

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche

Scientifique

Université de Blida 1

Faculté de Technologie

Département de génie des procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Conception d'un procédé Fenton électrochimique
pour l'épuration des effluents industriels**

Présenté par :

Mlle CHAABANE Nesrine

Mlle DAHMANI Amira

Encadré par :

Mr. AOUDJ Salaheddine

Année Universitaire 2019 / 2020

Remerciement

En premier lieu, nous remercions **ALLAH**, notre Créateur, Qui nous a donné la force et la persévérance pour réaliser ce travail.

Nous Tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude.

Aussi, nous tenons à remercier infiniment :

❖ Nos chers parents pour leurs soutiens au long de nos études.

Monsieur ***Salaheddine AOUJ***, notre encadreur qui nous a accordé son soutien, son aide indéfectible et surtout sa patience et sa gentillesse, sa vision scientifique et ses précieux conseils nous ont guidés tout au long de durée de mémoire. Il a toujours été disponible et curieux pour discuter de nos travaux. Merci infiniment

❖ Nos remerciements au membres du jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos remerciements vont aussi

Tous nos amis qui nous ont donné la force et l'encouragement, nous le remercier infiniment.

Résumé :

L'objectif de ce travail était focalisé sur l'efficacité d'un procédé d'oxydation avancée au traitement des polluants issus de l'industrie des semi-conducteurs. Les rejets de cette industrie sont compliqués, et nécessitent plusieurs étapes pour la purification. Parmi les polluants qu'on trouve dans ces rejets EDTA. Le procédé photo-électro-Fenton est un procédé d'oxydation avancé mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet pour oxyder les polluants. Ils sont capables de dégrader efficacement l'EDTA. Cette efficacité est attribuée partiellement à la présence de H_2O_2 dans le rejet à traiter.

L'étude bibliographique a montré que les nouveaux procédés Fenton sont des alternatives efficaces pour le traitement des effluent industriels contenant des molécules organiques telles que l'EDTA.

Mots clés : effluent de semi- conducteur EDTA, H_2O_2 , procédé photo électro Fenton, anode en fer, dégradation

Abstract

The purpose of this study is focused in the efficiency of a AOP in the treatment of pollutants from semiconductor industry. Wastewaters from this industry are complex and need many steps for purification. Among pollutants we found EDTA. The photo-electro-Fenton process give the formation of OH^\bullet Hydroxyles in order to oxidize pollutants. They are able to destroy EDTA efficiently due to the presence of H_2O_2 in the wastewater to be treated. The bibliographic study shows that new Fenton processes are good alternative for the treatment of organic pollutants such as EDTA.

Keywords : semiconductor wastewater, EDTA, H_2O_2 , photo electro Fenton process, iron anode, degradation

المخلص

إن الهدف من هذه الدراسة ه التركيز على كفاءة عملية الأكسدة المتقدمة في معالجة الملوثات من صناعة أشباه الموصلات. مخلفات هذه المصانع جد معقدة وتتطلب مراحل متعددة من أجل معالجتها ومن بين هذه المخلفات: حمض الاسيتك الإيثيلي الدياميني، الماء الأوكسيجيني.

عملية فنتون هي عملية أكسدة متقدمة تتضمن تكوين جذور الهيدروكسيل OH. لأكسدة الملوثات. إنها قادرة على تحلل حمض الاسيتك الإيثيلي الدياميني واستعادة النحاس، وتعزى هذه الكفاءة جزئياً إلى وجود الماء الأوكسيجيني باستخدام نظام يتكون من مفاعل كهروكيميائي وقطبين باستخدام الحديد كقطب موجب والفولاذ المقاوم للصدأ كقطب سالب

أظهرت الدراسات الأدبية أن عمليات فنتون هي بديل فعال لمعالجة النفايات السائلة الصناعية

الكلمات المفتاحية: حمض الاسيتك الإيثيلي الدياميني، الماء الأوكسيجيني ,عملية فنتون, جذور الهيدروكسيل, الحديد كقطب موجب, سالب ,اختفاء.

Table des matières

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : généralité sur l'industrie des semi-conducteurs

1.1. Introduction3

1.2. Définition.....3

1.2.1. Silicium3

1.2.2. Pureté du silicium.....3

1.3. La Technologie photovoltaïque4

1.3.1. Procédés de fabrication des cellules photovoltaïques.....4

1.3.2. Opérations technologiques de décapage et dégraissage des plaquettes de silicium...7

1.3.3. Rejet de l'industrie photovoltaïque.....8

1.3.4. EDTA.....9

1.3.4.1. Définition et caractéristiques chimiques.....9

1.3.4.2. Applications.....10

1.3.4.3. Rejets dans l'environnement.....13

1.3.4.4. Les émissions industrielles dans le milieu aquatiques.....	13
1.3.4.5. Comportement L'EDTA dans l'environnement.....	15
1.3.4.6. Toxicité.....	16

Chapitre 2 : les techniques de traitements des effluents industriels

2.1. Techniques conventionnelles et leurs limites	19
2.1.3. Procédés physiques	19
2.1.3.1. Technologie membranaire	19
2.1.3.2. Adsorption par le charbon actif	20
2.1.4. Procédés biologiques.....	21
2.1.5. Procédés physicochimiques.....	21
2.2. Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	22
2.2.1. Définition	22
2.2.2. Description et caractéristiques de OH•	22
2.2.3. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	22
2.2.4. L'oxydation à l'ozone	23
2.2.5. La photocatalyse.....	24
2.2.6. La photolyse :.....	25
2.2.7. Procédés fenton	26
2.2.8. Procédé photo Fenton.....	30
2.2.9. Procédé Electro-Fenton	31
2.2.10. Procédés Photo-Electro-Fenton.....	33

2.2.11. Les avantages et les inconvénients.....	33
2.3. L'électrocoagulation.....	34
2.3.1. Coagulation et floculation	34
2.3.2. Principe du procédé.....	34
2.3.3. Avantages et inconvénients	36
2.4. Procédés d'oxydation électrochimiques :.....	37
Chapitre 3 : les synthèses bibliographiques	
3.1 Tableau comparatif des principaux résultats de la synthèse bibliographique	43
Conclusion.....	45

Liste des figures

Chapitre 1 : généralité sur l'industrie des semi-conducteurs

Figure 1.1 : limites du système pour l'analyse du cycle de la vie	4
Figure 1.2. Enchaînement des étapes de fabrication d'un module photovoltaïque au silicium cristallin	5
Figure 1.3 : La fabrication des plaques, cellules et modules photovoltaïques	7
Figure 1.4 :Complexe de Cu^{2+} de l'EDTA.	10
Figure 1.5. Secteurs utilisant l'EDTA en Europe.....	12
Figure 1.6 :La géométrie de ces complexes est généralement de forme octaédrique.....	12

Chapitre 2 : les techniques de traitement des effluents

Figure 2.1: représentation schématique de la Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé électro Fenton.....	32
Figure 2.2 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	35

Chapitre 3 : les synthèses bibliographiques

Figure 3.1 : Comparaison entre le photo-électro-Fenton et photo-électro-Fenton solaire	38
Figure 3.2 : Dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton.....	39
Figure 3.3 : représentation de le système expérimentale.....	40
Figure 3.4 : les des ions Fe^{2+} et la lumière UV sur la dégradation de l'EDTA : $[\text{EDTA}]_0 = 90 \text{ mg. L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 2.25$; $I = 50 \text{ mA}$	41

Liste des tableaux

Chapitre 1 : généralité sur l'industrie des semi-conducteur

Tableau 1.1 : Exemple de contaminants dans un effluent de l'industrie des semi-conducteurs
..... 8

Tableau 1.2 :. Caractéristiques générales de L'EDTA et son principal composé..... 9

Chapitre 3 : les synthèses bibliographiques

Tableau 3.1 : tableau comparatif des principaux résultats de la synthèse bibliographique ... 43

Abréviations et symboles

C	Concentration au temps t
C₀	Concentration initiale
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O ₂ /L)
PV	Photovoltaïque
k_{abs}	Constante de vitesse d'oxydation absolue
K_{app}	Constante de vitesse d'oxydation apparente
mg/L	Milligramme / Litre
µg/L	Microgramme / Litre
kg/j	Kilogramme / Jour
mA	Milliampère
Mm/L	Millimole / Litre
M/L	Mole / Litre
Φ	Rendement quantique
POA	Procédé d'oxydation avancée
t_R	Temps de rétention (min)
E-F	Électro-Fenton
EAV	éthylène-acétate de vinyle
Ge	Germanium
Si	Silicium
AsGa	Arséniure de gallium
InP	Phosphure d'indium
TiO₂	Dioxyde de Titane
MVD	Mécanismes d'entraînement à moyenne tension

ASI	Alimentation sans interruption
NTA	Nitrilotriacetate
DPTA	Acide acétique de triamine penta de diéthylène
EDTA	éthylène diamine tétra-acétique
Zn-EDTA	Zinc-éthylène diamine tétra-acétique
Fe (III)-EDTA	Ferric-éthylène diamine tétra-acétique
MES	matière en suspension
EF	électro Fenton
PEF	photo électro Fenton
PEFS	photo électro Fenton solaire

Introduction générale

L'industrie des semi-conducteurs est l'une des secteurs de l'économie qui ont connu une croissance rapide dans plusieurs pays à travers le monde. Les rejets de cette industrie comportent des agents de pollution forte, nuisibles à l'environnement, tels que les acides, les nano particule (SiO_2), les agents d'oxydation (H_2O_2), des solvants organique, métaux lourds, etc. Parmi les nombreux polluants organiques, les agents complexant tel que L'EDTA est d'une menace relativement importante. Il est très utilisé en industrie des semi-conducteurs tels que la fabrication des cellules PV et des composés électroniques. La contamination par l'EDTA peut entraîner des effets néfastes pour l'environnement [1].

Pour réduire les effets négatifs des agents complexant, plusieurs procédés d'épuration ont été étudiés. On peut citer les méthodes physicochimiques. Ces dernières incluent l'oxydation chimique (par ozone...), l'adsorption sur charbon actif etc. mais ces méthodes nécessitent souvent l'ajout d'additifs chimiques qui peuvent aussi être polluants. Les méthodes membranaires sont aussi utilisées. Cependant, ces techniques demandent une technologie sophistiquée, du personnel qualifié et un cout très élevé [2].

Ces deux dernières décennies, les procédés d'oxydations avancées, tel que le procédés Fenton, semblent être des procédés puissants pour le traitement des polluants organiques. En effet, les procédés Fenton ont été utilisés dans l'oxydation du phénol, des colorants, des agents complexant...etc. [2]. Le procédé Fenton est basé sur la réaction des ions ferreux avec l'eau oxygénée (H_2O_2). Celle -ci donne lieu à un oxydant très fort, le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$), qui une fois en contact avec la molécule organique peut mener une attaque non sélective entraînant sa destruction et même sa minéralisation.

Par ailleurs, les techniques électrochimiques connaissent de nos jours un succès énorme dans le domaine de traitement des eaux. Ceci est dû à l'emploi d'un réactif vert qui est l'électron à la place des produits chimiques. En plus de leur efficacité prouvée, ces procédés sont simples d'installation, d'automation et sont de faibles coûts.

Etant donné que les rejets aqueux de l'industrie des semi-conducteurs sont souvent riches en eau oxygéné, qui est un réactif Fenton, l'emploi d'un procédé Fenton pour l'oxydation des

polluants organiques dans ces rejets s'impose comme une option très intéressante. Par ailleurs, la conception d'un procédé d'oxydation avancé basé sur la génération électrochimique des ions ferreux, paraît le plus judicieux, pour le traitement de rejets chargés de composés organiques toxiques [3]. Ceux-ci évitent largement l'ajout de réactifs. Ce procédé est la combinaison entre les procédés électrochimiques et le procédé Fenton. Il est communément appelé procédé Electro-Fenton. Enfin, vu le potentiel solaire de notre pays, il serait aussi intéressant de développer des procédés de traitement des eaux basés sur le solaire. A cet effet, l'utilisation des techniques photo-électro-Fenton s'avère très profitable.

Nous allons montrer dans ce travail que l'application du procédé photo-électro-fenton mène à la dégradation et l'élimination de l'EDTA, un polluant organique présent dans les effluents issus des industries semi-conducteurs, et peut constituer une alternative intéressante aux méthodes classiques pour la décontamination des eaux usées polluées.

Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en trois chapitres :

Le chapitre 1 comporte des généralités sur l'industrie des semi-conducteurs et ses différents rejets.

Le chapitre 2 traite les techniques de traitements des effluents industriels. Un accent est mis sur les techniques électrochimiques d'oxydation avancée.

Le chapitre 3 consiste en une synthèse bibliographique des travaux relatifs aux procédés photo-électro-Fenton dans le domaine des traitements des eaux.

Et enfin, on termine par une conclusion générale.

Chapitre 1

Généralité sur l'industrie des semi-conducteurs

1.1. Introduction

L'industrie des semi-conducteurs est un secteur industriel qui regroupe les activités de conception, fabrication et de commercialisation des semi-conducteurs.

Ces activités participent de manière fondamentale à la production de biens et de services des technologies de l'information et de la communication dans la mesure où elles fournissent le composant de base de ces technologies : le circuit intégré. Par exemple, ce composant est au cœur des serveurs informatiques, des routeurs de réseaux de transport de données et des terminaux téléphoniques, sont aussi au cœur de processus de fabrication automatisés moderne comme les panneaux photovoltaïques[1].

1.2. Définition

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides à plusieurs usages et ils sont utilisés surtout dans la fabrication des composants électroniques tels que les diodes à jonction, les transistors bipolaires et les circuits intégrés et les cellules PV.

On peut citer quelques types de semi-conducteurs : le silicium (Si) qui est pratiquement le plus utilisé, le germanium (Ge), l'arséniure de gallium (AsGa), le phosphore d'indium (InP) [4].

1.2.1. Silicium

Le silicium (Si) est le second élément le plus présent sur terre (28% de l'écorce terrestre) après l'oxygène. Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de composés : Dioxyde de silicium (la silice SiO_2) (sable, quartz, cristobalite, ...) ou d'autres silicates tels que les feldspaths, kaolinite. Au milieu du XX^{ème} siècle, de nouveaux usages en électronique (transistor), pour la production de matériaux tels que les silicones ou, pour fabriquer des panneaux solaires photovoltaïques. Grâce à ses propriétés de semi-conducteur, le silicium a été à l'origine de la seconde génération de transistors et des circuits intégrés très présents dans nos équipements informatiques [2].

1.2.2. Pureté du silicium

On distingue trois niveaux de pureté du silicium, désignés en fonction de l'utilisation :

- Silicium métallurgique (pureté 99%), noté MG-silicium

- Silicium de qualité solaire (pureté 99,9999%), noté SoG-silicium
- Silicium de qualité électronique (pureté 99.999 999 99 %), noté EG-silicium [2]

1.3.La Technologie photovoltaïque

1.3.1. Procédé de fabrication des cellules photovoltaïque

Le silicium est actuellement le plus utilisé pour fabriquer les cellules photovoltaïques, on l'obtient à partir de silice, composé le plus abondant dans la croûte terrestre et notamment dans le sable ou le quartz. La première étape est la production de silicium dit métallurgique, pur à 98% seulement, obtenu à partir de morceaux de quartz provenant de galets. Le silicium de qualité photovoltaïque doit être purifié jusqu'à plus de 99,999 %, ce qui s'obtient en transformant le silicium en un composé chimique qui sera distillé puis retransformé en silicium, il est produit sous forme de barres nommées « lingots » de section ronde ou carrée. Ces lingots sont ensuite sciés en fines plaques de 200 micromètres d'épaisseur qui sont appelées wafers. Après un traitement pour enrichir en éléments dopants et ainsi obtenir du silicium semi-conducteur de type p ou n, les wafers sont métallisés : des rubans de métal sont incrustés en surface et reliés à des contacts électriques. Une fois métallisés les wafers sont devenus des cellules photovoltaïques [5].

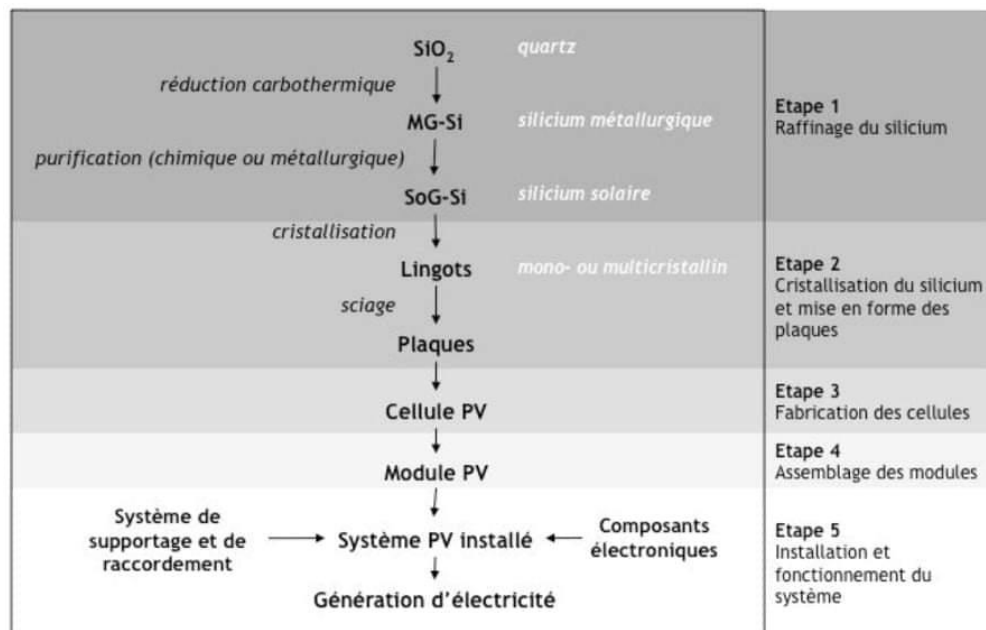


Figure 1.1 : limites du système pour l'analyse du cycle de la vie [6]

Etant donné que le fonctionnement d'un capteur photovoltaïque ne génère pas de nuisance particulière, les impacts environnementaux se situent nécessairement en amont de la chaîne, au moment de la fabrication, et en fin de vie lors du démontage. Il est donc utile de connaître les techniques de fabrication afin de bien identifier d'où proviennent et comment sont utilisés les différents flux de matières et d'énergie mis en jeu. Cette partie déroule les étapes de fabrication d'un processus standard, c'est-à-dire le plus établi, chaque industriel développant bien entendu ses propres variantes [6].

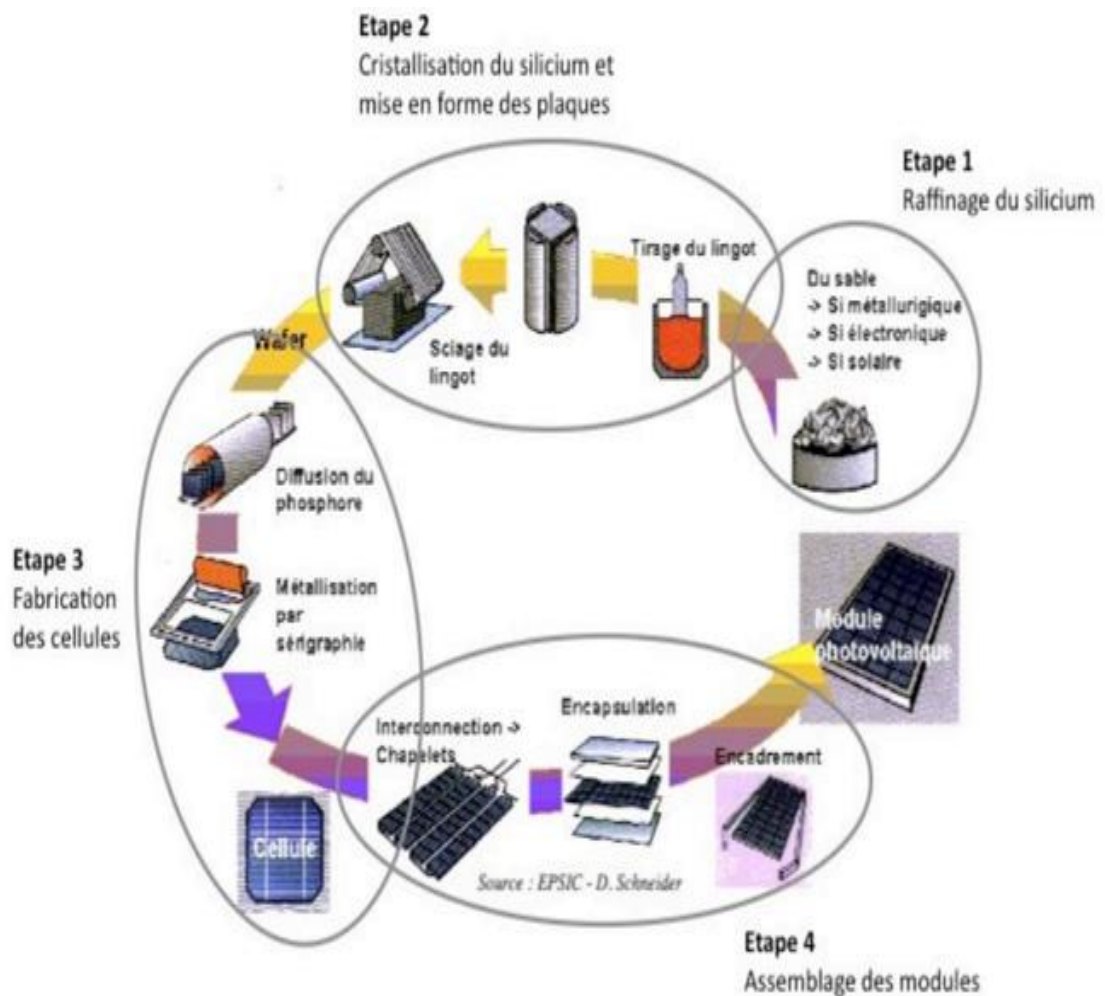


Figure 1.2. Enchaînement des étapes de fabrication d'un module photovoltaïque au silicium cristallin [6]

Comme on le voit sur la figure 1.2, un certain nombre d'étapes est nécessaire pour passer du quartz au module photovoltaïque fini. Le raffinage du silicium se fait en deux phases : tout

d'abord, l'extraction du silicium du minerai de quartz, puis la purification de ce silicium par diverses techniques. Une fois purifié, il sera mis sous forme de plaques et rendu actif par une succession de traitements spécifiques. Les cellules photovoltaïques seront alors assemblées et montées dans des modules.

Etape1 : raffinage du silicium

Le raffinage du silicium se fait en deux étapes :

- La transformation du quartz en silicium de grade métallurgique ou MG-Si elle est réalisée dans un four de température plus de 1000°C , outil typique de l'industrie métallurgique.
- La purification du silicium métal en silicium de grade solaire ou SOG-Si.

Etape 2 : cristallisation du silicium et la mise en forme plaques

Le silicium va être dopé uniformément et découpé en plaques une fois refroidi. La technique de cristallisation consiste à solidifier progressivement le silicium polycristallin fondu de manière contrôlée. C'est dans la charge de silicium en fusion que sera ajouté l'élément dopant, généralement du bore qui donne un dopage de type p. Le matériau présente au final un réseau cristallin, qui est un arrangement ordonné des atomes de silicium. L'élimination des impuretés se fait par ségrégation. Plus solubles en phase liquide que solide, les impuretés vont migrer vers les zones se solidifiant en dernier. Dans le cas d'un refroidissement par le bas, elles vont se concentrer sur le haut du lingot.

Etape 3 : Fabrication des cellules et assemblage du module photovoltaïque

Chaque fabricant de module photovoltaïque basé sur le silicium, mono ou multicristallin, développe sa propre chaîne de production avec des choix technologiques différents. Cependant, il est possible de définir une série d'étapes communes pour la production de cellules solaires multicouches [7] :

- a- Décapage de la surface du wafer dans un bain acide : élimination des défauts superficiels créés par le sciage,
- b- Texturation de la surface du wafer par gravure sélective dans un bain alcalin : collecte améliorée des photons en réduisant la réflexion (confinement optique).
- c- Dopage de la face avant de type n par diffusion thermique ($800-900^{\circ}\text{C}$) de phosphore : création d'une jonction p-n à la base de l'effet photovoltaïque .

d- Gravure plasma avec un mélange de tétrafluorométhane et d'oxygène soumis à un champ électromagnétique à radiofréquence : retrait de la couche dopée n sur les côtés de la jonction.

e- Dépôt à base d'oxyde ou de nitrure de silicium par PECVD sur la face avant : couche antireflet et passivation de la surface pour limiter la recombinaison de charges,

f- Dopage de la face arrière de type p par diffusion thermique (850 °C) d'aluminium : conducteur ohmique avec l'électrode arrière .

g-Métallisation par sérigraphie d'argent (face avant) et par frittage de pâtes d'aluminium (face arrière) : amélioration du contact électrique avec les électrodes de collecte déporteurs de charge.



Figure 1.3 : La fabrication des plaques, cellules et modules photovoltaïques [6]

1.3.2. Opérations technologiques de décapage et dégraissage des plaquettes de silicium

La fabrication des cellules photovoltaïque (PV) nécessite un traitement de surface des plaquettes de silicium. Plus de 200 de composés organiques et inorganiques de grande pureté sont employés dans les processus de fabrication. D'ailleurs, une grande quantité d'eau ultra pure est consommée dans diverses étapes de lavage et de nettoyage des plaquettes de silicium. Par conséquent, différentes eaux usagées sont produites. Ces eaux usagées contiennent généralement les dissolvants organiques, les acides, les bases, les sels, les métaux lourds, les particules en suspension d'oxyde et d'autres composés organiques [8].

Les eaux résiduaires de l'industrie de traitements des plaquettes de silicium comprennent les deux sources principales suivantes [1] : les bains acides de décapage et les bains de rinçage.

1.3.3. Rejet de l'industrie photovoltaïque

Plus de deux certaines de produits organiques et inorganiques de haute pureté sont employée dans les opérations de l'usinage. En plus, ce procédé requiert de grandes quantités d'eau ultra pure pour le lavage des plaquettes dans le procédé de traitement. Ceci entraîne la génération de grande quantités de rejets aqueux qui sont connus contenir en plus des acides, des nano particules (SiO_2), des agents d'oxydation (H_2O_2), dispersants tension actifs. Des solvants organiques, ce projet est consacré sur les additifs et des agents complexant portant sur l'EDTA [2].

Tableau 1.1 : Exemple de contaminants dans un effluent de l'industrie des semi-conducteurs [2].

Réactifs utilisés dans le processus	Contaminants correspondants
Matériau d'interconnexion	Cu^{+2} libre ou complexé, Cu_2 , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, WO_3 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
Matériau de barrière	Oxydes de tantale, de titane et oxynitriles
Oxydants	Hydroxylamine, KMnO_4 , KIO_4 , H_2O_2
Acides forts et acides tampons faibles	HF , HNO_3 , H_3BO_3
Bases fortes	NH_3 , OH
Composés organiques, dispersants/tensioactifs	Acide polyacrylique, sels d'ammonium quaternaires, sulfates d'alkyl
Inhibiteurs de corrosion	Benzotrizole, alkylamines
Agents complexants	EDTA, éthanolamines
Acides organiques	Poly-acrylique, oxalique, citrique, acétique, peroxy-acétique

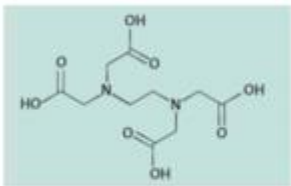
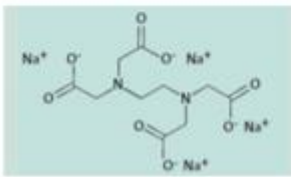
1.3.4. EDTA

1.3.4.1. Définition et caractéristiques chimiques

L'acide éthylène-Diamine-tétra acétique L'EDTA est l'acronyme le plus couramment utilisé pour désigner l'acide éthylène diamine tétra-acétique, une substance chimique employée d'une part pour le titrage de TH, et d'autre part comme chélateur du fer. L'EDTA est un acide aminopolycarboxylique et il a la forme d'un solide incolore, soluble dans l'eau. Sa base de conjugué est l'éthylène Diamine Tétra Acétate. Il est largement utilisé pour dissoudre le calcaire. Dans les complexes, l'EDTA est lié aux cations métalliques sous la forme d'une de ses bases conjuguées.

L'acide éthylène diamine tétra-acétique ou acide éditique de formule $C_{10}H_{16}N_2O_8$ est un séquestrant très largement utilisé dans le domaine cosmétique. On a recours à différents sels dont les noms sont les suivants : calcium disodium EDTA, diammonium EDTA, dipotassium EDTA, disodium EDTA (certainement le plus utilisé), disodium EDTA-copper, trisodium EDTA... Le terme « EDTA » est également souvent utilisé pour désigner l'ion éthylenediaminetetraacétique libéré en solution aqueuse par toutes ces substances : l'acide et ses sels [9].

Tableau 1.2 : Caractéristiques générales de L'EDTA et son principal composé [10]

Substances chimiques	N°CAS	N°EINECS	Synonymes	Formes physiques (*)
L'acide EDTA $C_{10}H_{16}N_2O_8$ 	60-00-4	200-449-4	Acide édétique Acide éthylène-diamine-tétraacétique	Apparence solide incolore à blanc, inodore
L'EDTA de tetrasodium $C_{10}H_{16}N_2O_8 \cdot 4Na$ 	64-02-8	200-573-9	Glycine, N,N'-1,2-ethanediybis[N-(carboxymethyl)-	Solide blanc

1.3.4.2. Applications

L'EDTA a des applications très variées. Depuis longtemps, il est utilisé dans le domaine thérapeutique en tant que principe actif pour le traitement des intoxications aux métaux lourds. Dans le cas d'intoxications au plomb par exemple, celles-ci pouvant survenir lors de la rénovation de maisons anciennes dans lesquelles les peintures sont au plomb, l'administration d'EDTA permet de traiter efficacement les symptômes [11].

L'EDTA s'utilise dans de nombreuses applications, par exemple dans l'industrie du papier, la photographie ou les industries de l'hygiène et l'alimentaire (antioxygène, agent de conservation et séquestrant E385).

En raison de sa toxicité, la concentration est évidemment adaptée à l'usage. L'EDTA est utilisé pour traiter des eaux (par exemple dans les lessives), pour éviter les précipitations (entartrage)[10].

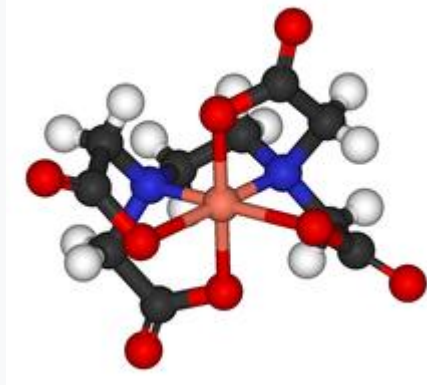


Figure 1.4 :Complexe de Cu^{2+} de l'EDTA.

- En chimie et papeterie, l'EDTA est utilisé pour doser par complexométrie les ions métalliques en solution (T.H.).
- En biochimie, l'EDTA est utilisé comme inhibiteur des métalloenzymes. Son utilisation est très fréquente dans la purification des acides nucléiques (ADN ou ARN) et des protéines (voir tampon TAE et tampon TBE). En séquestrant en particulier les ions magnésium Mg^{2+} , il bloque l'activité de nombreuses nucléases qui sont dépendantes de cet ion. L'EDTA est également un inhibiteur

des métalloprotéases à zinc et limite ainsi l'hydrolyse des protéines dans les extraits cellulaires.

- En génie biologique, l'EDTA est utilisé en routine pour stopper l'activité de polymérases, la chélation des cations magnésium (Mg^{2+}) modifiant la conformation des enzymes.
- En médecine, l'EDTA, en formant des chélates ferriques (du fer (III)), permet de lutter contre l'hypersidérose (surcharges tissulaires en fer). L'EDTA est utilisé aussi dans les intoxications par métaux lourds, saturnisme notamment. Un test de plomburie dit « provoquée par EDTA calcidiso-dique » permet d'affirmer le diagnostic de saturnisme plus efficacement qu'une analyse de sang ou d'urine classique car il donne un indice de la dose interne de plomb biologiquement actif et mobilisable. L'EDTA est aussi un conservateur de collyres, en conjonction avec d'autres conservateurs tels que le thiomersal ou le chlorure de benzalkonium. L'EDTA est aussi utilisé comme *anticoagulant*, notamment dans les tubes de sang, puisqu'il capte les ions Ca^{2+} qui sont un facteur important de la coagulation.
- Dans l'industrie nucléaire (ou suite d'un accident nucléaire), l'EDTA peut être utilisé pour la manipulation ou la décontamination de radionucléides. La chélation des radionucléides favorise en effet leur migration dans le milieu, y compris géologique lors du stockage définitif des déchets (à l'inverse du but de confinement recherché ; pour cette raison, la quantité d'EDTA par colis stocké est réglementée par les critères d'acceptation des déchets dans la plupart des pays, et l'usage de produits de décontamination non-complexant ou non-chélatant doit être recherché).

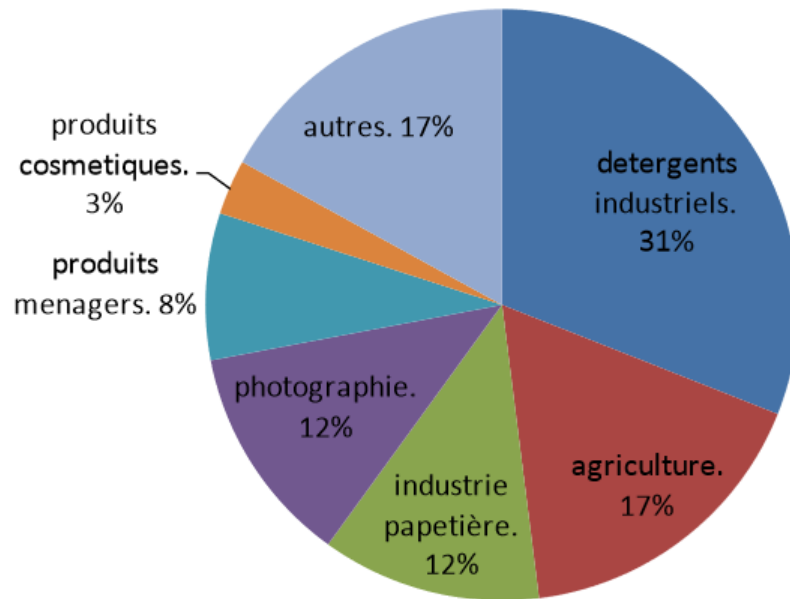


Figure 1.5. Secteurs utilisant l'EDTA en Europe [10].

- L'EDTA est un acide aminopolycarboxylique qui est utilisé dans les détergents, le traitement des eaux, l'industrie de pâte et papier et comme préservatif dans les produits alimentaires. Étant un puissant chélateur, l'EDTA permet d'augmenter jusqu'à 100 fois l'accumulation des métaux lors de la phytoextraction. En solution, l'équilibre entre le métal lié à un ligand et le métal libre est déterminé par la concentration des autres métaux présents dans le milieu ainsi que la constante de stabilité de complexe. La formation du complexe favorise la dissolution du métal. L'EDTA forme des complexes stables dont la dégradation en solution dépend des paramètres du milieu et du métal chélate [12].

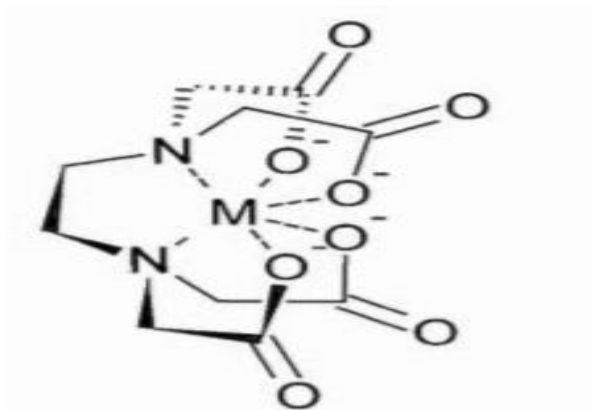


Figure 1.6. La géométrie de ces complexes est généralement de forme octaédrique [12]

1.3.4.3. Rejets dans l'environnement

Les rejets dans l'environnement d'EDTA (principalement dans les eaux de surface) se font par les rejets d'eaux, soit des stations d'épuration (récultant les rejets des particuliers), soit des industriels cités précédemment.

➤ Emissions non-anthropiques

L'EDTA et ses sels ne sont pas présents naturellement dans l'environnement. Aucune émission non anthropique n'est donc observée.

➤ Emissions atmosphériques

Les émissions atmosphériques d'EDTA se font sous forme de poussières majoritairement depuis les sites de production d'EDTA. Sur la base de données de sites de production européens issues de La Commission Européenne, les quantités totales annuelles rejetées par l'ensemble de ces sites sont, à l'échelle européenne de 11 tonnes/an, la source la plus importante parmi ces sites, émet environ 7 260 kg/an. A noter que ces émissions atmosphériques d'EDTA sont à l'origine d'un dépôt sec ou/et humide sur les sols.

Concernant les sites utilisant l'EDTA, les rejets vers l'atmosphère sont considérés comme négligeables, la substance étant majoritairement utilisée en solution aqueuse.

1.3.4.4. Les émissions industrielles dans le milieu aquatique

• Sites producteurs

Une estimation des rejets aqueux des sites de production d'EDTA européens a été réalisée dans le rapport de la Commission Européenne de 2004. Les émissions totales d'EDTA de ces sites dans le milieu aquatique ont été quantifiées à 266 tonnes/an.

• Utilisation de l'EDTA dans les détergents industriels

Le volume européen d'utilisation de l'EDTA dans le secteur des détergents industriels était d'environ 10 685 tonnes¹² en 1999 (volume émis dans les eaux usées). La moitié de cette quantité est utilisée dans l'industrie laitière et de la boisson. Pour la majorité de ces industries,

la consommation annuelle pour un site donné est inférieure à 1 tonne/an. A noter que pour 5 sites européens, la consommation peut atteindre de 20 à 30 tonnes/an.

- **Secteur de l'industrie papetière**

Concernant le secteur de l'industrie papetière, des mesures ont été réalisées au niveau de différents sites. Dans les eaux usées de 4 usines de papier allemandes, les charges en EDTA ont été estimées, en 1993, entre 0,16 et 2,24 kg/jour. Dans 3 autres usines, 68-218 µg/L ont été détectés dans les eaux usées. Une surveillance de 11 sites suédois (représentant environ 75 % de la consommation européenne en EDTA) a montré des concentrations mesurées d'EDTA avant la station de traitement des eaux de 20-40 mg/L et de 3,7 à 25 mg/L en sortie de station d'épuration. Rappelons que selon les représentants du Centre Technique du Papier interrogés, l'EDTA n'est plus utilisé dans la quinzaine de sites industriels français fabriquant de la pâte à papier¹³. Néanmoins, aucun de ces sites ne réalise le blanchiment de la pâte. Selon cette même source, en substitution à l'EDTA, le sel chélateur utilisé est le DPTA (l'acide acétique de triamine penta de diéthylène).

- **Secteur de l'industrie photographique**

Dans l'industrie photographique, le rejet d'EDTA était d'environ 4 191 tonnes en Europe en 1999.

- **Secteur de l'industrie des circuits imprimés**

Une consommation moyenne européenne d'EDTA d'un site de production de circuits imprimés est de 31 tonnes/an. Par ailleurs, une étude a été menée pour évaluer la concentration en EDTA dans les eaux usées de 3 producteurs de circuits imprimés allemands au début des années 90. Les concentrations moyennes en EDTA se sont révélées comprises entre moins de 0,2 mg/L et 45 mg/L. Dans les eaux usées de 13 industries de placage de métal allemandes (entreprises liées au secteur industriel des circuits imprimés), des concentrations en EDTA ont été détectées entre moins de 0,1 et 6,3 mg/L [9]

1.3.4.5. Comportement L'EDTA dans l'environnement

❖ Dans le milieu aquatique

Les principaux comportements de l'EDTA dans l'environnement sont susceptibles d'être la photodégradation, l'accumulation dans les sédiments ainsi que la biodégradation. Chacun de ces comportements fera l'objet d'un paragraphe ci-dessous. Un dernier paragraphe sera également consacré à la possible association de cet agent chélatant avec d'autres substances chimiques (notamment les métaux lourds).

❖ Photodégradation

La plupart des complexes EDTA-métal sont relativement stables. Comme pour la biodégradation, la photodégradation des substances va dépendre des conditions naturelles dans les eaux de surface et des espèces complexées avec l'EDTA.

❖ Accumulation dans les sédiments

Sur la base des calculs de coefficient de partage (n-octanol/eau) de l'EDTA, il semblerait que ce dernier ne soit pas susceptible de s'accumuler dans les organismes et dans les sédiments.

❖ Biodégradation

L'EDTA et ses sels vont être relativement persistants dans l'environnement et dans les eaux traitées par les stations d'épuration. Généralement, les conditions de biodégradation vont dépendre de l'ion complexé, de la population microbienne ainsi que des conditions de pH et de température. Néanmoins, des tests en laboratoire et en conditions réelles (dans les eaux des stations d'épuration) ont montré une certaine biodégradabilité des substances (sous des conditions alcalines). A cause de sa faible capacité d'adsorption et de biodégradabilité et de sa bonne solubilité dans l'eau, en présence de rejets continus (même de faible importance), la concentration en EDTA peut rapidement augmenter dans le milieu aquatique. L'EDTA ne séquestre pas seulement le calcaire mais aussi de nombreuses autres substances comme les métaux lourds et les micronutriments. C'est ainsi que les métaux lourds complexés par l'EDTA peuvent entrer dans la chaîne alimentaire. Néanmoins, le rapport de la Commission Européenne sur l'évaluation des risques de cette substance a conclu qu'une remobilisation significative des métaux lourds piégés dans les sédiments ne se produisait que dans des cas

extrêmes où de fortes concentrations en EDTA étaient présentes comme à proximité d'une source d'EDTA dont les rejets seraient effectués dans un petit cours d'eau. Selon Kari, (2004) cité par Commission Européenne, 2004b, 50 % de l'EDTA qui est émis dans l'hydrosphère, l'est sous forme complexée avec le fer (III).

Tandis que pour les autres espèces métalliques qui peuvent être considérées comme persistantes dans le milieu aquatique, le Fe (III)EDTA peut à la fois être photodégradé mais aussi réagir avec un autre ion métallique (comme le zinc par exemple) par échange d'ions conduisant ainsi à une espèce persistante de l'EDTA. Il a été déterminé qu'environ 25 % de l'EDTA émis dans l'hydrosphère était dégradable (avec un temps de demi-vie de 20 jours) tandis que 75 % était persistant. Ainsi, d'après Nowack les espèces d'EDTA dominantes dans les eaux de surface sont Zn-EDTA (environ 50 %) et le Fe (III)-EDTA (environ 30 %), ces deux espèces étant relativement résistantes aux dégradations microbiennes [13].

1.3.4.6. Toxicité

L'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), et l'acide fluviqique diminuent la toxicité du cuivre sur l'algue *Scenedesmus subspicatus* en complexant les ions, car les complexes formés sont non biodisponibles. Le cuivre ne peut donc être absorbé ou adsorbé sur les parois cellulaires. Le cas inverse est aussi possible, L'EDTA est une substance qui complexe les métaux lourds et qui, complexée, peut se fixer dans un organisme et est difficilement biodégradable. Cet acide n'est pas éliminé par les stations d'épuration et est donc rejeté dans les rivières et les lacs. De plus, comme l'EDTA n'est pas retenu par les filtres à charbon actif, il peut contaminer l'eau potable[12].

En tant qu'agent chélatant, l'EDTA "retire" les ions calcium de la salive. Il y perturbe donc l'équilibre ionique et contribue à la dissolution de l'hydroxyapatite dentaire.

L'Écolabel européen interdit l'EDTA dans les produits certifiés dans une des 6 catégories de détergents[14].

La présence de ligands, la chimie et la toxicité de l'EDTA Les ligands organiques sont présents naturellement dans l'environnement. Leur impact sur le comportement des nanoparticules dépend de leurs propriétés chimiques.

De façon générale, il semblerait que les ligands organiques s'adsorbent à la surface des nanoparticules et change leurs propriétés physico-chimiques. Dans la plupart des cas, le

potentiel Zêta diminue à des valeurs très négatives avec l'augmentation de la concentration du ligand, cette diminution entraîne la stabilisation des nanoparticules dans le milieu aqueux.

La salinité peut annuler l'effet de cette stabilisation en augmentant la force ionique du milieu. Dans ce cas, les forces d'attraction deviennent dominantes et la taille des agglomérats augmente [12]

a- Sur la santé

➤ Toxicité aigue

L'EDTA de sodium de fer est faiblement toxique par les différentes voies d'exposition. Il est peu irritant pour la peau mais il peut être corrosif et extrêmement irritant pour les yeux. Il n'est pas un sensibilisant cutané.

➤ Effets à long terme

Dans les études de toxicité chronique, les régimes contenant autant que 5 % d'EDTA se sont révélés sans effets néfastes. Les composés d'EDTA n'ont pas été cancérogènes dans les essais biologiques réalisés chez les animaux et ne sont pas directement génotoxiques. L'ARLA ne disposait pas d'études publiées sur le potentiel de toxicité chronique de l'EDTA de sodium et de fer(III). Elle a cependant examiné l'information sur les effets chroniques des composés semblables. On a administré de l'EDTA de trisodium dans les aliments des souris B6C3FI et des 344 rats Fischer pendant 103 semaines : les cobayes n'ont montré ni signes de toxicité, ni tumeurs attribuables au traitement, quelle que soit la dose appliquée. Selon les renseignements publiés, l'administration par voie orale de l'EDTA en grande quantité à des rongeurs entraîne d'importants effets tératogènes. L'ARLA, d'après les renseignements à sa disposition, ne peut établir avec certitude si ces effets sont directement dus à la présence de l'EDTA ou s'ils résultent de la liaison de l'EDTA à une substance essentielle au développement normal du fœtus, comme le zinc. Ces effets se sont produits à des doses très élevées et aucune dose intermédiaire (plus faible) n'a été testée.

b- Sur l'environnement

➤ Persistance

L'EDTA de sodium et de fer(III) est rapidement photolyse en milieu aqueux. Dans les sols acides (pH 5,7 et 6,1) en conditions aérobies, il résiste à la biodégradation. Il est classé

faiblement persistant dans les sols à pH 6,75 ; 7,3 et 7,85 et dans l'eau en conditions aérobies.
Il résiste à la biodégradation en absence d'oxygène

➤ **Potentiel de lessivage**

L'EDTA de sodium et de fer(III) est mobile dans certaines conditions environnementales.
à pH supérieur à 6,75, il se transforme facilement dans le sol en conditions aérobies, ainsi la
possibilité de lessivage du produit vers les eaux souterraines[1].

Chapitre 2

Techniques de traitement des effluents industriels

L'industrialisation a conduit à l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances, appelées aussi micropolluants, entraînent une contamination chez les êtres vivants. Parmi ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des composés organiques : phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des complexants, etc... Ces contaminants échappent pour la plupart aux traitements classiques des eaux usées. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés et des mesures contraignantes sont peu à peu mises en place pour les limiter.

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitements rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires que ces procédés ont vu le jour.

2.1. Techniques conventionnelles et leurs limites

En fonction de leur principe d'élimination des composés, ces techniques peuvent être classées en trois principales familles : les procédés physiques, les procédés biologiques et les procédés physico-chimiques.

2.1.1. Procédés physiques

Dans le domaine de traitement des eaux ou d'élimination des polluants, plusieurs procédés physiques sont largement employés. Ces procédés sont basés sur la séparation d'un ou plusieurs composés de l'effluent et sont le plus souvent utilisés en tant que pré ou post-traitement. Il est à noter que dans cette séparation, le polluant passe d'une phase à une autre phase. Ces procédés incluent : l'adsorption ; la filtration sur membrane et le stripping.

Malheureusement, on assiste ici à un simple transfert des micropolluants contenus dans les eaux à traiter[15].

2.1.1.1. Technologie membranaire

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. La force principale de la technologie membranaire est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible et une conduction de processus facile et bien arrangée.

Le terme technologie membranaire est un terme générique pour différents procédés de séparations très caractéristiques. Ces procédés sont du même type, car dans chacun d'eux une membrane est utilisée. Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements d'eaux souterraines, de surface, ou usées. Les membranes sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé de séparation membranaire est basé sur la présence de membranes semi-perméables.

Le principe est assez simple : la membrane agit comme un filtre très spécifique qui laisse passer l'eau, tandis qu'elle retient les solides en suspension et d'autres substances.

Il y'a plusieurs méthodes pour permettre aux substances de pénétrer la membrane. Il y par exemple l'application de hautes pressions, le maintien d'un gradient de concentration des deux côtés de la membranes et l'introduction d'un potentiel électrique.

La filtration sur membrane peut être utilisé comme une alternative à la floculation, aux techniques de purification, à l'adsorption (filtres à sable et charbon actif, échange d'ions), extraction et distillation.

Il y a deux facteurs qui déterminent l'efficacité d'un procédé de filtration sur membrane, la sélectivité et la productivité. La sélectivité est exprimée par un paramètre appelé la rétention ou le facteur de séparation (exprimé en $l/m^2 \cdot h$). La productivité est exprimée par un paramètre appelé le débit (ou flux) (exprimé en $l/m^2 \cdot h$). La sélectivité et la productivité sont dépendant de la membrane.

Dans la filtration sur membrane on peut distinguer d'une part la micro et l'ultra filtration et de l'autre la nano filtration et l'osmose inverse (RO ou hyper filtration).

Quand on utilise la filtration sur membrane pour éliminer des particules de taille relativement importante on utilise la micro filtration ou l'ultra filtration. Dans ce cas la productivité est importante alors que les différences de pressions sont faibles [16].

2.1.1.2. Adsorption par le charbon actif

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien

développée formée majoritairement par des micropores et de mésopores de différents diamètres.

Le charbon actif est un très grand intérêt industriel vu son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux.

Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieur à 3 nanomètres (nm) tandis qu'utilisée en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieure [2].

2.1.2. Procédés biologiques

Ces procédés mettent à profit l'activité de certaines bactéries afin d'éliminer les polluants des eaux résiduaires. Ces microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité. Les procédés biologiques diffèrent en fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène. Le procédé le plus courant utilise les boues activées. Ce procédé est limité par le coût élevé de traitement de boue et son inefficacité vis-à-vis des effluents concentrés ou contenant des substances bio-résistantes [15].

2.1.3. Procédés physicochimiques

Il existe plusieurs procédés physicochimiques qui sont appliqués dans le traitement des eaux usées.

Ces procédés peuvent à priori être classés en deux catégories :

- Les procédés basés sur des réactions physicochimiques telles que la coagulation, la précipitation et la complexation
- Les procédés basés sur des réactions chimiques notamment la chloration l'ozonation et l'incinération .

La plupart de ces procédés de traitement ne permettent malheureusement pas une élimination totale des polluants, soit ils les concentrent, soit ils les transfèrent vers un autre état physique ce qui ne résout pas le problème. Cependant, de nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des dernières décennies, notamment les Procédés d'Oxydation

Avancée (POA), qui ont progressivement fait leur preuve dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes.

2.2.Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970. Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents.

2.2.1. Définition

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par utilisation commune des radicaux HO• pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime [15].

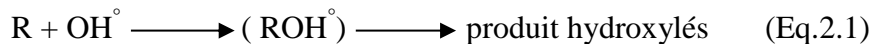
2.2.2. Description et caractéristiques de OH•

Le radical hydroxyle (OH•) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [17].

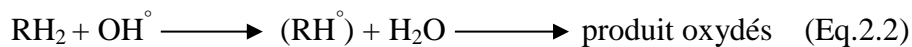
2.2.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (1) et (2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1er cas : addition du radical OH• sur le composé organique R



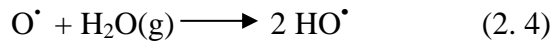
2em cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO₂•, O₂²⁻, O•, etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [17].

2.2.4. L'oxydation à l'ozone

L'ozone, oxydant puissant ($E^\circ=2,07 \text{ V/ENH}$), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq.2.3) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq.2.3), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq.2.5). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres



Les avantages de l'ozone (O₃) pour le traitement des eaux usées

Lors du processus de traitement des eaux usées industrielles ou municipales, certains polluants récalcitrants comme les micropolluants (résidus pharmaceutiques, produits d'hygiène...), les tensioactifs, les colorants, la DCO dure présente dans les eaux usées ou encore les organismes pathogènes peuvent s'avérer résistants aux systèmes de traitement conventionnels. L'oxydation à l'ozone permet de les éliminer en améliorant la qualité du rejet et/ou en respectant les normes en vigueur. Dépolluer les eaux usées devient alors plus simple, plus rapide et plus rentable.

L'ozone est utilisé pour :

- ✓ Augmenter la biodégradabilité, avant traitement biologique : l'ozone convertit ces substances chimiques en molécules non nocives.
- ✓ Décolorer vos eaux usées en éliminant les molécules complexes des colorants.

Détruire les tensioactifs

- ✓ Désinfecter et dépolluer vos eaux usées grâce à une action plus rapide que les désinfectants classiques.
- ✓ Traiter la DCO dure résiduelle après le traitement biologique.

Ces eaux pourront être ensuite réinjectées dans le procédé afin de réduire les coûts de gestion d'exploitation [18]

2.2.5. La photocatalyse

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Les matériaux susceptibles de provoquer ces réactions sont souvent à base de dioxyde de titane. Après avoir exposé le principe de la photocatalyse, une présentation détaillée des applications environnementales est conduite. Celles pour le traitement de l'eau couvrent les polluants inorganiques et organiques. La désinfection par

photocatalyse est un domaine très exploré, même si la compréhension des mécanismes d'action contre les micro-organismes doit être approfondie. Les applications pour le traitement de l'air concernent l'élimination des oxydes d'azote et le traitement des composés organiques volatils pour l'air intérieur. Enfin, les propriétés autonettoyantes de surface recouvertes de dioxyde de titane sont rappelées [19]

2.2.6. La photolyse :

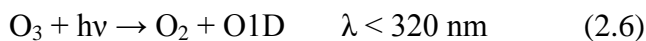
On appelle photolyse toute réaction chimique dans laquelle un composé chimique est décomposé par la lumière. Le processus direct est défini comme l'interaction d'un photon inter-réagissant avec une molécule cible. La « photodissociation » ou « photocomposition » sont des formes de photolyse.

La photolyse n'est pas limitée à la lumière visible par définition comprise entre 400 et 800 nm. Tout photon avec suffisamment d'énergie peut affecter les liaisons chimiques d'un composé chimique. Comme l'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde, les ondes électromagnétiques avec l'énergie de la lumière visible ou plus élevée, telles que l'ultraviolet, les rayons X et les rayons gamma, sont habituellement impliquées dans de telles réactions.

➤ Photolyse atmosphérique

La photolyse se produit également dans l'atmosphère en tant qu'élément d'une série de réactions dans lesquelles des polluants primaires comme les hydrocarbures et les NO_x réagissent pour former des polluants secondaires comme les nitrates de peroxyacétyle (PAN).

Les deux plus importantes réactions photolytiques de la troposphère sont en premier lieu :



Qui génère un atome d'oxygène excité qui est à même de réagir avec l'eau pour donner le radical hydroxyle :



Le radical hydroxyle joue un rôle central dans la chimie atmosphérique, car il initie l'oxydation des hydrocarbures de l'atmosphère et agit ainsi comme un détergent

En second lieu la réaction :



Est une réaction-clé dans la formation de l'ozone troposphérique

De plus, la photolyse est le processus par lequel les CFCs sont brisés dans l'atmosphère supérieure pour former des radicaux libres de chlore, destructeurs d'ozone.

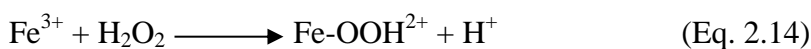
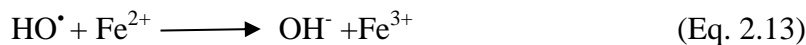
➤ **Photolyse des eaux océaniques**

C'est la décomposition de la molécule d'eau en atomes d'hydrogène et d'oxygène sous l'effet de rayonnements solaires, en l'occurrence les ultraviolets. En d'autres termes, c'est la décomposition d'un corps par la lumière [20]

2.2.7. Procédés fenton

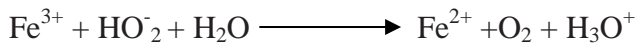
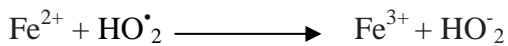
A la fin du 19^e siècle à Cambridge, H. Fenton, observa pour la première fois qu'en ajoutant une petite quantité de Fe^{2+} à une solution de contenant le H_2O_2 , le mélange résultant, principalement les radicaux HO^\bullet produits pourrait oxyder en milieu acide un nombre considérable de composés organiques en peu de temps L'ensemble Fe^{2+} et H_2O_2 à pH inférieur à 3 est appelé alors réactif de Fenton. La réaction de Fenton a largement été étudiée, même s'il n'y a pas toujours d'accord sur le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{Fe}^{2+}$ qui donne les meilleurs résultats. Néanmoins, il est reconnu que l'excès de H_2O_2 ou Fe^{2+} est préjudiciable, car ces espèces peuvent réagir avec des intermédiaires tels que les radicaux HO^\bullet responsable de l'oxydation directe du composé cible [21].

La nature des espèces produites par la réaction de Fenton est encore en discussion dans la littérature. Deux voies de mécanismes ont été avancées : une voie radicalaire qui considère la production des radicaux HO^\bullet et une voie non radicalaire impliquant la production des ions ferrys FeO^{2+} [22].

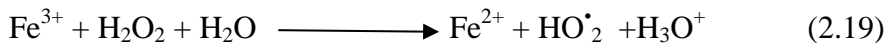


a-Réactif de Fenton : couplage $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$: Mécanisme réactionnel

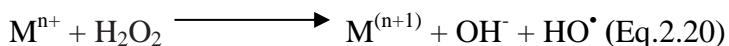
Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (HO^\bullet , HO_2^\bullet , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS (1934). La réaction est du type radicalaire :



Pour de faibles rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et en milieu suffisamment acide ($0 < \text{pH} < 3$), les réactions d'initiation (16) et de terminaison (18) sont prédominantes. L'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ favorise, par contre, la réaction de propagation (17) et la formation de radical hydroperoxyde HO_2^\bullet capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène.



Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium [17].

b-Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation.

Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de 2,0 à 4,0, avec une valeur optimale à pH 2,8.

Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 4,0, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA, le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des ligands organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de ligands organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant générera évidemment un coût supplémentaire. L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaires [17].

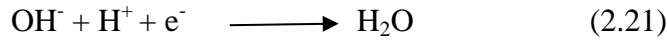
c-Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

➤ Choix du pH

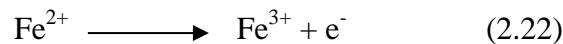
L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlées par le pH de la solution. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants. Cependant, si la concentration en protons est trop élevée, il peut y avoir

consommation

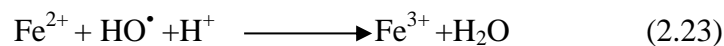
des radicaux hydroxyles par la demi-réaction redox ci-dessous.



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferriques

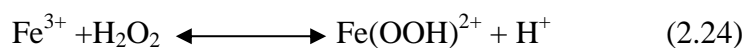


Il s'ensuit la réaction globale suivante :



Sachant que la constante de vitesse d'oxydation de la plupart des substrats organiques par le radical hydroxyle est de l'ordre de 10^7 - 10^{10} mol⁻¹.L.s⁻¹, à des pH inférieurs à 2, les protons

pourraient inhiber la dégradation de ces substrats par la consommation en radicaux par la réaction précédente. En outre, les milieux très acides inhibent la complexation du fer ferrique, en déplaçant l'équilibre vers le fer ferrique libre dans la solution :



Par conséquent, en milieu très acide, la régénération du fer ferreux devient problématique. Aussi est-il généralement établi que le pH optimum de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5-3,5. Les expériences menées confirment ces prédictions théoriques.

➤ **Effet de la concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$**

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide

peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux [23].

d-Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse :

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les espèces Fe(II) et/ou Fe(III) en solution aqueuse, acide et homogène ($pH < 4$) passe par la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes, en mettant en jeu la formation de complexes du fer. Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordonnées dans les sphères de coordination du fer ne sont pas représentées dans les formules chimiques [3].

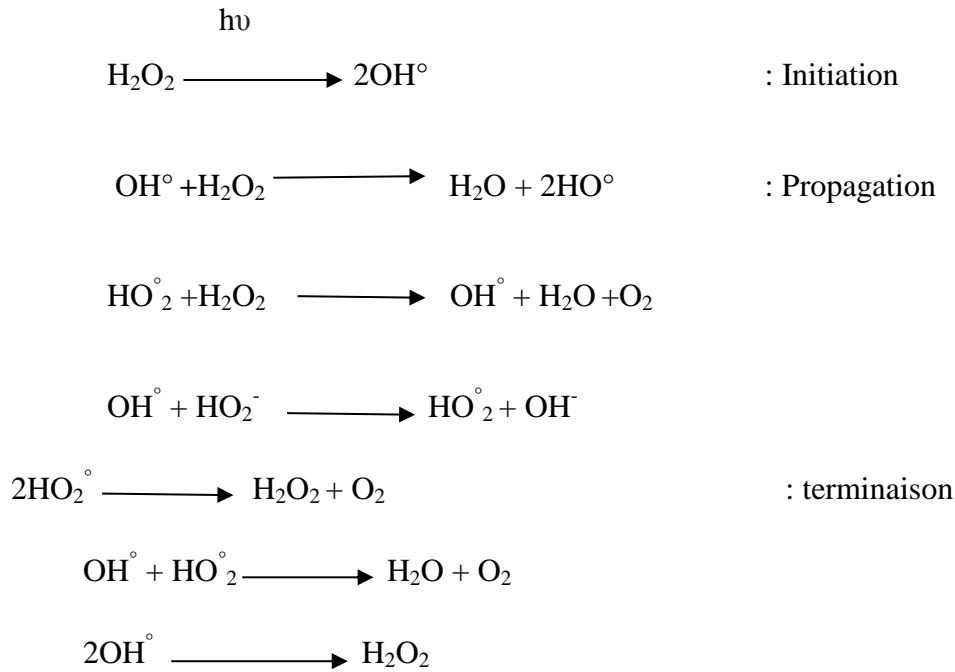
2.2.8. Procédé photo Fenton

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton (Equation 2.19), utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyle en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis ($\lambda < 580$ nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} (Equation 2.20), et par conséquent augmente les vitesses d'oxydation et le degré de minéralisation [24].

a-Principe Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2/UV)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O—O de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène

Les radicaux hydroxyles sont produits par la décomposition du peroxyde d'hydrogène lors de la réaction avec les ions ferreux en présence de la lumière UV, ce qui contribue à une voie supplémentaire pour la génération de radicaux libres, ce qui augmente la concentration des radicaux hydroxyles. L'ion Fe^{3+} absorbe la lumière dans la plage allant jusqu'à 400 nm, ce qui permet l'utilisation de la lumière solaire tout en favorisant la photo-réduction



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde.

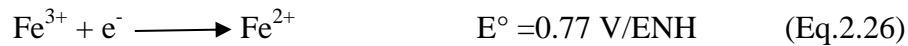
Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines), pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne [17].

2.2.9. Procédé Electro-Fenton

Le procédé électro-Fenton permet de générer l'oxydant et le catalyseur de la réaction de Fenton par voie électrochimique. Dans le cas du procédé électro-Fenton (EF), il s'agit de la réaction de Fenton (I-12) assistée par électrochimie. Le procédé Électro-Fenton se démarque des procédés électrochimiques et des POAs, en générant les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles directement dans le milieu à traiter. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles par la réduction de l'oxygène moléculaire dissous dans la solution en peroxyde d'hydrogène considéré comme

l'oxydant et un des réactifs de la réaction de Fenton sur la cathode. De ce qui est des ions ferreux ils peuvent être préalablement introduits dans la solution ou à partir de la dissolution d'une anode en fer. Les ions ferriques existant dans la solution se retrouvent réduits en ions ferreux au niveau de la cathode

Pour générer le Fe^{2+} et H_2O_2 les réactions sont les suivants :



Au niveau de l'anode, se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.



Dans le procédé électro-Fenton, l'ensemble des réactions précédentes, sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique. Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé électro-Fenton.

Il permet de s'affranchir de l'ajout de H_2O_2 et de contrôler plus précisément la dégradation.

De plus, la quantité de sel de fer est considérablement réduite, l'ion ferreux étant continuellement régénéré à la cathode

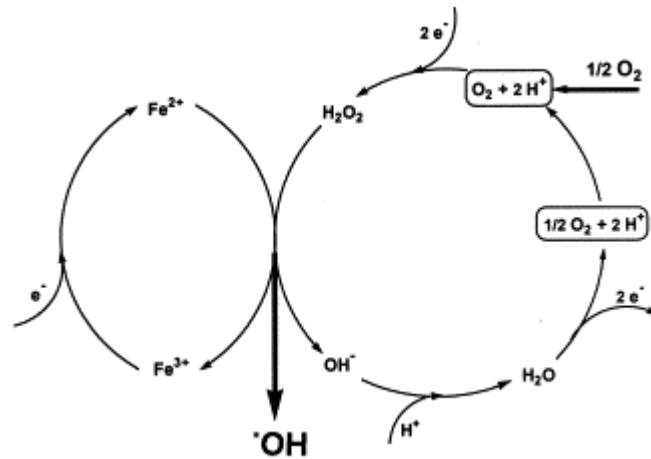
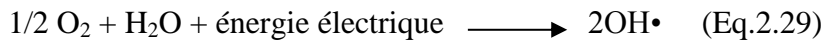


Figure 2.1 : représentation schématique de la Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé électro Fenton [24] .

L'équation-bilan chimique correspondant au procédé Electro-Fenton peut être obtenue par la somme des réactions :



Cette équation ainsi que **la figure 2.1** résument les propriétés catalytiques du procédé électro-Fenton : les ions ferreux n'apparaissent pas dans l'équation et 75% de l'oxygène utilisé dans le système est généré par la réaction anodique. La production de 2 moles des radicaux hydroxyles nécessite seulement la consommation d'une demi-mole de dioxygène [25]

Les avantages d'un tel procédé par rapport aux autres POA (photo-chimie, photo-catalyse, oxydation chimique homogène (ajout de réactifs)) provient de son faible coût d'investissement et de fonctionnement, ainsi que de la production in situ des réactifs oxydants nécessaires (meilleure efficacité, contrôle de la production des réactifs, stockage de produit réactifs supprimé, élimination des risques de manipulation de produits réactifs [26].

2.2.10. Procédés Photo-Electro-Fenton

Les capacités de traitement des composés organiques par procédé Electro-Fenton peuvent être accrues par couplage avec la photochimie. Les vitesses ainsi que les rendements de minéralisation augmentent lorsqu'une lampe UV est incorporée dans le système électrochimique. La photolyse de complexes de Fe^{3+} peut être accélérée sous irradiation UV et par l'amélioration de la régénération de Fe^{2+} due à la photo-réduction des espèces Fe^{3+} , via

la réaction Eq13 qui prend place dans l'intervalle de longueur d'onde de 320- 480 nm. La limitation principale de ce procédé réside dans la faible distance de pénétration des radiations UV et l'encrassement rapide des systèmes de lampes.



2.2.11. Les avantages et les inconvénients

En plus de la génération des radicaux **HO•**, les avantages majeurs du RF sont :

- les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer, sont non toxiques et disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement
- absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique
- Ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse
- Le processus est technologiquement simple
- Le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants
- Les réactifs sont faciles à manipuler
- Ne nécessite pas un matériel spécifique.

Les seuls inconvénients sont : la nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4, ce qui consomme beaucoup d'acide et la production d'un rejet qui contient le fer et la nécessité de le récupérer ou l'éliminer, ce qui augmente le coût opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène [27].

2.3.L'électrocoagulation

2.3.1. Coagulation et floculation

Lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace, on utilise la coagulation –floculation.

La coagulation-floculation facilite l'élimination de MES et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tout ou partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales.

Les facteurs qui peuvent améliorer la coagulation-floculation sont le gradient de vitesse, le temps et le pH [28].

2.3.2. Principe du procédé

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration)

La figure suivante présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

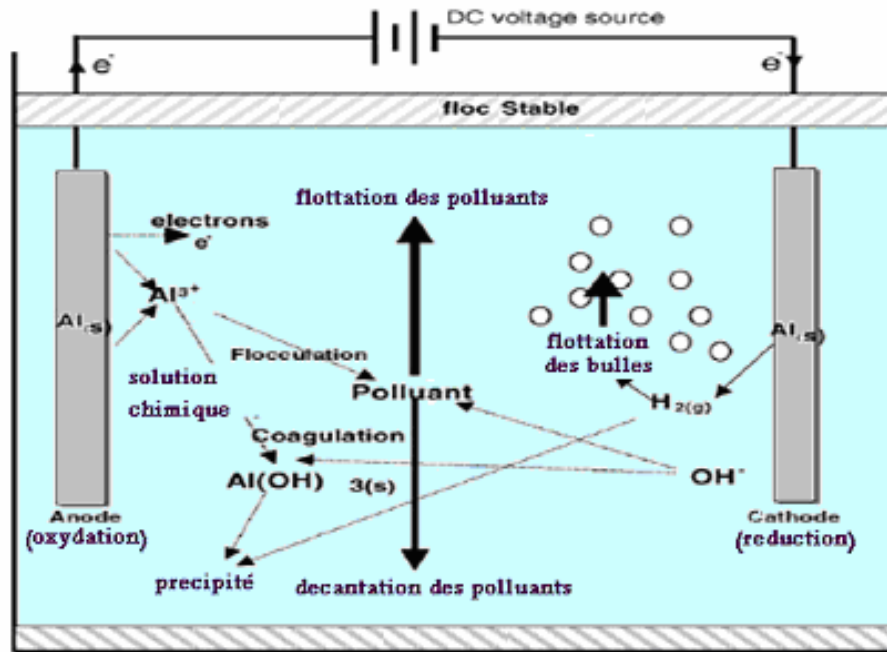


Figure 2.2: Schéma du principe de l'électrocoagulation [29].

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer.

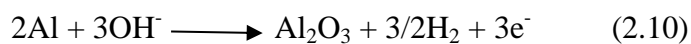
Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en aluminium) sont [29] :

➤ A l'anode :

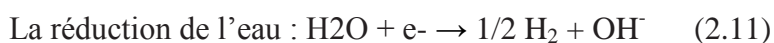
- L'oxydation du métal :



- La formation de l'hydrogène :



➤ A la cathode :



Dans le cas du fer : $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

2.3.3. Avantages et inconvénients

✓ Avantages

- Vis-à-vis de la coagulation l'électrocoagulation évite l'utilisation des produits chimiques, de ce fait, aucune possibilité de pollution secondaire provoquée par ces produits ajoutés à des concentrations élevées.
- Elimination de différentes formes de pollution, DCO, DBO, MES, métaux lourds...
- Elimination des plus petites particules colloïdales, en appliquant un champ électrique les places dans un mouvement plus rapides, facilitant de ce fait la coagulation.
- Les bulles de gaz produites pendant l'électrolyse peuvent porter les floccs au-dessus de la solution ou ils peuvent être concentrés, rassemblés et enlevés.
- Les processus électrolytiques dans la cellule d'électrocoagulation sont commandés électriquement sans les pièces mobiles, de ce fait exigeant moins d'entretien.

✓ Inconvénients

- Les électrodes sacrificielles (solubles) ont besoin d'être régulièrement remplacées.
- L'utilisation de l'électricité peut être chère voire difficile dans certaines régions.
- L'électrocoagulation n'est pas appropriée pour les solutions présentant une conductivité faible [2].

2.4. Procédés d'oxydation électrochimiques :

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques.

L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte [17].

Chapitre 3

Synthèses Bibliographiques

Merouani Houda et Naif Fatma Zohra [1] ont étudié aussi la dégradation de l'EDTA dans une solution contient de H_2O_2 par photo-électro-Fenton solaire, elles ont utilisé une cathode en acier inoxydable et une anode en fer.

Les conditions optimales ($pH=2,25$; $I=50mA$; $[EDTA]_0=90mg/l$; $H_2O_2=2,08ml$), pendant 3h elles sont trouvées des résultats parfaits à un rendement d'élimination égal 94,8%.

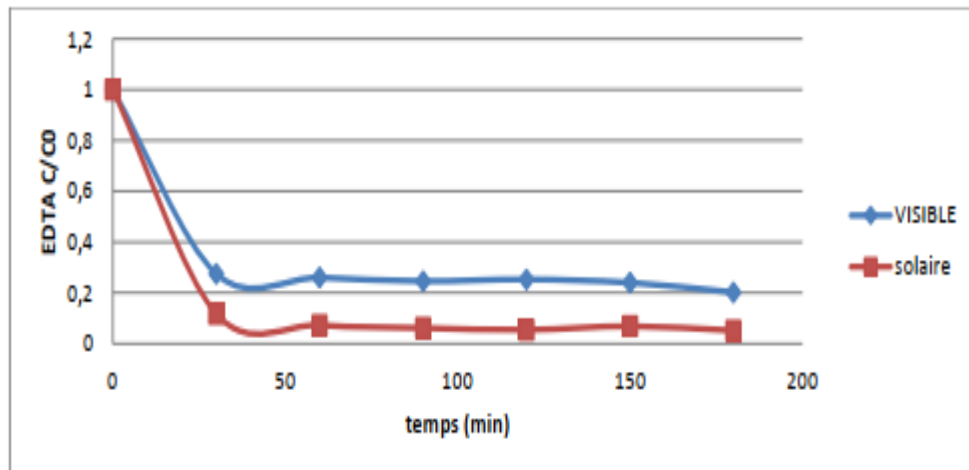


Figure 3.1 : Comparaison entre le photo-électro-Fenton et photo-électro-Fenton solaire dans la dégradation de l'EDTA ; $pH=2,25$; $EDTA=90mg/l$; $H_2O_2=2,08ml$; $NaCl=0,25g/l$; $I=50mA$; puissance lampe visible=150W ; $t=3h$ [1] .

Yatoui Soumia et Zabchi Narimene [2] ont étudié le procédé photo électro Fenton pour la dégradation de l'EDTA dans une solution contient H_2O_2 , elles ont choisi une anode, une cathode en acier inoxydable et une radiation UV de puissance 20W, des conditions optimal ($pH=2,25$; $EDTA=90mg/l$; $I=50mA$; $t=3heures$), on obtient un rendement de dégradation 92,1 %.

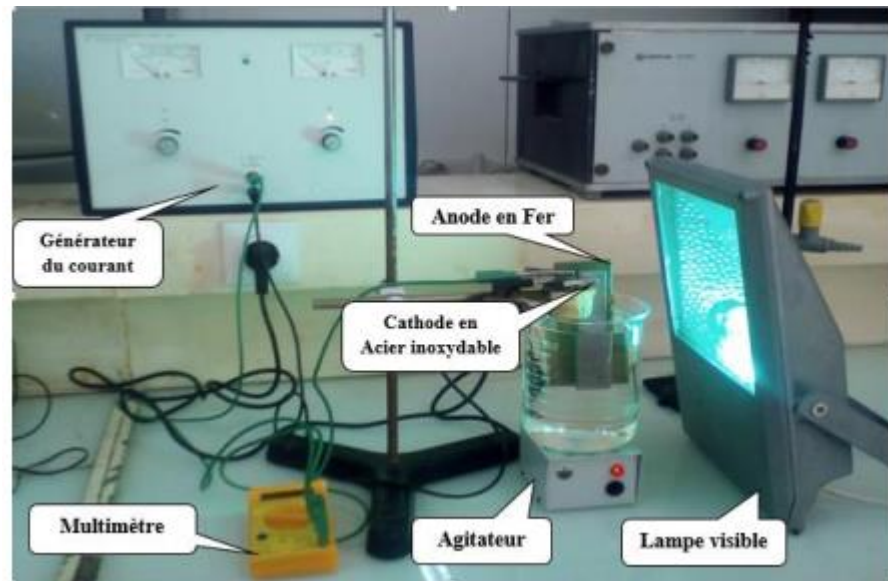


Figure 3.2 : Dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton [2].

Gislaine et al [30] ont étudié la destruction de l'EDTA en utilisant le Fenton chimique. Les conditions de la dégradation utilisent 5mmol/l de l'EDTA acide dans une solution de pH= 3 en présence de H₂O₂ et les métaux Fe²⁺, Fe³⁺. Au bout de 4 heures, les rendements obtenus sont **92,7%** avec les Fe²⁺ et **83,1%** avec les Fe³⁺.

L'objectif la recherche réalisée par **Jonidi-Tafri-Ahmad [31]** est l'études de l'effet de l'ion cuivreux sur dégradation photolytique de l'EDTA. Le procédé consiste en une nouvelle combinaison photolytique et un système de cellules électrolytiques pour la récupération simultanée du cuivre et la dégradation de l'EDTA.

Dans cette étude expérimentale, trois cellules ont été utilisées : une cellule photolytique, un système électrochimique et un système photolytique combiné à un système électrochimique (photo électrolyse).

Les résultats montrent que la cellule électrochimique *seule* peut être utilisée pour récupérer le cuivre (82,1 % après 9h) sans obtenir une minéralisation complète de l'EDTA par oxydation anodique (49,9 % après 9h), D'autre part, la cellule photolytique *seule* peut atteindre une dégradation de 99,9 % de EDTA après 9h à pH=3,5 mais laisse le cuivre en solution. Cependant, un système photo électrolytique combiné utilisant une cathode de concentrateur de charbon actif réalise une dégradation simultanée rapide de l'EDTA et récupération du

cuivre, Le taux de dégradation de l'EDTA était de **99,9%** tandis que la récupération du cuivre était **98,8 %** après 9h.

Chaudhary et al [32] ont utilisé une cellule composée d'une anode en Ti/IrO_2 et une cathode en acier inoxydable pour le traitement d'une solution contenant cuivre et EDTA. Ils ont atteint, à pH 3,5 et après 8 heures, une récupération de cuivre allant jusqu'à **80,5%** par électrodéposition, alors que l'électro-oxydation permet la destruction de **38,9%** d'EDTA.

T. Carpanedo de Morais Nepel et al [33] ont étudié la récupération de cuivre dans les eaux usées réel par électro déposition. A un courant $I = 90 \text{ mA}$, vitesse de rotation de 70 rpm et température $T=37\text{C}^\circ$, ils sont obtenue après 30 min une récupération de cuivre de **33.59%** avec une efficacité de dépôt de **84,36%**.

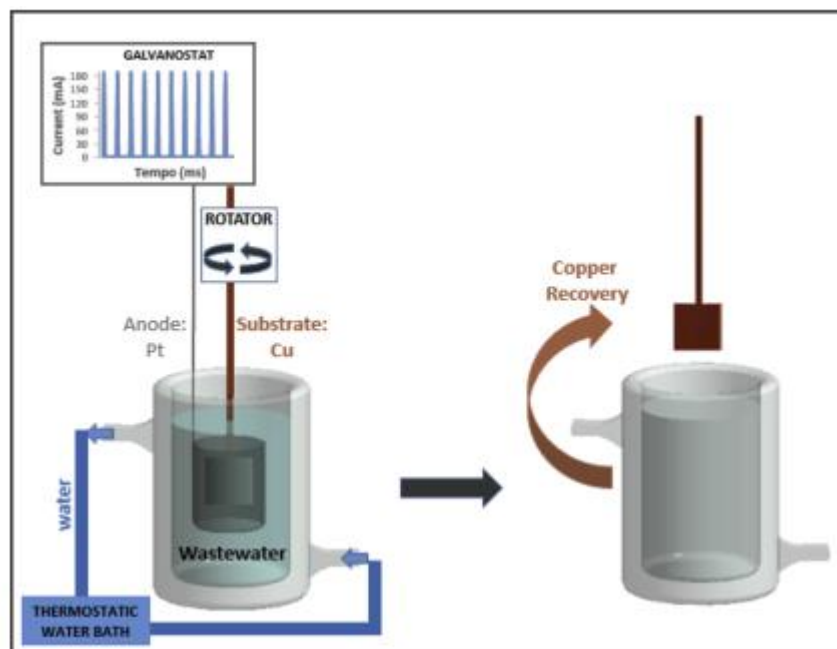


Figure 3.3 : représentation de le système expérimentale [32].

S. Aoudj et al [34] ont étudié la dégradation de l'EDTA présenté dans les eaux contenues du H_2O_2 de l'industrie des semi-conducteurs, en utilisant la peroxydation photo électro chimique.

L'étude a révélé que le courant optimal était 50mA, tandis que le pH initial était 2,25. l'augmentation de concentration de H_2O_2 entraine une augmentation de l'élimination de l'EDTA jusqu'à **92,1%**. Tandis que pour la concentration de l'EDTA de 22,5 mg/l, l'élimination est complète au bout de 90 min.

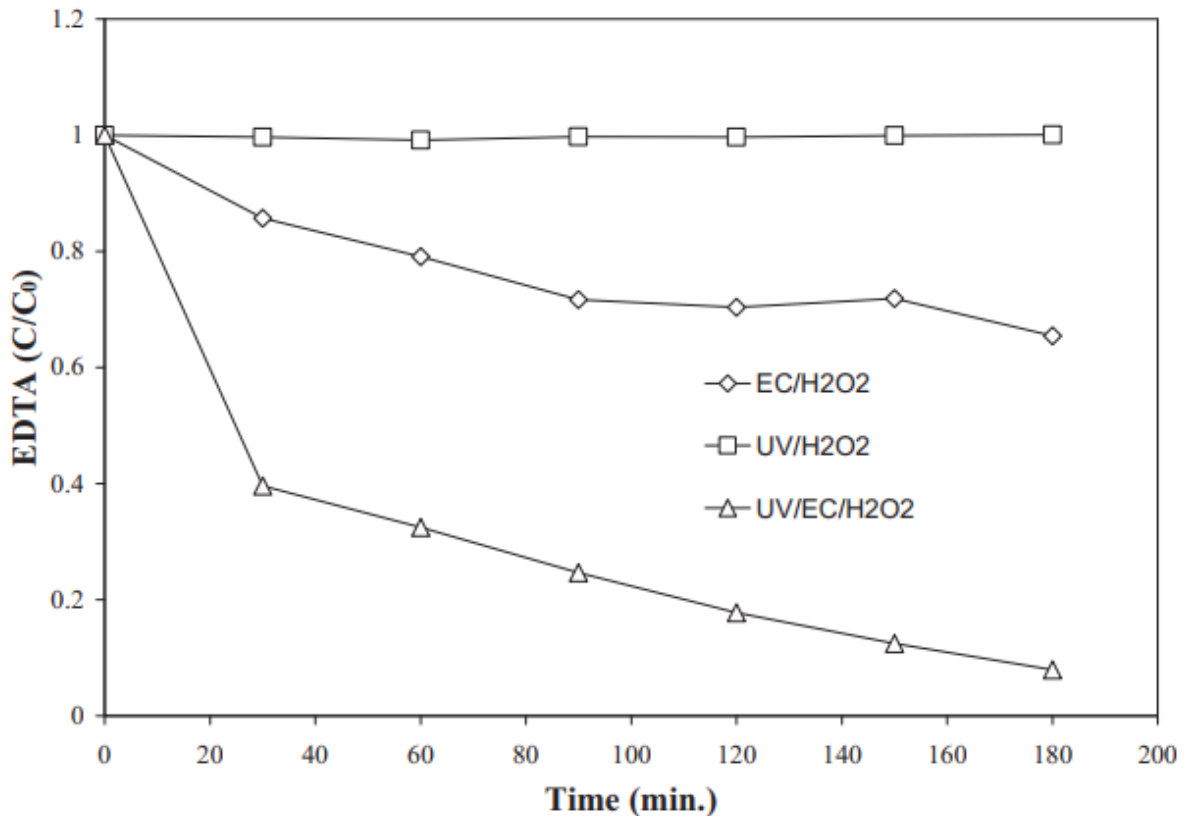


Figure 3.4 : Les effets des ions Fe^{2+} et la lumière UV sur la dégradation de l'EDTA :
 $[\text{EDTA}]_0 = 90 \text{ mg. L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 2.25$; $I = 50 \text{ mA}$ [33]

S.R. Pouran et al [35] ont étudié les principales avancées du traitement d'oxydation photo Fenton pour les eaux usées récalcitrantes. Cette méthode d'oxydation est capable de produire des intermédiaires biodégradables et de minéraliser ces polluants lorsque les conditions de travail sont optimales.

Plusieurs stratégies ont été mises en pratique pour minimiser le coût et augmenter l'efficacité de photo Fenton en utilisant un catalyseur hétérogène ou un agent de chélation, le coût peut être réduit en utilisant l'énergie solaire.

Yeh et al [36] ont étudié un procédé associant oxydation électrochimique à une électrodéposition pour le traitement d'effluents contenant Cu-EDTA. En effet, l'emploi d'une anode soluble en acier permet en plus de l'oxydation directe de l'EDTA, la génération d'ions ferreux qui jouent le rôle de coagulant et permettent

également la substitution avec le cuivre chélate, les ions cuivriques ainsi libérés sont récupérés par réduction directe sur la cathode.

S. Garcia.Segara et al [37] ont étudié la dégradation de l'herbicide acide 4-chloro-2-méthylehpénoxyacétique par photo-électro-fenton solaire, en utilisant la méthodologie de surface de réponse.

Les expériences ont été faites avec une installation de flux contenant un réacteur à diffusion Pt/air couplé à un réacteur parabolique à composant solaire.

Les paramètres optimaux de procédé photo électro fenton solaire était : le courant $I = 50 \text{ mA}$, $\text{pH} = 3$ et la concentration des ions Fe^{2+} $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, Après 2 h, ils ont obtenu un rendement de 71 % et minéralisation de 75 %.

Wei –Guan et al [38] ont étudié la combinaison entre le procédé électro fenton et électro coagulation pour la destruction de complexe Cu-EDTA. La récupération de cuivre et l'oxydation de l'EDTA ont eu lieu simultanément. Ils ont utilisé une anode en fer et une cathode en acier inoxydable.

La destruction de complexe Cu-EDTA et la récupération de cuivre a été très efficace dont les conditions optimales : $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 49,4 \text{ mM}$, $i = 72,92 \text{ A/m}^2$.

M.E.T. Sillanpaa et al [39] ont aussi travaillé sur la destruction de l'EDTA en utilisant le photo-Fenton en présence des radiations UV. Après 30 min de destruction de 70 mM, ils ont obtenu un rendement de 99 %.

FENG et al [40]. ont développé un système de traitement électrochimique à l'échelle pilote pour le traitement d'eaux usées résiduaires. La chaîne de traitement était constituée d'une cellule d'électro oxydation comprenant une anode catalytique en $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ et une cathode en acier inoxydable. Les conditions optimales sont (densité de courant $= 3 \text{ mA/cm}^2$; temps de séjour $= 15 \text{ min}$; débit d'alimentation $= 0,3 \text{ m}^3/\text{h}$). Ce procédé atteint à 86,3% DCO.

3.1 Tableau comparatif des principaux résultats de la synthèse bibliographique

Procédé	Auteur	Conditions	Résultats
Fenton chimique	Gislaine et al (2004)	pH= 3 [EDTA]=5mmole/l t = 4h	92,7%
Photo Fenton	M.E.T. Sillanpaa et al 2011	[EDTA]=70mM/l t =30 min	99 %
Photo électro Fenton	YatouiSoumia Zabchi Narimene 2016	pH =2,25 EDTA=90mg/l I=50mA t=3h	92,1 %
Photo électro Fenton solaire	Merouani Houda Naif Fatma Zohra 2019	pH =2,25 I=50mA [EDTA] ₀ =90mg/l H ₂ O ₂ =2 ,08ml	94,8%
Electro déposition	Chaudhary et al	pH=3,5 t = 8h	38,9% destruction de l'EDTA Récupération du Cuivre 80,5%.

Au vu des résultats obtenus, nous notons que les procédé Fenton et photo Fenton en général fournissent des efficacités très élevées pour le traitement de l'EDTA allant de 92 à 99%

Les expériences ont été réalisé en conditions différentes. Le pH de 3 s'avère optimal.

La concentration de polluant EDTA influence aussi sur le taux d'élimination, lorsqu'elle augmente le rendement diminue.

Le procédé d'électro déposition des ions de cuivre peut donner lieu à la récupération de cuivre a des taux importants (80.5%), simultanément à l'oxydation de l'EDTA.

Conclusion

Conclusion

Cette étude qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduaires issue de l'industrie des semi-conducteurs, a eu pour objectif d'étudier une méthode d'oxydation de l'EDTA. Cette technique basée sur la formation des radicaux hydroxyles OH^\cdot , qui sont responsable de l'oxydation des matières organiques. Cette efficacité peut être attribuée partiellement à la présence du H_2O_2 dans ces effluents.

Dans ce travail nous avons montré que le procédé photo électro Fenton qui mène à la dégradation de l'EDTA, une alternative efficace pour la décontamination des eaux polluées par l'EDTA.

D'après les synthèses bibliographiques étudiées, Les procédés basés sur la réaction de Fenton se révèlent très efficace pour la dégradation de la matière organique contenue en solution aqueuse en général et l'EDTA en particulier. L'efficacité de ces techniques dépend fortement du pH du milieu, concentration en H_2O_2 , concentration en réactif Fenton, intensité de courant et la présence des cations métalliques.

Enfin, il est souhaitable de continuer ce travail, en optimisant expérimentalement les paramètres affectant le procédé photo-électro-Fenton.

Il est aussi recommandé de tester d'autres effluents et envisager une application à l'échelle industrielle.

Références Bibliographiques

- [1] Merouani Houda et Naif Fatma zohra « Conception d'un procédé photo-électro-Fenton pour le traitement des effluents riches en H₂O₂ », mémoire de master, USDB, 2019
- [2] Yatoui Soumia et Zabchi Narimene, Elimination de la pollution organique généré par le Processus PV par un procédé photo-électro-Fenton, mémoire de master, USTHB, 2016.
- [3] Mme : Guergour Saida, « élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par E.F Mémoire Université Ferhat ABBAS-SETIF-1 (UFAS 'Algérie) (2014).
- [4] <http://fr.m.wikipedia.org/wiki/semi-conducteur>
- [5] www.insunwetrust.solar
- [6] Synthèse réalisée par Cécile Miquel sous la direction de Bruno Gaiddon « systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental », juillet 2009.
- [7] Armelle Vardelle, « Contribution à la purification de déchets de silicium solaire oxydé à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique », thèse de doctorat, Matthiasde Sousa 2014
- [8] N. Drouiche , M. Hecini et A. Maallem « traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites »
- [9] INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : EDTA ET SES SELS, 49 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).
- [10] J.M, Brignon et A.Gouzy, Ineris-données technico-économique sur les substances chimiques, 2011.
- [11] www.regard-sur-les-cosmetiques.fr/pas-de-danger-de-l-edta-sans-complexe.
- [12] Emile Canuel « effet de la salinité et de l'EDTA sur la toxicité des nanoparticules de

magnétite et d'oxyde de cuivre cher Artemia Salina , chlamydomonas Reinhardt II et chlamydomonas Euryale», université du Québec ,janvier 2017.

[13] Commission Européenne. (2001). « BREF-Papeterie » From <http://aida.ineris.fr/bref/index.htm>.

[14] « Product Groups and Criteria - Ecolabel - EUROPA » , sur ec.europa.eu (consulté le 20 mars 2018).

[15] Sadou Dalhatou « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries », Université de Grenoble, 2014. Français.

[16] : <https://www.lenntech.fr/francais/membrane-technologie>

[17] Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels:

Application à la dégradation des polluants réfractaires, François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier and Jean-François Blais.

[18] industrie.airliquide.fr/nescelia.oxydation avancée.

[19] Techniques de l'ingénieur (2011) « la photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants », Chantal Guilard, Benoit Kartheuser, Sylvie Lacombe.

[20] www.wikipedia.org/wiki/fr/photolyse.

[21] Barbusinski K., Fenton reaction, controversy concerning the chemistry, Ecological Chemistry and Engineering. 16(3) (2009) 347-358.

[22] Pérez M. T., Torrades F., Doménech X., Péral J., Fenton and photofenton oxidation of textiles effluents, Water Research 36 (2002) 2703-2710.

[23] Vanina Flotron « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le

traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires », Chimie. INAPG (AgroParisTech), 2004. Français. ffNNT : 2004INAP0009ff.

[24] Mme Samia SAAIDIA « Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électrooxydation et leur couplage », Université BADJI MOKHTAR- ANNABA

[25] Chachou Lynda « dégradation des émulsions d' huile de coupe par les procédés d'oxydation avancées », thèse de doctorat, USTHB, 2017 .

[26] www.redelec.ch/fr/technologie/applications/electro-fenton.

[27] Sifon Naima traitement des effluents des huilerie d'olives par oxydation H₂O₂ ; mémoire de magister ,2008.

[28] Inoussa Zonga « Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluents simulé de tannerie » institut national polytechnique de Lorraine ,2009.

[29] Mounir BENNAJAH « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift » thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse ,2007 .

[30] G.Ghiselli et al. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 167 (2004) 59-67.

[31] Jonidi Jafari, Ahmad « Simultaneous Photo - Oxidative Degradation of EDTA and ExtroOxidative Recovery of Copper from Industrial Effluents ».

[32] Chaudhary,A.J, Donaldson,J.D, Grimes,S.M, M.U. Hassen and R.J. Spencer, «Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species-copper and ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) », Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75(2000)353-358

[33] T. Carpanedo de Morais Nepel, et al « Metallic copper removal optimization from real

wastewater using pulsed electrodeposition »,2019

[34] S. Aoudj et al « Degradation of EDTA in H₂O₂ -containing wastewater by photoelectrochemical peroxidation », 2018.

[35] S.R. Pourn et al « Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for 4 recalcitrant wastewaters » ,2014

[36] Yeh, R.S, Wang, Y.Y and wan, C.C, «Removal of Cu-EDTA compounds via electrochemical process with coagulation », Water Research, 29 (1995) 597-599.

[37] S. Garcia-Segura et al « Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology »,2011.

[38] Wei Guan, Baofeng Zhang, Shichao Tian, Xu Zhao « The synergism between electroFenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA », S0926-3373(17)311852, 2017.

[39] Mika E.T.Sillanpaa, Tonni Augustiono Kurniawan, Wai-hung Lo, degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP), chemosphere 83 (2011) 1443-1460

[40] Feng C, N. Sugiura, S. Shimada et T. Maekawa (2003). developmet of high performance of different advanced electrochemical wastewater treatment system . J. Hazard. Mater, B103, 65-78.