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 13 décembre 1996.

** 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.

More bromate is formed with increasing pH, for the relative proportion of hypobromite ion increases in relation to hypobromous acid.

In the presence of ammonia and natural organic matter, bromate formation is lowered because ammonia diverts part of the HOBr to form organobrominated compounds, and thus participates indirectly in ozone consumption.

Bicarbonate addition favours molecular ozone type reactions by scavenging the radicals. Ozone is more stabilized in the medium and so, more bromate is formed than in the absence of any scavenger.

The reaction of OH radicals leading to bromate formation needs the presence of BrO[•]. So the use of hydrogen peroxide with an exceeding ozone, or ozonation prior to hydrogen peroxide addition may lead to the production of high bromate concentrations.

This experiments shows that the higher the available ozone, the higher the bromate production. The use of ozone for disinfection purposes involves maintaining a residual ozone during a due time in order to achieve the required C. t for bacterias and viruses inactivation. The increasing C. t may result in high bromate formation.

Key words : bromate, ozonation, bromide, natural organic matter, pH, ammonia, bicarbonate, perozone.

RÉSUMÉ

Cet article rassemble les résultats de l'étude en laboratoire des conditions de formation des ions bromate (BrO₃⁻) lors de l'ozonation des ions bromure. Les expériences ont été réalisées en réacteur fermé, en milieu tamponné à la température ambiante, (≈23 °C) et en présence de matière organique. La concentration initiale en ions bromure a été fixée à 200 µg/l et le taux d'ozone appliqué à 5 mg/l. La matrice étudiée a été préparée à partir de différentes fractions de la matière organique extraites d'eaux naturelles (acides fulviques et acides humiques) et d'une fraction synthétique (tripeptide). Les fractions ont été étudiées individuellement ou en mélange dans des proportions compatibles avec la matière organique naturelle. L'étude a porté sur l'impact de la matière organique, du pH, de l'azote ammoniacal, de l'alcalinité et du peroxyde d'hydrogène sur la formation des ions bromate. L'analyse de BrO₃⁻ a été effectuée par chromatographie ionique après 24 heures de temps de réaction (ozone résiduel négligeable) ; la limite de détection de la mesure est de 2 µg/l.

Mots-clés : bromate, ozonation, bromure, matière organique, pH, azote ammoniacal, alcalinité, perozone.

1 – INTRODUCTION

L'ozone a une grande efficacité dans l'élimination des pesticides et améliore les caractères organoleptiques des eaux traitées. Son utilisation permet par ailleurs d'augmenter la biodégradabilité des matières organiques conduisant ainsi à leur élimination sur charbon actif en grain en mode biologique. Pour ces raisons, sa mise en œuvre a été considérablement développée dans les filières de traitement d'eau potable.

Depuis les années 1980, l'analyse de certains sous-produits d'ozonation dans les eaux traitées a ouvert de nombreux axes de recherche sur les conditions de leur formation. Parmi ces sous-produits, la formation des ions bromate issus de l'ozonation des ions bromure contenus dans les eaux fait l'objet de cette étude. Il s'agit d'étudier l'influence des principaux paramètres : concentration en ions bromure, dose d'ozone appliquée, pH, présence d'ammoniac, alcalinité, mode d'ozonation.

Les expériences présentées ici ont été réalisées en réacteur fermé sur des eaux synthétiques à des doses d'ozone et de bromure fixées. Les ions bromate ont été analysés plus de 24 heures après l'injection d'ozone.

2 – FORMATION DES IONS BROMATE

Le mécanisme de formation de BrO_3^- est, tel que décrit par HAAG et HOIGNÉ, présenté par la figure 1 :

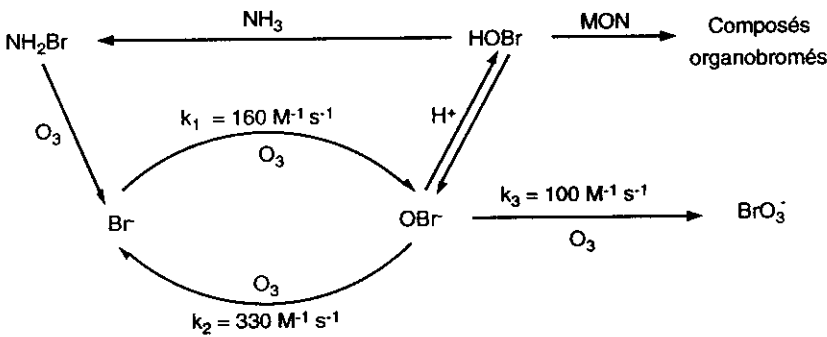


Figure 1 Représentation schématique des réactions de l'ozone avec Br^- et BrO^- en milieu aqueux (HAAG et HOIGNÉ, 1983).

Ozone reaction with Br^- and BrO^- in aqueous medium (adapted from HAAG and HOIGNÉ, 1983)

L'intervention des mécanismes radicalaires dans la formation des ions bromate a été plus récemment étudiée par von GUNTEN et HOIGNÉ (1993). Ces auteurs proposent le schéma de la figure 2.

KRASNER *et al.* (1993) ont montré qu'en dessous d'une concentration minimale de $60 \mu\text{g/l}$ en ions bromure la formation d'ions bromate ne peut atteindre la limite de détection de $5 \mu\text{g/l}$, ce qui n'a pas toujours été vérifié en usine (LEGUBE *et al.*, 1993). Pour d'autres auteurs, si une concentration seuil de bromure existe pour la formation des ions bromate, ce seuil est lié à d'autres caractéristiques de l'eau comme le pH, le COT et la température (SIDDIQUI et AMY, 1993).

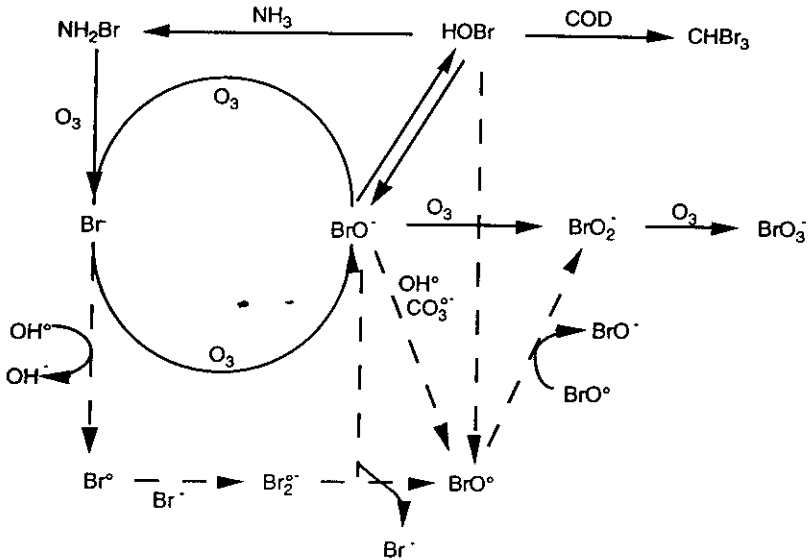


Figure 2 Réactions de l'ozone moléculaire et des radicaux hydroxyle dans les eaux contenant des ions bromure (von GUNTEN et HOIGNÉ, 1993).

Molecular ozone and OH^\bullet reactions on bromide (adapted from von GUNTEN and HOIGNÉ, 1993).

LEGUBE *et al.* (1993 et 1994) ont constaté sur des usines de production d'eau potable en France que lorsque le taux d'ozone appliqué est supérieur à 0,7 mg O_3/mg COT, la formation d'ions bromate est généralement supérieure à 2 $\mu\text{g/l}$ dans l'eau traitée.

Les travaux de von GUNTEN *et al.* (1993) ont montré que l'influence des paramètres minéraux et organiques sur la formation des ions bromate est négligeable pour des expériences réalisées à C. t constant ; le C. t est le produit de la concentration résiduelle en ozone par le temps de contact.

En raisonnant sur le concept du C. t (ceci est souvent pratiqué pour des objectifs bactéricides et virulicides), on considère que la consommation d'ozone par les composés très réactifs (la matière organique en l'occurrence) a été satisfaite et donc que l'ozone résiduel reste disponible pour des réactions plus lentes comme celles qui conduisent à la formation des ions bromate.

Dans la notion du C. t, la peroxydation aura pour effet d'augmenter la formation de BrO_3^- , à cause des actions cumulées de l'ozone moléculaire (*fig. 1*) et des mécanismes radicalaires (*fig. 2*).

Pour des expériences réalisées à une dose d'ozone fixée par litre de solution ou par mg de COD, les conclusions diffèrent puisque les doses d'ozone n'assurent pas un résiduel d'oxydant dans la plupart des cas. En effet, AMY *et al.* (1993) ont montré par des expériences en réacteur « batch » que la présence de matière organique ou d'azote ammoniacal diminue la formation d'ions bromate tandis que l'accroissement du pH et de l'alcalinité l'augmente.

Dans ces conditions opératoires, le peroxyde d'hydrogène peut avoir les deux effets selon les cas :

– si lors de la peroxydation, on retrouve un résiduel d'ozone dans le milieu, il y aura une formation importante de BrO_3^- à partir des ions BrO^- produits (fig. 1). Ces ions bromate seront le produit de l'action de l'ozone moléculaire et des radicaux hydroxyle ;

– si par contre le taux d'ozone appliqué est faible, l'ozone est rapidement consommé par des composés plus réactifs que les ions bromure ou décomposé en radicaux OH^\bullet par H_2O_2 . La formation d'ions hypobromite est alors très faible ou nulle, conduisant à une faible formation d'ions bromate.

Donc selon que le but de l'ozonation soit un effet de désinfection ou un effet d'amélioration des caractéristiques physiques et de la biodégradabilité de l'eau à traiter, les conséquences sur la formation des ions bromate peuvent être opposées.

3 – ASPECTS RÉGLEMENTAIRES

Selon les nouvelles directives OMS, la norme provisoire sur les ions bromate dans l'eau d'alimentation est fixée à $25 \mu\text{g/l}$, les risques de cancer aux concentrations de 0,3, 3 et $30 \mu\text{g/l}$ étant de 10^{-6} , 10^{-5} et 10^{-4} respectivement. Cette norme provisoire devrait être abaissée dans les prochaines directives européennes, avec le développement des outils analytiques.

4 – MATÉRIEL ET MÉTHODES ANALYTIQUES

4.1 Réactifs

Tous les réactifs sont de pureté analytique (MERCK). Les solutions de bromure et de bromate sont préparées à partir de leurs sels de potassium, les tampons phosphate à partir de Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 purs.

L'eau utilisée dans toutes les expériences est produite par un système Milli-Q et a une résistivité minimum de $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

Les acides fulviques (A F) et hydrophiles (A Hy) ont été extraits par des résines XAD-8 et XAD-4 selon la méthode de CROUÉ *et al.* (1990), inspirée des travaux de THURMAN et MALCOLM (1981). Ces composés extraits d'une eau superficielle française présentent une teneur en carbone voisine de 50 % (CROUÉ *et al.*, 1990).

Le tripeptide Tyr-Gly-Gly est un peptide de synthèse constitué de trois acides aminés simples, la tyrosine et deux molécules de glycine.

4.2 Méthode expérimentale

Les expériences ont été réalisées dans des flacons de 250 ml. Dans ces flacons sont introduits :

- les solutions tampon Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 de façon à obtenir une force ionique de 10^{-2} M et le pH désiré, en l'occurrence 6,4 et 8,4 ;
- la matière organique (A F, A Hy et/ou Tyr-Gly-Gly) préalablement dissoute dans de l'eau Milli-Q ;
- l'espèce minérale à étudier ;
- le peroxyde d'hydrogène, le cas échéant ;
- l'ozone.

L'ozone est introduit sous forme d'eau ozonée obtenue par barbotage continu d'oxygène ozoné dans de l'eau Milli-Q. Après homogénéisation, le flacon est laissé à la température ambiante (≈ 23 °C) pendant au moins 24 heures avant l'analyse des ions bromate formés. (après ce temps l'ozone résiduel est nul ou négligeable).

4.3 Analyses

4.3.1 L'ozone dissous

L'analyse de la concentration en ozone dissous est faite selon la méthode au carmin d'indigo (BADER et HOIGNÉ, 1981). Cette méthode est basée sur l'attaque sélective de la molécule d'ozone sur la double liaison $\text{C} = \text{C}$ de la molécule d'indigo trisulfonate. La dégradation de cette molécule conduit à une diminution d'absorbance à 600 nm, qui varie de façon linéaire avec la concentration en ozone.

4.3.2 Les ions bromate

Étant donné les faibles concentrations en ions bromate que l'on est supposé rencontrer dans les eaux traitées, la limite des méthodes classiques de dosage des ions bromate (colorimétrie, polarographie, conductimétrie, électrophorèse capillaire) réside dans leur seuil de détection trop élevé.

La méthode utilisée dans cette étude pour le dosage de BrO_3^- est développée par la société DIONEX et permet d'obtenir un seuil de détection de l'ordre de $2 \mu\text{g/l}$. Les ions bromate sont analysés après 24 heures de temps de réaction (c'est à dire une fois la totalité de l'ozone consommé) par chromatographie ionique. Le matériel d'analyse comprend en série une pompe DX 300, une colonne de garde AG9-SC suivie d'une colonne de séparation AS9-SC et du module de détection commercialisés par la société DIONEX.

Dans une première étape, les ions bromate sont préconcentrés sur une colonne TAC-2 qui est une résine échangeuse d'anions. L'éluant d'analyse est un mélange d'acide borique et de soude. La détection se fait par mode conductimétrique après passage sur un supresseur d'anions qui a pour rôle de diminuer la conductivité résiduelle due à l'éluant et ainsi d'améliorer la détection des anions minoritaires, en l'occurrence l'ion bromate.

5 – RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Comme précisé ci-dessus, les expériences ont été réalisées sur des eaux synthétiques préparées à partir d'un extrait de matière organique ou à partir d'un mélange de deux principales fractions du carbone organique dissous : acides fulviques, acides hydrophiles avec un tripeptide, Tyrosine-Glycine-Glycine. Dans le cas d'une eau reconstituée par ces trois fractions de la matière organique, les pourcentages de chacun des trois composés organiques ont été fixés à 60 %, 30 % et 10 % respectivement, ce qui est voisin de la composition moyenne des eaux en acides fulviques, acides hydrophiles et acides aminés totaux (LEGUBE *et al.*, 1993).

Les teneurs en carbone ont été choisies entre 0 et 5 mg C/l.

Les études ont été réalisées à différents pH (6,4 à 8,4), à une concentration en ions bromure de 200 $\mu\text{g/l}$ et un taux d'ozone de 5 mg O_3/l .

5.1 Influence de la matière organique : nature origine et concentration

La figure 3 montre que la production d'ions bromate diminue avec la réduction du taux relatif d'ozone. De plus, cette formation varie suivant le type de matière organique présent en solution. La structure de la matière organique et donc sa réactivité avec l'ozone est un facteur important dans la formation des ions bromate.

Selon XIONG et LEGUBE (1991), la constante de vitesse absolue de l'ozone sur la phase initiale de la réaction avec l'acide fulvique est de 600 à 700 l. (mole COD) $^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, à pH neutre ; cette phase concerne principalement les sites nucléophiles qui sont très réactifs vis à vis de l'ozone.

Le tripeptide, fort consommateur d'ozone grâce à ses fonctions azotées et au cycle aromatique activé de la tyrosine consomme l'essentiel de l'ozone introduit. Pour HUREIKI *et al.* (1993), la consommation relative de l'ozone moléculaire par certains acides aminés est comprise entre 3 et 13 mg $\text{O}_3/\text{mg COD}$ à pH 8 et à 20 °C.

Sur l'origine de la matière organique, cette figure montre également que deux acides fulviques extraits de deux retenues d'eau distinctes, présentent des réactivités différentes vis à vis de l'ozone.

En effet, même si la structure d'une fraction donnée de la matière organique est globalement définie, la disposition des groupements, des sites réactifs et leurs pourcentages peut varier suivant l'origine et l'âge de la matière organique (AVERTT *et al.*, 1989). La réactivité avec l'ozone peut alors varier avec la provenance de la matière organique.

Il est à remarquer que dans nos conditions opératoires, en absence de matière organique, environ 60 % des ions bromure sont transformés en ions bromate. Les 40 % restants, sont probablement sous forme bromure, ce qui signifie qu'une partie de l'ozone a été décomposée avant que la totalité des ions bromure ait le temps de se transformer en BrO_3^- .

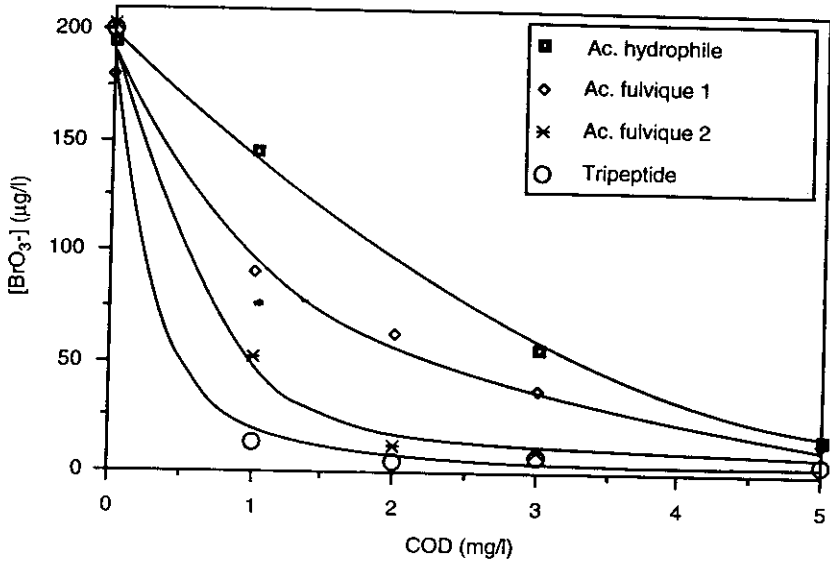


Figure 3 Influence de la matière organique sur la formation des ions bromate : Importance de sa nature, de son origine et de sa teneur $[O_3]_0 = 5 \text{ mg/l}$; $[Br]_0 = 200 \text{ µg/l}$; $\text{pH} = 8,4$.

Importance of the structure and the origin of NOM (aquatic fulvic acid) on bromate formation.

5.2 Influence du pH

D'après la figure 1, la formation d'ions bromate est associée à la présence dans le milieu de l'ion hypobromite OBr^- ; le pH régit donc en partie ce mécanisme en déterminant l'état de dissociation $HOBBr/OBr^-$. Cet impact du pH est d'autant plus important que le taux d'ozone appliqué ($\text{mg } O_3/\text{mg C}$) est élevé. Selon la figure 4, pour des taux d'ozone inférieurs à $2 \text{ mg } O_3/\text{mg C}$, soit pour des concentrations en COD supérieures à $2,5 \text{ mg/l}$, l'influence du pH est peu significative.

Ces effets du pH sur la production des ions bromate ont été aussi remarqués lors de campagnes analytiques réalisées sur des filières de production d'eau potable en Europe où, lorsque le pH de l'eau avant ozonation est inférieur à 6,5, il n'y a jamais formation significative de BrO_3^- (LEGUBE *et al.*, 1994).

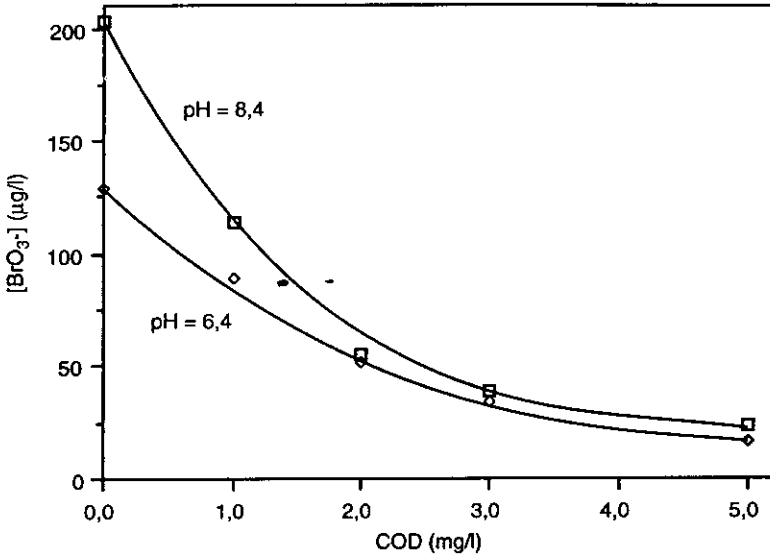


Figure 4 Influence du pH sur la formation des ions bromate : Étude des acides hydrophiles. $[O_3]_0 = 5 \text{ mg/l}$; $[Br^-]_0 = 200 \text{ µg/l}$.
Impact of the pH on bromate formation (NOM = aquatic hydrophilic acid).

5.3 Impact de l'azote ammoniacal

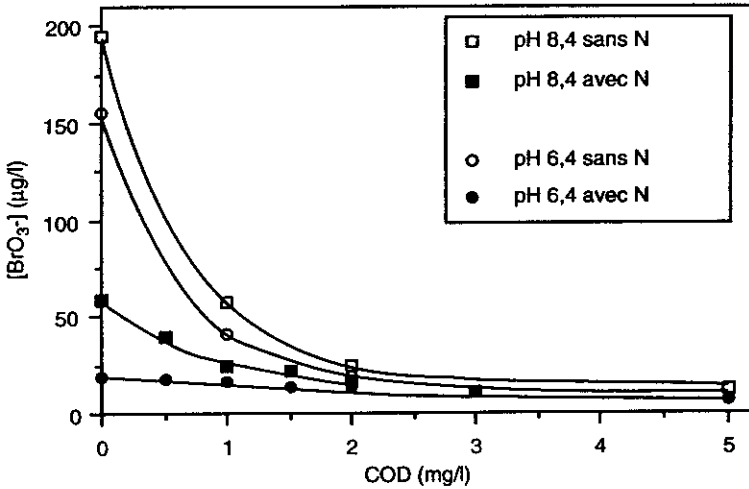
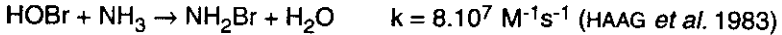


Figure 5 Influence de la présence d'azote ammoniacal. $[O_3]_0 = 5 \text{ mg/l}$; $[Br^-]_0 = 200 \text{ µg/l}$; pH = 8,4, $N_{NH_4^+} = 1 \text{ mg/l}$. C = 60 % AF, 30 % AHy et 10 % Tripep.
Influence of ammonia on bromate formation.

Selon les courbes présentées sur la figure 5, l'ajout d'ammoniac entraîne une importante baisse de la formation de BrO_3^- quel que soit le pH de la réaction. Cette réduction est très importante pour les faibles taux de matière organique. En fait, l'azote ammoniacal n'intervient pas directement dans la consommation de l'ozone moléculaire mais il réagit avec l'acide hypobromeux pour former des bromamines (fig. 1) suivant la réaction :



Même si l'effet inhibiteur de l'azote ammoniacal sur la formation des ions bromate semble confirmé par les résultats d'usines, les données des campagnes ne suffisent pas encore pour en tirer une conclusion. Pour des taux d'ozone inférieurs à 2 mgO_3/mgC , l'addition d'ammoniac ne semble pas être une option intéressante à pH faible.

5.4 Influence de la présence d'ions bicarbonate

Les ions bicarbonate sont connus pour leur rôle de piège à radicaux donc stabilisateurs de l'ozone moléculaire.

L'augmentation de la formation d'ions bromate en présence d'ions bicarbonate (fig. 6) serait essentiellement due à l'oxydation des ions bromure par l'ozone moléculaire. L'effet stabilisateur des ions bicarbonate est plus significatif à pH 8,4 qu'à pH 6,4 pour une alcalinité moyenne de 4 mM de HCO_3^- (fig. 6) d'une part parce que la décomposition de l'ozone par les ions hydroxydes est très réduite aux faibles valeurs de pH (inhibition de la décomposition radicalaire de l'ozone) et d'autre part à cause de l'équilibre HOBr/OBr^- (présence plus importante à pH 8,4 de OBr^- précurseur de BrO_3^-).

Compte tenu de ces résultats, lorsque dans une filière d'eau potable une reminéralisation de l'eau s'impose, la désinfection à l'ozone devrait précéder celle-ci. De plus, même si les taux d'ozone appliqués en interozonation sont généralement faibles (0,5 à 1,5 $\text{mg O}_3/\text{mg COD}$), la coagulation-floculation qui entraîne une chute de l'alcalinité contribue elle aussi à diminuer les risques de production des ions bromate au cours de l'interozonation des eaux fortement tamponnées.

Les expériences réalisées sur le mélange des trois fractions de la matière organique choisies montrent (fig. 6) que quel que soit le pH, la présence des ions bicarbonate augmente la formation de BrO_3^- du fait d'une concentration plus importante de HOBr/OBr^- . Pour les faibles taux d'ozone (inférieurs à 2 mgO_3/mgC), la matière organique devient le paramètre majoritaire en consommant l'ozone introduit. Ces résultats ont également été observés par AMY *et al.* (1993) en réacteur « batch ». Ils confirment aussi les résultats de von GUNTEN *et al.* (1993) qui soulignent une augmentation de la production d'ions bromate par accroissement du C.t.

En effet, l'ajout de bicarbonate stabilise l'ozone moléculaire et un même taux d'ozone appliqué correspond à une augmentation du C.t.

L'introduction combinée d'azote et d'ions bicarbonate (fig. 7), à des concentrations compatibles avec les eaux naturelles montre que le paramètre ammoniacal semble être primordial dans le contrôle de la formation des ions bromate. L'effet de la présence notable de pièges à radicaux se trouve donc modéré en présence d'ammoniac.

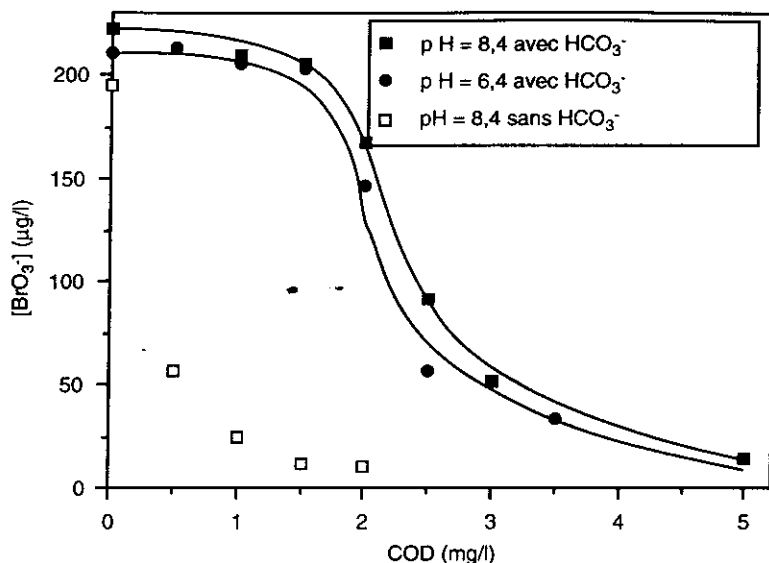


Figure 6 Importance des ions bicarbonate dans la formation des ions bromate. $[O_3]_0 = 5 \text{ mg/l}$; $[Br^-]_0 = 200 \text{ }\mu g/l$; pH = 8,4, $[HCO_3^-] = 4 \text{ mM}$. C = 60 % AF, 30 % AHy et 10 % Tripep.

Impact of alkalinity on bromate production.

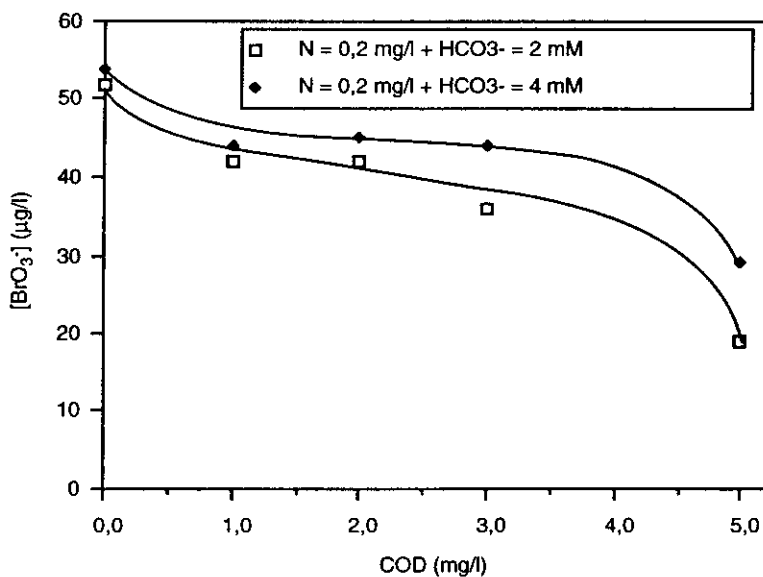
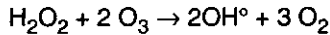


Figure 7 Formation de BrO_3^- par ozonation en présence d'azote et d'ions bicarbonate. $[O_3]_0 = 5 \text{ mg/l}$; $[Br^-]_0 = 200 \text{ }\mu g/l$; pH = 8,4. C = 60 % AF, 30 % A Hy et 10 % Tripep.

Bromate formation in the presence of ammonia and bicarbonate.

5.4 Influence de la présence de peroxyde d'hydrogène

La stœchiométrie globale de la réaction de l'ozone avec H_2O_2 est de 0,5 mole H_2O_2 /mole O_3 suivant la réaction :



En fait, c'est l'ion hydroperoxyde (HO_2^-) qui réagit avec l'ozone à une vitesse de réaction élevée ($2,8 \pm 0,5$). $10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ d'après STAEHELIN et HOIGNÉ (1982).

Dans notre cas, le peroxyde d'hydrogène a été introduit préalablement à l'ozone dans un rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,5$ mole/mole. Dans ces conditions, aucune trace détectable de BrO_3^- n'a été relevée.

Les conditions stœchiométriques induiraient la décomposition de l'ozone donnant un C. t tellement faible que la formation de BrO_3^- deviendrait nulle (fig. 8).

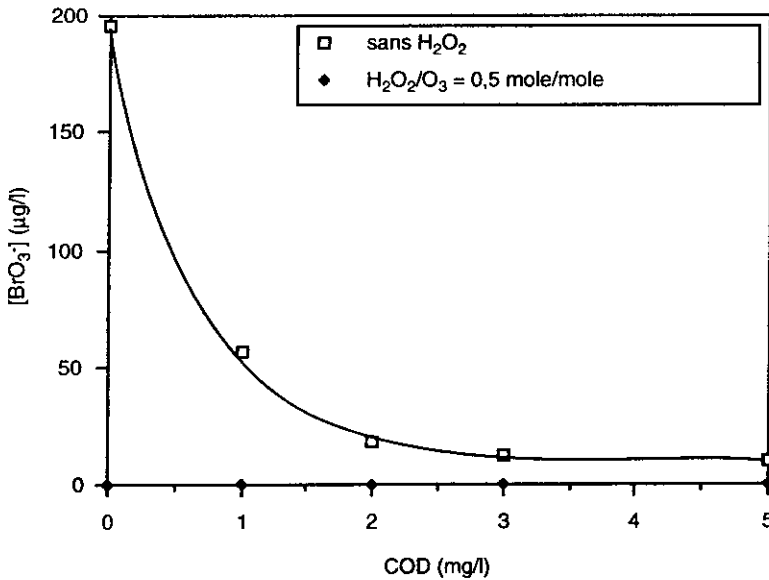


Figure 8 Impact de la présence de peroxyde d'hydrogène dans la formation des ions bromate. $[\text{O}_3]_0 = 5 \text{ mg/l}$; $[\text{Br}]_0 = 200 \text{ µg/l}$; $\text{pH} = 8,4$. C = 60 % AF, 30 % AHy et 10 % Tripep.

Impact of hydrogen peroxide on bromate formation.

La contribution des radicaux hydroxyle dans la formation des ions bromate (fig. 2) est liée à une présence préalable dans le milieu de brome actif (HOBr/OBr^-) ; aucune réaction directe entre OH° et les ions bromure pour former des ions bromate n'a jamais été signalée.

Dans d'autres expériences où le ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ varie, on note globalement (fig. 9) une diminution de la production des ions bromate avec l'augmentation de la quantité de peroxyde introduite.

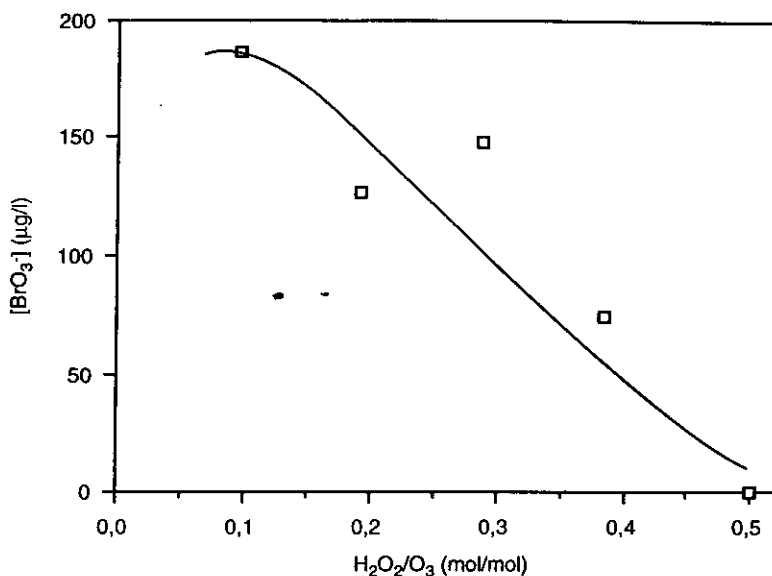
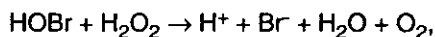


Figure 9 Influence du rapport H_2O_2/O_3 sur la formation des ions bromate. $[O_3]_0 = 5 \text{ mg/l}$; $[Br^-]_0 = 200 \text{ µg/l}$; $pH = 8,4$. $COD = 2 \text{ mg/l}$, Ac. Fulv.
Influence of H_2O_2/O_3 ratio on bromate formation.

De plus, il est possible selon von GUNTEN *et al.* (1993) que le peroxyde d'hydrogène, en présence de scavenger organique, réagisse sur l'acide hypobromeux suivant la réaction :



ce qui contribuerait à diminuer l'ozone disponible et donc la production d'ions bromate.

Selon la réaction de production de OH^\bullet , au delà du rapport molaire de 0,5, la présence d'ozone moléculaire serait négligeable, surtout en présence d'autres consommateurs d'ozone comme la matière organique. La formation des ions hypobromite, précurseurs des ions bromate serait ainsi empêchée. En effet, GLAZE *et al.* (1993) suggèrent la réaction suivante :



mais celle conduisant à la formation de $HOBr/OBr$ n'a jamais été mise en évidence. Cependant, si ce ratio diminue, l'effet combiné de l'ozone moléculaire et des radicaux hydroxyle peut conduire à une formation plus importante de BrO_3^- .

Donc, en absence d'ions hypobromite, les radicaux OH^\bullet ne suffisent pas à eux seuls à former des ions bromate à partir des ions bromure.

L'influence du peroxyde d'hydrogène est souvent contestée suivant les auteurs. Suite aux remarques précédentes, elle serait liée à son mode d'introduction. Un ajout de peroxyde avant l'ozonation pourrait produire peu ou pas de BrO_3^- en particulier lorsque le rapport molaire est proche de 0,5 mole H_2O_2 /mole

O₃ ou supérieure à cette valeur. En revanche, une addition de peroxyde consécutive à l'ozone ou une peroxydation après ozonation pourrait produire des concentrations élevées en ions bromate.

6 – CONCLUSION

Les ions bromate constituent le produit ultime de l'ozonation des ions bromure. Leur formation dépend des conditions et du mode d'ozonation mais aussi des caractéristiques organiques et minérales du milieu réactionnel. Bien que l'ozone moléculaire soit la principale source connue de la formation des ions bromate, la participation des mécanismes radicalaires représente également une voie de formation non négligeable surtout dans l'utilisation du peroxyde d'hydrogène en combinaison avec l'ozone notamment dans l'élimination des micropolluants.

A partir des résultats des expériences réalisées ici en réacteur fermé, ces principales conclusions peuvent être tirées :

- La baisse du pH des eaux avant les étapes d'ozonation conduit à une diminution de la production des ions bromate. Cette solution n'est pas envisageable lors de l'utilisation du peroxyde car les faibles valeurs de pH ralentissent la réaction de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène.

- Une diminution du taux d'ozone rapporté au COT (mg O₃/mg C) entraîne une diminution de la production de BrO₃⁻ due à une consommation d'ozone par la matière organique.

- L'addition d'azote ammoniacal est envisageable pour réduire la formation de BrO₃⁻ mais pour éviter le développement dans le réseau de micro-organismes nitrifiants, des traitements de finition seront alors nécessaires avant le refoulement de l'eau traitée, en particulier une nitrification.

- Pour les eaux présentant une forte alcalinité, il serait préférable de réduire considérablement les taux d'ozone appliqués puisque les ions bicarbonate stabilisent l'ozone moléculaire augmentant ainsi les risques de formation des ions bromate.

Si l'ozonation est pratiquée dans un but de désinfection (maintien d'un résidu pendant un temps donné : concept du C. t), les impacts du pH, de l'azote ammoniacal, des ions bicarbonate et de la matière organique vont devenir négligeables. En effet, la cinétique de réaction ozone/bromure étant lente, la formation de BrO₃⁻ dépend plus de l'ozone disponible que de l'ozone introduit.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient :

- ANJOU-RECHERCHE (Compagnie Générale des eaux, France)
- le CIRSEE (Lyonnaise des Eaux – DUMEZ, France)
- la SAGEP (Société anonyme de Gestion des Eaux de Paris, France)
- la SAUR (Société d'Aménagement Urbain et Rural, France)
- la SGAB (Sociedad General de Aguas de Barcelona, Espagne)

qui ont cofinancé la réalisation de ce travail de recherche. Ils tiennent également à remercier :

- le KIWA (Pays-Bas) et
- le WRc (Water Research Centre, Grande Bretagne)

pour leur contribution aux tests circulaires sur le dosage de l'ion bromate.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMY G., SIDDIQUI M., OZEKIN K., WESTERHOFF P. Threshold levels for bromate formation in drinking water, IWSA International Workshop, Proceed., November 22-24, 1993.
- AVERETT R.C., LEENHEER J.A., McKNIGHT D.M., THORN K.A., 1989. Humic Substances in the Suwannee River, Georgia : interactions, properties and proposed structures. *US geological Survey, Open-file Report 87-557*.
- BADER H., HOIGNÉ J., 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Wat. Res.*, 15, 449-456.
- CROUÉ J.-P., MARTIN B., SIMON P., LEGUBE B., 1993. Les matières hydrophiles et hydrophobes des eaux de retenue- extraction, caractérisation et quantification. *Water Supply*, 11, 51-62.
- GLAZE W.H., WEINBERG H.S., CAVANAGH J.E., 1993. Evaluating the formation of brominated DBPs during ozonation. *Res. Technol., Journ. AWWA*.
- GUNTEN von U., HOIGNÉ J., 1993. Bromate formation during ozonation of bromide containing water, 11th IOA World Congress. Proceed., San Francisco-USA.
- GUNTEN von U., HOIGNÉ J., BRUCHET A. Bromate formation during ozonation of bromide containing waters, IWSA International Workshop, Proceed., November 22-24, 1993.
- HAAG W.R., HOIGNÉ J., 1983. Ozonation of bromide containing waters : Kinetics of hypobromous acid and bromate. *Environ. Sc. Technol.*, 17, 261-267.
- HAAG W.R., HOIGNÉ J., BADER H., 1984. Improved ammonia oxidation by ozone in the presence of bromide ion during water treatment. *Wat. Res.*, 18, 1125-1128.
- HUREIKI L., CROUÉ J. P., LEGUBE B., DORÉ M. Ozonation of amino acids : ozone demand and aldehyde formation, 11th IOA World Congress. Proceed., San Francisco-USA.
- KRASNER S., GLAZE W., WEINBERG H., NAJM I., 1993. Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide, *Jour. AWWA*, 85, 73-81
- LEGUBE B., KOUDJONOU B.K., CROUÉ J.P., MERLET N., 1993. Influence of the presence of natural organic matter on bromate formation by ozonation, IWSA International Workshop, Proceed., November 22-24, Paris-France.
- LEGUBE B., BOURBIGOT M.M., BRUCHET A., DEGUIN A., MONTIEL A., MATIA L., 1993. Bromide/bromate survey on different european water utilities, IWSA International Workshop, Proceed., November 22-24, Paris-France.
- LEGUBE B., BOURBIGOT M.M., BRUCHET A., DEGUIN A., MONTIEL A., MATIA L., 1994. L'ion bromate : origines, teneurs dans les eaux de consommation et moyens de lutte, 11e Journées Information Eaux, Septembre 28-30, Poitiers-France
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sc. Technol.*, 15, 463-466.
- SIDDIQUI M., AMY G., 1993. Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactions, IWSA International Workshop, Proceed., November 22-24, Paris-France.
- STAEHELIN J., HOIGNÉ J., 1982. Decomposition of ozone in water : rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sc. Technol.*, 16, 676-782.
- XIONG F., LEGUBE B., 1991. Enhancement of radical chain reactions of ozone in water in the presence of an aquatic fulvic acid, *Ozone : Sc. Eng.*, 13, 349-363.