

# Formation des ions bromate dans une colonne à bulles: Effets du peroxyde d'hydrogène lors de l'ozonation

## Effect of the use of hydrogen peroxyde on bromate formation in a bubble column

B. Savary, R. Levilly, A. Laplanche, D. Wolbert and M. Lemasle

Volume 13, Number 2, 2000

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705386ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705386ar>

[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

Savary, B., Levilly, R., Laplanche, A., Wolbert, D. & Lemasle, M. (2000). Formation des ions bromate dans une colonne à bulles: Effets du peroxyde d'hydrogène lors de l'ozonation. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 13(2), 139–154. <https://doi.org/10.7202/705386ar>

Article abstract

In drinking water treatment plants, ozonation is often used to disinfect, to remove micropollutants and to improve water taste and odour. Ozonation increases organic matter biodegradability before filtration through granular active carbon and reduces the concentration of haloform precursors that react in the final chlorination step. However, by-products that could be detrimental to human health could be formed. For example, bromates, which are classified as carcinogenic compounds by the I.A.R.C. are produced during the ozonation of bromide-containing water. The mechanism of bromate formation is complex, due to the participation of molecular ozone and radical (hydroxyl and carbonate) reactions. The optimisation of the process should allow for a good disinfection and a reduction in the levels of micropollutants, together with low by-product formation.

Using a pilot-scale counter-current bubble column, we have measured the bromate concentration in relation to pesticide removal. Water spiked with bromide and atrazine was stored in a completely stirred-tank (2 m<sup>3</sup>) before being pumped to the top of the column. The inlet gaseous ozone was measured by an analyser using UV detection, the outlet gaseous ozone was monitored by the potassium iodide method, and the dissolved ozone concentration was determined by the indigo trisulfonate method. Bromides and bromates were quantified by ion chromatography with a conductimetric detector, with a sodium carbonate solution as the eluant. Samples for bromate analysis were pretreated by OnGuard-Ag and OnGuard-H cartridges in series before injection. Atrazine degradation was measured by high performance liquid chromatography with a diode array detector, with a CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O mixture as the eluant. The linearisation of atrazine removal allowed us to calculate the hydroxyl radical concentration in a series of a completely-stirred tank reactors and in a plug-flow reactor.

We have studied the influence of several parameters on bromate formation, including pH, bromide concentration and hydrogen peroxide concentration. As bromate production is a function of bromide concentration, we have chosen to calculate the ratio between the real bromate concentration and the theoretical bromate concentration if all bromide were oxidised to bromate. The pH affects bromate formation: an increase in pH in the absence of hydrogen peroxide increases bromate production, but when this oxidant is applied bromate production decreases when the pH increases. If reaction progress is represented as a function of [O<sub>3</sub>]<sup>TC</sup>, we note that the presence of hydrogen peroxide increases bromate formation because of the increase in hydroxyl radical concentration, which favours radical formation. Nevertheless, if we represent reaction progress as a function of [OH]<sup>TC</sup>, hydrogen peroxide seems to be an initiator and a scavenger in the mechanism of bromate formation. If we calculate the rates of all the oxidation and reduction reactions for HOBr/OBr<sup>-</sup> species, the contribution to the reduction of HOBr/OBr<sup>-</sup> species by peroxide is very important in comparison to the oxidation reactions, which inhibits bromate production. Without the hydrogen peroxide, the contribution of oxidation is equal to that of the reduction reaction, and in this case bromate formation is effective. When, under the same initial operational conditions, we apply hydrogen peroxide with an increase in pH, we observe a decrease in bromate formation with a decrease of the dissolved ozone concentration, which hinders the desired disinfection. The main contribution to atrazine oxidation is from the free-radical reactions, which explains why removal is better when we apply hydrogen peroxide than when we use ozone alone. However, if we want to respect a low bromate level in drinking water, atrazine degradation should not be greater than 90% for the operational conditions on our pilot-scale.

If an accidental high pesticide concentration is observed, an addition of hydrogen peroxide with a concurrent increase of pH, could treat the pollution. In this case, a subsequent chlorination step would then have to be used to assure the disinfection alone.

## Formation des ions bromate dans une colonne à bulles : effet du peroxyde d'hydrogène lors de l'ozonation

Effect of the use of hydrogen peroxide on bromate formation in a bubble column

B. SAVARY \*, R. LEVILLY, A. LAPLANCHE, D. WOLBERT, M. LEMASLE

Reçu le 7 juillet 1999, accepté le 3 juillet 2000\*\*.

### SUMMARY

In drinking water treatment plants, ozonation is often used to disinfect, to remove micropollutants and to improve water taste and odour. Ozonation increases organic matter biodegradability before filtration through granular active carbon and reduces the concentration of haloform precursors that react in the final chlorination step. However, by-products that could be detrimental to human health could be formed. For example, bromates, which are classified as carcinogenic compounds by the I.A.R.C, are produced during the ozonation of bromide-containing water. The mechanism of bromate formation is complex, due to the participation of molecular ozone and radical (hydroxyl and carbonate) reactions. The optimisation of the process should allow for a good disinfection and a reduction in the levels of micropollutants, together with low by-product formation.

Using a pilot-scale counter-current bubble column, we have measured the bromate concentration in relation to pesticide removal. Water spiked with bromide and atrazine was stored in a completely stirred-tank ( $2 \text{ m}^3$ ) before being pumped to the top of the column. The inlet gaseous ozone was measured by an analyser using UV detection, the outlet gaseous ozone was monitored by the potassium iodide method, and the dissolved ozone concentration was determined by the indigo trisulfonate method. Bromides and bromates were quantified by ion chromatography with a conductimetric detector, with a sodium carbonate solution as the eluant. Samples for bromate analysis were pretreated by OnGuard-Ag and OnGuard-H cartridges in series before injection. Atrazine degradation was measured by high performance liquid chromatography with a diode array detector, with a  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  mixture as the eluant. The linearisation of atrazine removal allowed us to calculate the

École nationale supérieure de chimie de Rennes, Laboratoire de chimie des nuisances et gestion de l'environnement, Av. du Général Leclerc, 35700 Rennes Beaulieu, France.

\* Correspondance. E-mail : Barbara.Savary@ensc-rennes.fr

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 mai 2001.

hydroxyl radical concentration in a series of a completely-stirred tank reactors and in a plug-flow reactor.

We have studied the influence of several parameters on bromate formation, including pH, bromide concentration and hydrogen peroxide concentration. As bromate production is a function of bromide concentration, we have chosen to calculate the ratio between the real bromate concentration and the theoretical bromate concentration if all bromide were oxidised to bromate. The pH affects bromate formation: an increase in pH in the absence of hydrogen peroxide increases bromate production, but when this oxidant is applied bromate production decreases when the pH increases. If reaction progress is represented as a function of  $[O_3] \cdot TC$ , we note that the presence of hydrogen peroxide increases bromate formation because of the increase in hydroxyl radical concentration, which favours radical formation. Nevertheless, if we represent reaction progress as a function of  $[OH^\circ] \cdot TC$ , hydrogen peroxide seems to be an initiator and a scavenger in the mechanism of bromate formation. If we calculate the rates of all the oxidation and reduction reactions for  $HOBBr/OBr^-$  species, the contribution to the reduction of  $HOBBr/OBr^-$  species by peroxide is very important in comparison to the oxidation reactions, which inhibits bromate production. Without the hydrogen peroxide, the contribution of oxidation is equal to that of the reduction reaction, and in this case bromate formation is effective. When, under the same initial operational conditions, we apply hydrogen peroxide with an increase in pH, we observe a decrease in bromate formation with a decrease of the dissolved ozone concentration, which hinders the desired disinfection. The main contribution to atrazine oxidation is from the free-radical reactions, which explains why removal is better when we apply hydrogen peroxide than when we use ozone alone. However, if we want to respect a low bromate level in drinking water, atrazine degradation should not be greater than 90% for the operational conditions on our pilot-scale.

If an accidental high pesticide concentration is observed, an addition of hydrogen peroxide with a concurrent increase of pH, could treat the pollution. In this case, a subsequent chlorination step would then have to be used to assure the disinfection alone.

**Key-words:** bromates, ozonation, bubble column, hydrogen peroxide, ozone, hydroxyl radical, oxidation, reduction.

## RÉSUMÉ

L'utilisation de l'ozone, aujourd'hui très répandue dans les filières de potabilisation, n'est pas sans effet secondaire. De nombreux sous-produits peuvent se former comme notamment les ions bromate, sous produits finaux d'oxydation des bromures contenus dans les eaux. Malheureusement, le mécanisme de production de cette espèce est complexe et dépend de nombreux paramètres difficiles à appréhender.

Sur une installation pilote de type colonne à bulles fonctionnant à contre-courant, nous avons étudié l'influence de différents paramètres, comme le pH, le temps de contact, la dose d'ozone et la dose de peroxyde d'hydrogène, sur la formation des bromates et la dégradation des pesticides, représentée par l'atrazine.

Les résultats de la littérature ont été confirmés lors de l'emploi unique de l'ozone. La formation des ions bromate est influencée par la présence du peroxyde d'hydrogène. Cet oxydant intervient de manière non négligeable sur la consommation des entités intermédiaires. Le couple  $HOBBr/OBr^-$  peut être oxydé par l'ozone moléculaire et le radical  $OH^\circ$  mais peut également être réduit par l'ozone et par le peroxyde sous sa forme acide ou sa base conjuguée. En ce qui concerne la dégradation des pesticides, l'utilisation de per-

oxyde d'hydrogène couplé à l'ozone favorise l'oxydation de la molécule d'atrazine grâce à la présence plus importante de radicaux hydroxyle.

Une pollution accidentelle en pesticides pourra être traitée par l'ajout ponctuel de peroxyde d'hydrogène avec une augmentation de pH, la formation des bromates sera, dans ce cas, faible. La désinfection sera alors assurée par l'étape de chloration.

**Mots clés :** bromates, ozonation, colonne à bulles, peroxyde d'hydrogène, ozone, radicaux hydroxyle, oxydation, réduction.

## 1 – INTRODUCTION

De nos jours, l'ozonation s'est considérablement développée dans les filières de potabilisation des eaux de consommation. En post-traitement, cette technique est utilisée pour la désinfection, l'élimination des micropolluants et également pour améliorer les qualités organoleptiques des eaux. Elle permet également d'augmenter la biodégradabilité des matières organiques en vue d'un passage sur filtre de charbon actif en grain et réduit la quantité de précurseurs des haloformes lors de l'étape finale de chloration.

Toutefois, comme dans le cas de tous les oxydants utilisés pour la désinfection, des sous-produits potentiellement nocifs pour la santé humaine peuvent être formés. C'est le cas des bromates provenant de l'action de l'ozone sur les bromures présents naturellement dans l'eau à traiter. Après de nombreuses études (LE CURIEUX *et al.*, 1995 ; ONO *et al.*, 1995 ; WILBOURN, 1993 ; KUROKAWA *et al.*, 1990), l'IARC a classé  $\text{KBrO}_3$  dans la catégorie 2B des produits potentiellement cancérigènes pour l'homme.

Le mécanisme de formation des bromates est complexe. VON GUNTEN et HOIGNE (1993, 1994, 1996) ainsi que LAPLANCHE *et al.* (1998) ont montré non seulement la participation de nombreuses espèces oxydantes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\circ$ ,  $\text{HCO}_3^\circ$ ), mais également le rôle des divers constituants de l'eau (COT,  $\text{NH}_4^+$ , TAC).

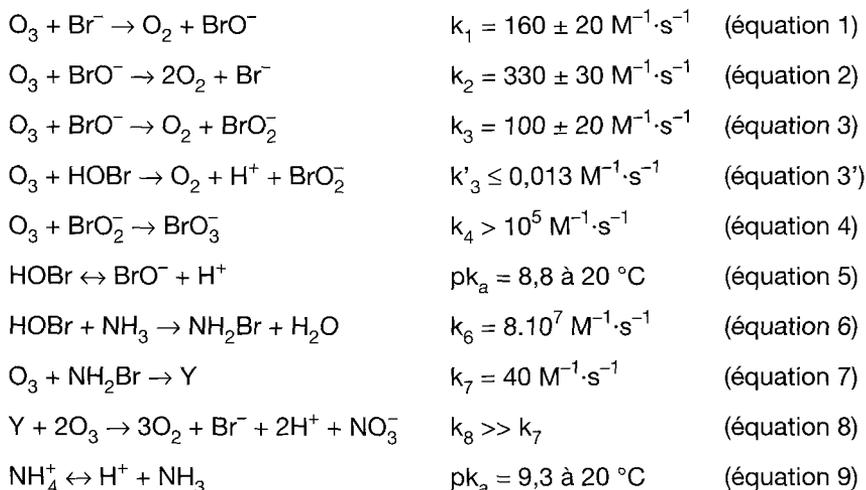
L'utilisation optimale de l'oxydant doit permettre à la fois une bonne désinfection et un abattement de la micropollution tout en minimisant la formation des sous-produits indésirables.

Dans ce travail, sur une installation pilote de type colonne à bulles, nous avons mesuré la formation des bromates par rapport à un paramètre de traitement, l'élimination du pesticide atrazine, qui, dans ce cas, peut être considéré comme une molécule modèle représentant la micropollution.

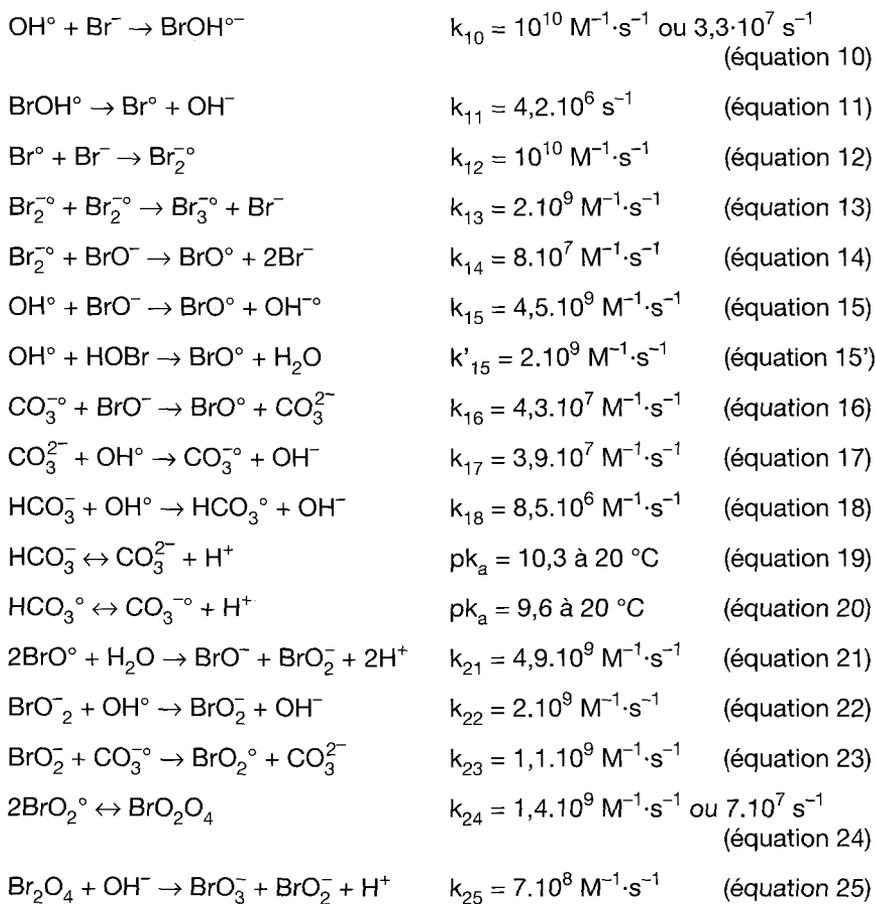
## 2 – MÉCANISME DE FORMATION DES BROMATES

Les bromates sont formés par voie moléculaire par action de l'ozone et par voie radicalaire par action des radicaux  $\text{OH}^\circ$  issus de la décomposition de  $\text{O}_3$  dans l'eau selon les mécanismes suivants (VON GUNTEN et HOIGNE, 1994) :

## 2.1. La voie moléculaire



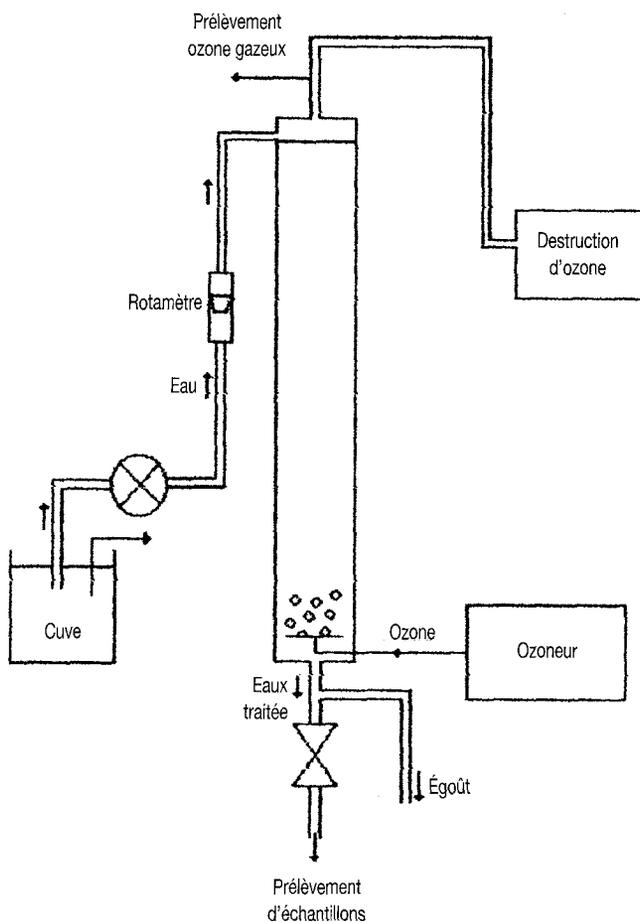
## 2.2 La voie radicalaire



### 3 – MATÉRIELS ET MÉTHODES

#### 3.1 Le pilote expérimental

Les expériences ont été menées dans une colonne à bulles ayant un volume utile de 75 L (diamètre : 0,15 m ; hauteur : 4,15 m) et fonctionnant à contre-courant (figure 1).



**Figure 1** Schéma du pilote.  
*Scheme of the pilot-scale.*

L'alimentation liquide (0,3 à 1 m<sup>3</sup>/h) se fait par prélèvement d'eau du réseau stockée dans une cuve agitée de 2 m<sup>3</sup> et dopée en bromures, en pesticide et en peroxyde d'hydrogène pour atteindre les concentrations souhaitées.

L'alimentation gazeuse se fait par apport d'air ozoné produit par un ozoneur de marque Trailgaz. La concentration en ozone est donnée par un appareil Uvozon et le débit est mesuré par un rotamètre Brooks. Le gaz est injecté à

travers un disque poreux en bas de la colonne qui permet la dispersion sous forme de fines bulles ( $d_B \approx 3.10^{-3}$  m). Les événements sont récupérés pour l'analyse des gaz en sortie de colonne.

### 3.2 Méthodes de dosages

Le dosage de l'ozone dissous en bas de colonne est réalisé par la méthode du carmin-indigo (I.O.A. 004/89, 1985)

Le dosage de l'ozone dans l'air entrant est réalisé à l'aide d'un analyseur Trailgaz AFX H1 par la détermination de l'absorbance UV du flux gazeux.

L'ozone contenu dans les événements est dosé par la méthode à l'iodure de potassium à 2 % (RODIER, 1998).

Le dosage des ions bromure et bromate en bas de colonne se fait par chromatographie ionique à détection conductimétrique (appareil « Dionex » avec pré-colonne et colonne Ionpac AG9.HC et AS9.HC). L'éluant utilisé est une solution de carbonate de sodium 9 mM. Pour l'analyse des ions  $BrO_3^-$ , un pré-traitement sur cartouches OnGuard Ag - OnGuard H est nécessaire pour retenir les ions interférants (chlorures et carbonates). La boucle d'injection a un volume de 750  $\mu$ L. La limite de détection des ions bromure et bromate est de 5  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> pour les premiers et de 2  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> avec une précision de 5 % sur chaque mesure.

L'atrazine en bas de colonne est dosée par Chromatographie Liquide Haute Performance « Waters » avec un détecteur à barrette de diode. La colonne est de type C<sub>18</sub>. L'éluant est un mélange Eau/Acétonitrile (55 %/45 %). La limite de détection de ce pesticide est de 5  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> avec une précision de mesure de 5 %.

### 3.3 Mesure des radicaux hydroxyle

L'atrazine est à la fois un composé cible et un marqueur de la réaction des radicaux OH° car elle est oxydée à la fois par l'ozone et par les radicaux hydroxyles. La deuxième réaction est souvent prépondérante.

L'équation cinétique est la suivante :

$$r = k_{O_3}[O_3]_L[Atz] + k_{OH^\bullet}[OH^\bullet][Atz] \quad (\text{équation 26})$$

L'hydrodynamique de notre réacteur a été réalisé par LE SAUZE (1990). Le flux peut être modélisé par un enchaînement de n réacteurs parfaitement agités (RPA). Dans nos conditions opératoires, n est compris entre 5 et 15.

L'équation qui permet de calculer la concentration en OH° est la suivante :

$$[OH^\bullet] = \frac{\frac{\tau}{n} \left( \left( \frac{[Atz]_0}{[Atz]} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right) - k_{O_3}[O_3]}{k_{OH^\bullet}} \quad (\text{équation 27})$$

en prenant les concentrations en ozone dissous constantes et obtenues par moyenne entre le milieu et le bas de la colonne. La concentration en radicaux hydroxyle est alors considérée constante tout au long de la colonne d'ozonation. Elle est en réalité moyennée par le calcul.

Selon les débits gaz et liquide, la valeur de  $n$  est différente pour chaque manipulation. Pour s'affranchir de cette contrainte, nous avons comparé les résultats pour les deux cas limite ( $n = 5$  et  $n = 15$ ) ainsi que pour un réacteur piston dont l'équation est la suivante :

$$\overline{[\text{OH}^\circ]} = \frac{(p - k_{\text{O}_3} * [\text{O}_3])}{k_{\text{OH}^\circ}} \quad (\text{équation 28})$$

$p$  est la pente de la droite  $\ln\left(\frac{[\text{Atz}]_0}{[\text{Atz}]}\right) = f(\tau)$  qui est obtenue en linéarisant

l'équation cinétique d'oxydation de l'atrazine (équation 26) et en considérant les concentrations en ozone dissous et en radicaux constantes dans tout le réacteur et tout au long d'une manipulation.

$$\ln\left(\frac{[\text{Atz}]_0}{[\text{Atz}]}\right) = (k_{\text{O}_3} [\text{O}_3]_{\text{L}} + k_{\text{OH}^\circ} [\text{OH}^\circ]) * \tau \quad (\text{équation 29})$$

Le calcul fait apparaître des écarts minimes (de l'ordre de 11 %) entre un enchaînement de RPA et un réacteur piston. Nous obtenons, par exemple :

Pour un réacteur piston,  $[\text{OH}^\circ] = 1,64 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pour un enchaînement de 5 RPA,  $[\text{OH}^\circ] = 1,74 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pour un enchaînement de 15 RPA,  $[\text{OH}^\circ] = 1,71 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'influence de l'hydraulique étant assez faible par rapport à d'autres paramètres, nous avons préféré homogénéiser l'ensemble des résultats en utilisant la formule établie pour le réacteur piston (équation 28).

### 3.4 Calcul des $[\text{OH}^\circ] * \text{TC}$

Pour s'affranchir des temps de contact (TC), nous allons représenter les  $[\text{OH}^\circ] * \text{TC}$  et les  $[\text{O}_3] * \text{TC}$  sur l'ensemble de la colonne. Il s'agit du produit de la concentration en ozone dissous ou en radicaux hydroxyle et de du temps de séjour hydraulique (ROUSTAN *et al.*, 1996).

## 4 – EXPÉRIENCES

L'ensemble des conditions opératoires sont reportées dans le *tableau 1*.

L'influence des différents paramètres suivants a été étudiée :

- le pH ;
- la concentration en bromures ;

**Tableau 1** Conditions opératoires.**Table 1** Experimental conditions.

Manipulation	Débit liquide (L/h)	Débit gazeux (L/h)	TC (min)	TT (mg O <sub>3</sub> /L)	pH	[O <sub>3</sub> ] <sub>gaz</sub> (g/m <sup>3</sup> )	[Br <sup>-</sup> ] (µg/L)	[Atz] <sub>cuve</sub> (µg/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (g/gO <sub>3</sub> (TT))
A	500	75	9	2	8	10	130	128	-
B	500	75	9	4	8	24	130	128	-
C	300	75	15	4	8	16	130	128	-
D	750	150	6	4	8	18	130	128	-
E	500	75	9	3	8	20-22	130	128	0,25
F	500	75	9	2	9	11,5	130	110	-
G	500	75	9	4	9	25	130	110	-
H	500	75	9	4	7	26	130	110	-
I	500	75	9	4	7	26	130	110	0,25
J	500	75	9	4	8	29	60	110	-
K	300	75	15	4	8	17,2	60	110	-
L	500	75	9	5	7	32	60	110	0,25
M	500	75	9	4	7	29	60	110	0,25
N	300	75	15	5	7,5	18	170	171	-
O	500	75	9	4	7,5	25,5	170	171	-
P	500	75	9	3	6,6	20,5	113	128	0,25
Q	500	75	9	6	6,6	37	113	128	0,25
R	500	75	9	3	6,6	22	213	147	0,25
S	500	75	9	5	6,6	31	213	147	0,25
T	500	125	9	6	9	25	132	137	0,25
U	500	75	9	4	9	27	200	137	0,25

TT = taux de traitement ; TC = temps de contact

- le peroxyde d'hydrogène ;
- le temps de contact ;
- le taux de traitement.

Le taux de traitement (TT) est calculé à partir des débits gazeux et liquide de la manière suivante (avec G : débit gazeux et L : débit liquide) :

$$TT = [O_3]_G * \frac{G}{L} \quad (\text{équation 30})$$

## 5 - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des différentes manipulations sont synthétisés dans le tableau 2. La reproductibilité des mesures n'a pu être effectuée, les essais

ayant été fait qu'une seule fois. L'abattement en atrazine est calculé de la manière suivante :

$$\text{abattement Atz} = \frac{[\text{Atz}]_0 - [\text{Atz}]}{[\text{Atz}]^0} \quad (\text{équation 31})$$

**Tableau 2** Résultats des différentes manipulations.

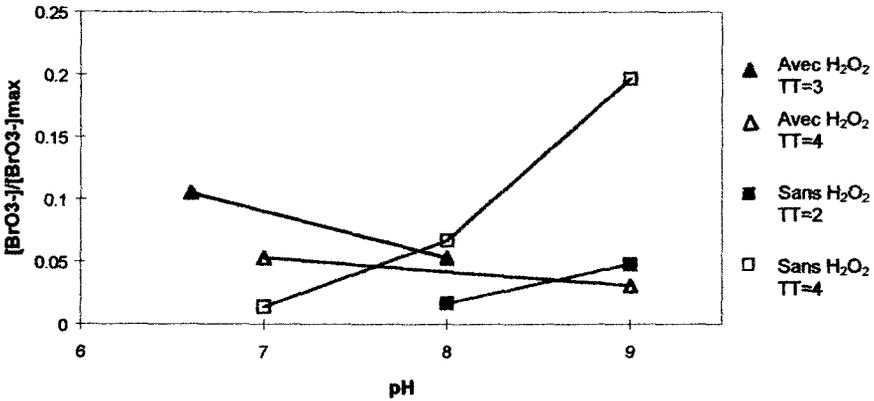
**Table 2** Results of the different experimentations.

Exp.	$\text{BrO}_3^-$ $\text{BrO}_3^-$ max	$\text{O}_3$ dissous (bas de colonne) $\text{g/m}^3$	Abattement Atz	$[\text{OH}^\circ]$ $10^{-13}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{OH}^\circ]^*\text{TC}$ $10^{-10}$ $\text{mol}\cdot\text{s}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{OH}^\circ]^*\text{TC}$ $10^{-4}$ $\text{mg}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$
A	0,017	0,64	0,226	1,6	0,88	0,90
B	0,067	2,03	0,336	2,0	1,10	1,12
C	0,101	2,95	0,461	1,2	1,05	1,07
D	0,034	2,07	0,297	2,9	1,04	1,06
E	0,053	0,30	0,836	13,8	7,44	7,59
F	0,048	0,67	0,454	4,3	2,31	2,36
G	0,197	1,12	0,673	8,0	4,32	4,41
H	0,014	3,00	0,336	1,5	0,79	0,81
I	0,053	1,79	0,809	11,8	6,35	6,48
J	0,052	2,94	0,345	1,6	0,88	8,98
K	0,073	2,77	0,509	1,7	1,54	1,57
L	0,115	0,88	0,900	17,2	9,32	9,51
M	0,042	2,06	0,818	11,9	6,46	6,59
N	0,092	1,25	0,579	3,3	2,97	3,03
O	0,096	1,76	0,544	5,0	2,72	2,77
P	0,105	0,35	0,766	11,0	5,94	6,06
Q	0,315	0,57	0,944	22,0	11,87	12,11
R	0,082	0,63	0,707	9,2	4,94	5,04
S	0,170	1,17	0,932	20,1	10,83	11,05
T	0,232	0,77	0,934	20,5	11,01	12,23
U	0,031	0,08	0,671	8,5	4,61	4,70

Nous avons déjà montré que la formation des bromates était proportionnelle à la quantité initiale de bromures (LAPLANCHE *et al.*, 1998). Pour cette raison, il nous est apparu utile d'exprimer les résultats sous forme d'avancement de la réaction qui s'exprime par le rapport entre la quantité de bromates réellement formés et la quantité de bromates potentiellement formés si tous les bromures avaient été transformés en bromates.

### 5.1 Rôle du pH sur la production des bromates

Dans le cas d'une oxydation classique, tous les paramètres étant fixés (expériences B, G, H ainsi que A et F), l'avancement de la réaction augmente avec le pH (figure 2). C'est un phénomène souvent mis en évidence (VON GUNTEN et



**Figure 2** Évolution de l'avancement de la réaction en fonction du pH.  
Evolution of bromate formation as a function of pH.

HOIGNE, 1992 BOURGINE *et al.*, 1993 ; DANIEL *et al.*, 1995 ; CAMEL et BERMOND, 1998) et expliqué par le déplacement de l'équilibre ion hypobromite/acide hypobromeux et une formation plus importante de radicaux à pH basique.

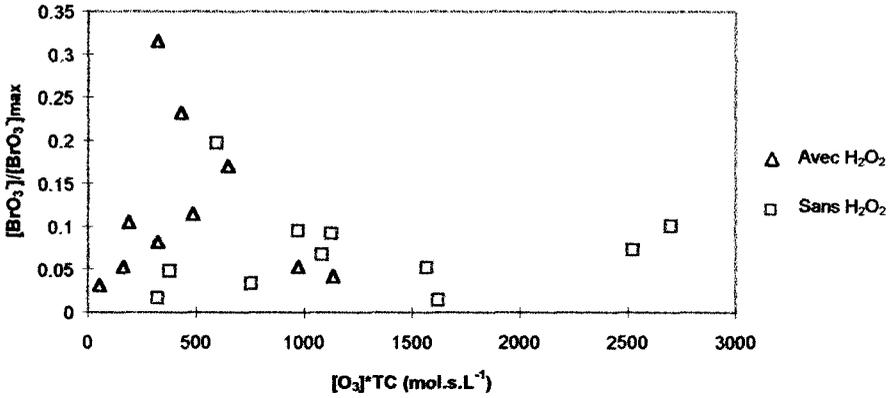
La présence de peroxyde d'hydrogène (expériences I et U ainsi que E et P) dans le milieu semble diminuer la production de bromates. Ce phénomène ne permet plus de relier la formation des ions à la concentration en radicaux plus importante engendrée par la présence de peroxyde d'hydrogène. Cet oxydant intervient de manière inhibitrice dans le processus d'oxydation des bromures en bromates.

## 5.2 Rôle des oxydants

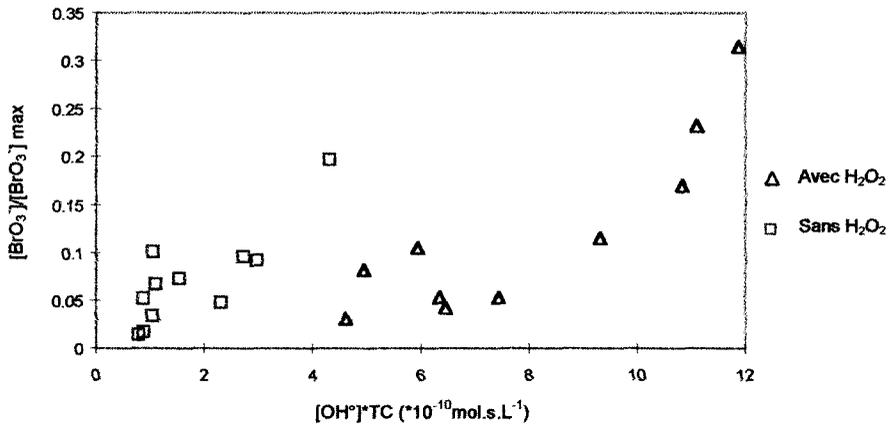
Si nous regardons chaque oxydant pris séparément, en représentant l'avancement de la réaction en fonction de  $[O_3]^*TC$  (figure 3) (représentation empirique fréquemment utilisée), deux tendances semblent apparaître. En présence de peroxyde d'hydrogène, la production de bromates est globalement plus importante pour une même valeur de  $[O_3]^*TC$ . La dose d'ozone reste inchangée mais la quantité de radicaux hydroxyle est plus importante, ce qui paraît être le paramètre prépondérant du mécanisme de formation des bromates.

Si nous représentons maintenant l'avancement de la réaction en fonction de  $[OH^*]^*TC$  (figure 4), il y a également deux comportements bien distincts correspondant à la présence ou non de peroxyde d'hydrogène dans le milieu. Pour une même valeur de  $[OH^*]^*TC$ , il se forme plus de bromates en l'absence de peroxyde d'hydrogène. Cela signifie que cet oxydant est à la fois initiateur et inhibiteur de la formation des bromates.

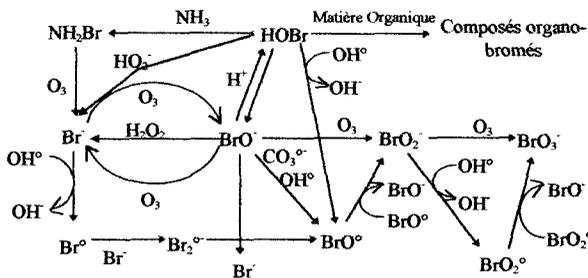
Deux explications peuvent être avancées : d'une part, une plus grande consommation d'ozone et donc statistiquement une concentration en  $O_3$  plus faible incluant un passage  $Br^- \rightarrow BrO^-$  plus lent, et d'autre part, l'influence des réactions de réduction de  $HOBr/OBr^-$  soit par l'ozone, soit par le peroxyde d'hydrogène sous sa forme acide  $H_2O_2$  ou de sa base conjuguée  $HO_2^-$ . L'ensemble du mécanisme est représenté sur la figure 5.



**Figure 3** Évolution de l'avancement de la réaction en fonction de  $[O_3]^*TC$ .  
*Evolution of bromate formation as a function of  $[O_3]^*TC$ .*



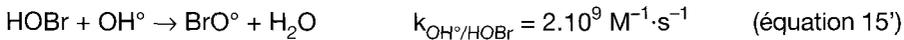
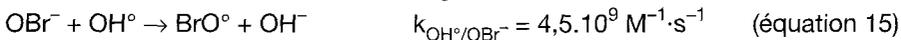
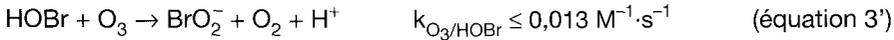
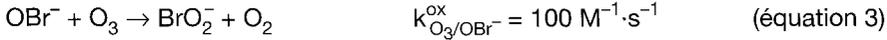
**Figure 4** Évolution de l'avancement de la réaction en fonction de  $[OH]^*TC$ .  
*Evolution of bromates formation as a function of  $[OH]^*TC$ .*



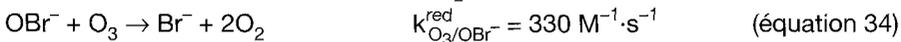
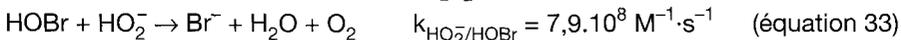
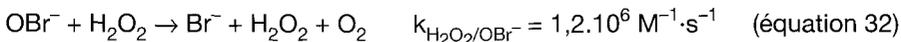
**Figure 5** Schéma global de la formation des bromates.  
*Mechanism of bromate formation.*

Les réactions de compétition qui existent au niveau de l'espèce HOBr/OBr<sup>-</sup> (si l'ammoniaque et la matière organique sont négligés) sont :

I. Les réactions d'oxydation conduisant aux ions bromate.



II. Les réactions de réduction donnant des ions bromure



À partir de ce système d'équations, l'équation de vitesse globale de formation du couple HOBr/OBr<sup>-</sup> est la suivante :

$$r = r_{\text{O}_3/\text{Br}^-} - [(r_{\text{O}_3/\text{OBr}^-}^{\text{ox}} + r_{\text{O}_3/\text{HOBr}} + r_{\text{OH}^\circ/\text{OBr}^-} + r_{\text{OH}^\circ/\text{HOBr}}) + (r_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{OBr}^-} + r_{\text{HO}_2^-/\text{HOBr}} + r_{\text{O}_3/\text{OBr}^-}^{\text{red}})] \quad (\text{équation 35})$$

avec :

$$r_{\text{O}_3/\text{Br}^-} = k_{\text{O}_3/\text{Br}^-} [\text{O}_3][\text{Br}^-] \quad (\text{équation 36})$$

$$r_{\text{O}_3/\text{OBr}^-}^{\text{ox}} = k_{\text{O}_3/\text{OBr}^-}^{\text{ox}} [\text{O}_3][\text{OBr}^-] \quad (\text{équation 37})$$

$$r_{\text{O}_3/\text{HOBr}} = k_{\text{O}_3/\text{HOBr}} [\text{O}_3][\text{HOBr}] \quad (\text{équation 38})$$

$$r_{\text{OH}^\circ/\text{OBr}^-} = k_{\text{OH}^\circ/\text{OBr}^-} [\text{O}_3][\text{OBr}^-] \quad (\text{équation 39})$$

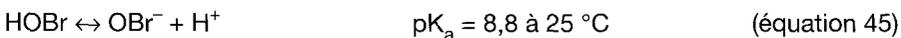
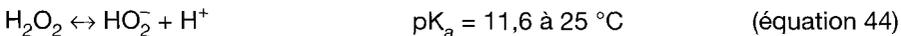
$$r_{\text{OH}^\circ/\text{HOBr}} = k_{\text{OH}^\circ/\text{HOBr}} [\text{O}_3][\text{HOBr}] \quad (\text{équation 40})$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{OBr}^-} = k_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{OBr}^-} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{OBr}^-] \quad (\text{équation 41})$$

$$r_{\text{HO}_2^-/\text{HOBr}} = k_{\text{HO}_2^-/\text{HOBr}} [\text{HO}_2^-][\text{HOBr}] \quad (\text{équation 42})$$

$$r_{\text{O}_3/\text{OBr}^-}^{\text{red}} = k_{\text{O}_3/\text{OBr}^-}^{\text{red}} [\text{O}_3][\text{OBr}^-] \quad (\text{équation 43})$$

Les espèces HOBr et OBr<sup>-</sup> ainsi que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub><sup>-</sup> sont présentes simultanément dans le milieu à des concentrations différentes selon les équilibres :



Chaque espèce peut être exprimée en fonction de la concentration totale :

$$[\text{HOBr}]_{\text{total}} = [\text{HOBr}] + [\text{OBr}^-] \quad (\text{équation 46})$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-] \quad (\text{équation 47})$$

Pour une espèce pouvant se dissocier en fonction du pH et du pK<sub>a</sub> de la manière suivante : AH ↔ A<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> les relations suivantes sont obtenues :

$$[A^-] = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} [AH]_{\text{total}} \quad (\text{équation 48})$$

$$[AH] = \frac{10^{(pK_a - pH)}}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} [AH]_{\text{total}} \quad (\text{équation 49})$$

Pour différents pH, nous pouvons donc, à partir de ces équations, évaluer la valeur relative de chacune des vitesses  $\frac{r_x}{[HOBr]_{\text{total}}}$ , les résultats sont fournis

dans le tableau 3 en prenant arbitrairement pour chaque expérience  $[H_2O_2]_{\text{total}} = 0,1 * [H_2O_2]_{\text{initial}}$ . De plus, comme  $k_{HOBr/O_3} \leq 0,013 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $r_{O_3/HOBr}$  est négligeable devant les autres termes. Il ne sera pas pris en compte dans les calculs.

**Tableau 3** Participation de chaque réaction pour la consommation du couple HOBr/OBr<sup>-</sup>.

**Table 3** Contribution of each reaction to the consumption of the species HOBr/OBr<sup>-</sup>.

exp	pH	$\frac{r_{O_3/OBr^-}^{ox}}{[HOBr]_{\text{total}}}$	$\frac{R_{OH^-/OBr^-}}{[HOBr]_{\text{total}}}$	$\frac{R_{OH^-/HOBr}}{[HOBr]_{\text{total}}}$	$\frac{r_{H_2O_2/OBr^-}}{[HOBr]_{\text{total}}}$	$\frac{r_{HO_2^-/HOBr}}{[HOBr]_{\text{total}}}$	$\frac{r_{O_3/OBr^-}^{red}}{[HOBr]_{\text{total}}}$
R	6,6	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
H	7	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,22	0,22	$3,2 \cdot 10^{-4}$
I	7	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0	0	$1,9 \cdot 10^{-4}$
E	8	$8,62 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1,44	1,45	$2,8 \cdot 10^{-4}$
B	8	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0	0	$2,2 \cdot 10^{-4}$
U	9	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	8,63	8,67	$3,3 \cdot 10^{-4}$
G	9	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0	0	$4,7 \cdot 10^{-3}$

En présence de peroxyde d'hydrogène, les termes prépondérants pour la disparition de l'acide hypobromeux sont les réactions entre HO<sub>2</sub><sup>-</sup> et HOBr ainsi qu'entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et OBr<sup>-</sup> et ceci quel que soit le pH. La réduction par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est majoritaire et inhibe fortement la formation de bromates. En revanche en l'absence de peroxyde d'hydrogène, l'oxydation est équivalente à la réduction, la formation de bromates est donc plus importante.

Nos résultats sont en accord avec les résultats de la bibliographie (MEIJERS *et al.*, 1998 ; VON GUNTEN et HOIGNE, 1993 ; VON GUNTEN et OLIVERAS, 1997). L'ajout de peroxyde diminue la production de bromates dans les systèmes d'oxydation avancée O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> susceptibles d'être utilisés dans le traitement de potabilisation de l'eau.

### 5.3 Rôle d'un simple ajout de peroxyde d'hydrogène dans des conditions d'entrée identiques

L'influence de l'ajout de peroxyde d'hydrogène lors du traitement est représentée par différentes manipulations résumées dans le *tableau 4*.

**Tableau 4** Influence combinée du peroxyde d'hydrogène et du pH sur la formation des bromates.

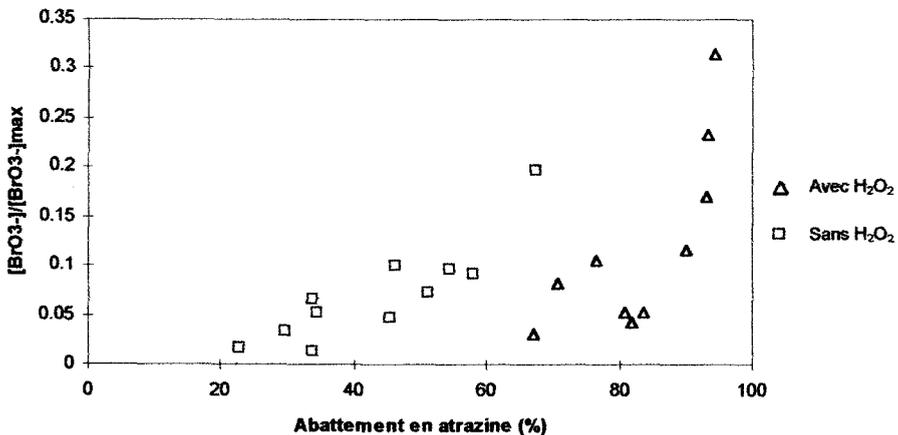
**Table 4** Combined influence of the use of hydrogen peroxide and the pH on bromate formation.

	pH = 7			pH = 8			pH = 9		
	Exp	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> max	O <sub>3</sub> dissous (g/m <sup>3</sup> )	Exp	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> max	O <sub>3</sub> dissous (g/m <sup>3</sup> )	Exp	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> max	O <sub>3</sub> dissous (g/m <sup>3</sup> )
	Sans H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H	0,014	3,00	B	0,067	2,03	G	0,197
Avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I	0,053	1,79	E	0,053	0,30	U	0,031	0,08

Il existe un effet conjugué du peroxyde d'hydrogène et du pH. Nous avons déjà montré que l'ajout de peroxyde d'hydrogène inhibe la formation des bromates mais diminue de façon très importante le C\*τ, ce qui est inacceptable si la désinfection est prise en compte. De même, l'augmentation du pH sans ajout de peroxyde augmente la formation de bromates sans incidence sur le C\*τ. Les résultats fournis dans le tableau 4 montrent que l'ajout de peroxyde en augmentant le pH influe sur la production de bromates qui est plus faible à pH = 9 qu'à pH = 7.

#### 5.4 Rapport entre la production des bromates et l'abattement de l'atrazine :

Un deuxième critère de jugement est de comparer l'avancement de la réaction en formation de bromates et l'avancement de la dégradation du micropolluant modèle.



**Figure 6** Évolution de l'avancement de la réaction en fonction de l'abattement en atrazine.

*Evolution of bromate formation as a function of the atrazine removal.*

Pour un même taux d'abattement en pesticide, il y a moins de bromates formés en présence de peroxyde d'hydrogène (figure 6).

L'explication est très simple :

- dans le cas de l'atrazine, la voie prépondérante d'oxydation est la voie radicalaire. Un ajout de peroxyde d'hydrogène augmente la concentration en radicaux ce qui améliore la dégradation de ce pesticide, qui fait partie des composés organiques les plus réfractaires ;
- en ce qui concerne la production de bromates, le mécanisme est beaucoup plus complexe. Les réactions de réduction s'ajoutent aux réactions d'oxydation, minorant ainsi la formation des ions bromate.

Il est également intéressant de remarquer que pour des taux d'abattement inférieurs à 90 %, la formation des bromates est restée faible et inférieure à 10 % sur notre pilote et dans nos conditions opératoires. Ce résultat correspond donc aux objectifs fixés lors de l'utilisation de l'ozonation, à savoir un abattement important en pesticides avec une faible production de bromates.

## 6 - CONCLUSION

L'objectif de notre travail était d'étudier la formation des bromates en fonction de différents paramètres de traitement, notamment le pH et la présence de peroxyde d'hydrogène sur l'eau à potabiliser dans un pilote de type colonne à bulles.

La production de bromates est influencée par de nombreux facteurs comme la concentration initiale en bromures qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

Une augmentation de pH favorise la production de bromates en l'absence de peroxyde d'hydrogène. La tendance semble être inversée en sa présence.

L'utilisation de ce type d'oxydation avancée ( $O_3/H_2O_2$ ) défavorise la production de bromates par réduction de l'espèce intermédiaire  $HOBr/OBr^-$  en  $Br^-$ , contrairement à une oxydation classique par l'ozone.

La dégradation des pesticides, représentée ici par la molécule modèle atrazine, est favorisée dans ce type de procédé utilisant le peroxyde comme second oxydant. Il faut noter que dans nos conditions opératoires et sur notre pilote, le taux d'abattement ne pourra être supérieur à 90 % si nous voulons minimiser la formation des bromates en présence de peroxyde d'hydrogène.

Occasionnellement, lorsque la teneur en pesticides devient importante (pollution accidentelle), il serait intéressant d'ajouter du peroxyde d'hydrogène en augmentant le pH de l'eau à traiter pour favoriser la dégradation des micropolluants tout en limitant la formation des bromates. L'étape de chloration sera utilisée comme unique étape de désinfection.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOURGINE F.P., CHAPMAN J.J., KERAI H., GREEN J.G., 1993. "Ozone and the formation of bromate in water treatment". *Journal of the Institution of Water and Environmental Management*, 7 (6), 571-576.
- CAMEL V., BERMOND A., 1998. "Review Paper: The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment". *Water Research*, 32 (11), 3208-3222.
- DANIEL P.A., ZAFER M.A., MEYERHOFER P.F., 1995. "Bromate control: Water quality, engineering and operational considerations". *Water Supply*, 13 (1), 169-176.
- I.O.A. (1985) « Méthode de dosage colorimétrique de l'ozone dissous dans l'eau : Méthode au carmin-indigo ». Référence 004/89, Bruxelles.
- KUROKAWA Y., MAEKAWA A., TAKAHASHI M., HAYASHI Y., 1990. "Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F344 rats". *J. Natl. Cancer Inst.*, 71, 965-972.
- LAPLANCHE A., LEMASLE M., WOLBERT D., GALEY C., CAVARD J., 1998. "Contribution of molecular and radicals mechanisms in bromates formation during ozonation processes". *International Regional Conference I.O.A.; Poitiers 23-25 sept.*, 29-1 - 29-10.
- LE CURIEUX F., GILLER S., MARZIN D., ERB F., 1995. "Study of the genotoxicity of brominated compounds produce during the ozonation of natural waters containing bromide ions". *12<sup>th</sup> World Congress of I.O.A.*, 1, 189-200.
- LE SAUZE N., 1990. « Étude du transfert de l'ozone dans les colonnes à bulles. Modélisation. Application au traitement des eaux potables et à la désodorisation de gaz soufrés ». Thèse de l'Université de Rennes I, ENSCR. N° d'ordre 458.
- MEIJERS R.T., KAMP P.C., ADAMSE H.D., HAPMAN R., KRUIHOF J.C., 1998. "Degradation of pesticides and restriction of bromate formation by  $O_3/H_2O_2$ : applicability in ground water and surface water". *International Regional Conference I.O.A.; Poitiers 23-25 sept.*, 7-1 - 7-12.
- ONO Y., SOMIYA I., MOHNI S., 1995. "Genotoxicity evaluation of bromate ion in ozonation". *12<sup>th</sup> World Congress of I.O.A.*, 1, 177-187.
- RODIER J., 1998. *L'analyse de l'Eau*, 8<sup>e</sup> éd., Dunod, 524.
- ROUSTAN M., DUGUET J.P., LAINE J.M., DO-QUANG Z., MALLEVIALLE J., 1996. "Bromate ion formation: Impact of ozone contactor hydraulics and operating conditions." *Ozone science and Engineering*, 18 (1), 87-97.
- VON GUNTEN U., HOIGNE J., 1992. "Factors controlling the formation of bromate during ozonation of bromide-containing water." *J. Water S.R.T.-Aqua*, 41 (5), 299-304
- VON GUNTEN U., HOIGNE J., 1993. "Bromate formation during ozonation of bromide containing waters". *11<sup>th</sup> Ozone World Congress Proceedings, San Francisco*, 1, S-9-42 - S-9-49.
- VON GUNTEN U., HOIGNE J., 1994. "Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions". *Environ. Sci. Technol.*, 28 (7), 1234-1242.
- VON GUNTEN U., HOIGNE J., 1996. "Ozonation of bromide-containing waters: bromate formation through ozone and hydroxyl radicals". *Disinfection By-products in Water Treatment (Edited by Minear R.A. and AMY G.L.)*, CRC Press Inc., Boca Raton, 187-206.
- VON GUNTEN U., OLIVERAS Y., 1997. "Advanced oxidation of bromide-containing waters: impact of hydrogen peroxide". *13<sup>th</sup> Ozone World Congress, Kyoto; Japan*, 1, 523-527.
- WILBOURN J., 1993. "Toxicity of bromate and some other brominated compounds in drinking waters". *AIDE-IWSA Workshop "Bromate and water treatment" 22-24 nov. Paris France*, 3-12.