

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

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie chimique

Développement d'un procédé photo-électro-Fenton solaire pour l'épuration des rejets industriels

Présenté par :

CHACHOUA Randa

Encadré par :

AOUDJ Salaheddine

Année universitaire 2020/2021

Dédicace

A mon père

Sans toi, je ne serais pas là. Tu as su te montrer patient, compréhensif et encourageant, ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

A ma mère

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime.

A mon fiancé Mohamed

Tes prières m'ont toujours accompagné, je t'offre en guise de reconnaissance, ce travail qui, sans ton aide, ta générosité infinie, tes encouragements n'aurait vu le jour. Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond attachement.

A ma sœur Manel

A mes deux frères Yahya et Younes

A qui je souhaite tout le bonheur du monde.

A ma belle-famille.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

Vous qui lisez ce mémoire ; grâce à vous je continuerais...

Remerciement

J'exprime ma profonde gratitude tout d'abord à ALLAH le miséricorde de m'avoir donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à mon promoteur Mr Salaheddine AOUDJ Professeur au département de Génie des Procédés d'avoir bien voulu diriger ce travail, pour tous ses conseils et ses encouragements.

Mes remerciement vont également aux membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Pour conclure j'ai souhaité adresser mes remerciements à ma famille ainsi que tous ceux qui m'ont apporté l'aide de près ou de loin afin d'accomplir au mieux cette étude.

Résumé

Les polluants organiques récalcitrants tels que l'EDTA sont toujours présents dans les eaux usées et peuvent représenter une menace pour l'environnement. Dans ce travail un procédé d'oxydation avancée pour le traitement des effluents acides de l'industrie des semi-conducteurs a été étudié. Pour l'étude de l'efficacité du procédé, des essais en mode batch dans un réacteur électrochimique ont été réalisés sur une solution synthétique moyennant le fer comme anode et l'acier inoxydable comme cathode et une source d'irradiation artificielle/solaire. Les résultats montrent que le procédé photo-électro-Fenton dans le visible et dans le solaire est efficace et économique pour la dégradation de l'EDTA. Cette performance est attribuée à l'effet combiné des ions ferreux produit au niveau de l'anode et d'irradiation par la lumière et solaire. L'effet des paramètres opératoires suivants : pH initial, intensité de courant, concentration initiale de l'EDTA, concentration en H_2O_2 , la concentration de l'électrolyte, la présence des cations, a été étudié. Une dégradation de 99,49% de l'EDTA, peut être atteinte dans une durée de 180 min par photo-électro Fenton solaire.

Mots clés : effluents des semi-conducteurs riche en H_2O_2 , EDTA, photo-électro-Fenton, lumière solaire, fer.

Abstract

Recalcitrant organic pollutants such as EDTA are always present in wastewater and can pose a threat to the environment. In this work, an advanced oxidation process for the treatment of acid effluents in the semiconductor industry was studied. For the study of the efficiency of the batch mode, test method in an electrochemical reactor was carried out on a synthetic solution. By means of iron as anode and stainless steel as cathode and a source of visible/solar irradiation. The results show that the studied photo –electro- Fenton process is efficient and economical for the degradation of EDTA. This performance is attributed to the combined effect of ferrous ions produced at the anode and photons by visible light/ sunlight. The effect of the following operating parameters: initial pH, current intensity, initial concentration of EDTA, H_2O_2 concentration, NaCl concentration the presence of cations, was studied. A 99.49% degradation of EDTA can be achieved within 180 min by solar photoelectro Fenton.

Key words: semiconductor effluents riches by H_2O_2 , EDTA, solar photo-electro-Fenton, sunlight, iron.

ملخص

الملوثات العضوية مثل EDTA موجودة دائماً في مياه الصرف ويمكن أن تشكل تهديداً للبيئة. في هذا العمل تم اجراء عملية اكسدة متقدمة لمعالجة النفايات السائلة الحمضية من صناعة اشباه الموصلات. لدراسة كفاءة عملية، يتم اجراء اختبارات على طريقة الدفعات في مفاعل كهروكيميائي على محلول اصطناعي. الحديد كالانود والفولاذ المقاوم للصدأ كالكاثود ومصدر الإشعاع الاصطناعي/الشمسي. اظهرت النتائج ان عملية فنتان الكهروضوئية الشمسية التي تمت دراستها تعمل بكفاءة واقتصادية لتدهور EDTA. يعزى هذا الأداء الى التأثير المشترك للأيونات الحديدية المنتجة على مستوى الانود والإشعاع الضوئي والشمسي. تمت دراسة تأثير معاملات التشغيل التالية: الرقم الهيدروجيني الاولي، شدة التيار، التركيز الاولي ل EDTA، تركيز H_2O_2 ، وجود الكاتيونات، تركيز كلور الصوديوم.

يمكن تحقيق تدهور 99,49% من EDTA في غضون 180 دقيقة بواسطة عملية فنتان الكهروضوئية الشمسية.

الكلمات المفتاحية: صور الكهربائية، فنتان، الشمسية، ضوء الشمس، مخلفات اشباه الموصلات الغنية بالماء الأكسجيني،

EDTA.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur l'industrie des semi-conducteurs.....	3
I.1 Introduction	3
I.2 Le Silicium	3
I.3 La technologie photovoltaïque	4
I.3.1 Effet photovoltaïque	4
I.3.2 Procédé de fabrication des panneaux photovoltaïques.....	4
I.4 Types d'eaux résiduaires en industrie de traitement des plaquettes de silicium	6
I.4.1 Bains acides de décapage	6
I.4.2 Bains de rinçage	6
I.5 Les rejets de l'industrie photovoltaïque.....	6
I.6 EDTA.....	8
I.6.1 Définition	8
I.6.2 Applications	9
I.6.3 Comportement de l'EDTA dans le milieu aquatique	11
I.6.4 Toxicité de l'EDTA :	12
I.6.5 Réglementation.....	13
Chapitre II : Les procédés d'oxydation	15
II.1 Introduction	15
II.2 Définition.....	15
II.3 Radicaux hydroxyles	16
II.3.1 Description et caractéristiques de $\text{OH}\cdot$	16
II.4 Classification des procédés d'oxydation avancée	17
II.4.1 La photocatalyse.....	17
II.4.2 Procédés basés sur la photolyse	18
II.4.3 Procédés d'ozonation	19
II.4.4 Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée	22
II.4.5 Procédés basés sur le réactif de Fenton	22
II.5 Synthèse bibliographique de quelques travaux sur les méthodes de l'élimination de l'EDTA :	26
Chapitre III : Technique expérimentales	30

III.1	Les dispositifs expérimentaux.....	30
III.1.1	Le dispositif expérimental de photo-électro-Fenton (visible).....	30
III.1.2	Le dispositif expérimental de photo-électro-Fenton solaire.....	31
III.1.3	Le dispositif expérimental de photo-électro-Fenton pour l'élimination d'EDTA et récupération de cuivre	31
III.2	Réactifs utilisés	32
III.3	Les électrodes utilisées.....	33
III.4	Protocole opératoire.....	33
III.4.1	Préparation de la solution synthétique.....	33
III.5	Démarche expérimentale.....	34
III.6	Méthode d'analyse	35
III.6.1	Préparation des réactifs	35
III.6.2	Mesure de pH	35
III.6.3	Détermination de la concentration de l'EDTA.....	35
III.6.4	Procédure l'analyse de l'EDTA	37
Chapitre IV : Résultats et discussions		39
IV.1	Introduction.....	39
IV.2	Description visuelle du procédé.....	39
IV.3	Élimination de l'EDTA par le procédé photo-électro-Fenton	40
IV.3.1	Comparaison entre les procédés.....	40
IV.3.2	Effet de l'intensité de courant :	41
IV.3.3	Effet de pH initial.....	42
IV.3.4	Effet du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	43
IV.3.5	Effet de la concentration initiale de l'EDTA.....	44
IV.4	Élimination de l'EDTA par le procédé photo-électro-Fenton solaire.....	45
IV.4.1	Comparaison entre le procédé photo-électro-Fenton visible et photo-électro - Fenton solaire	45
IV.4.2	L'effet du l'électrolyte.....	46
IV.4.3	L'énergie consommée	47
IV.5	L'élimination de l'EDTA et récupération de cuivre	48
IV.5.1	Effet de la présence des cations.....	48
IV.5.2	L'élimination de l'EDTA et récupération de cuivre	49
IV.5.3	Comparaison des résultats obtenus avec d'autres travaux sur l'élimination de Cu-EDTA	50
Conclusion.....		52
Référence Bibliographique		54

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur l'industrie des semi-conducteurs.....	3
Figure I- 1: La fabrication des plaques, cellules et modules photovoltaïques	5
Chapitre II : Les procédés d'oxydation	15
Figure II- 1 : Principe de la photocatalyse	18
Figure II- 2 : Dispositif expérimental du procédé Photo-électro -Fenton solaire	25
Chapitre III : Technique expérimentales	30
Figure III- 1: Dispositif expérimental du procédé photo-électro-fenton	30
Figure III- 2 : Dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton-solaire	31
Figure III- 3 : Etalons de l'EDTA	36
Figure III- 4 : Courbe d'étalonnage de l'EDTA 535 nm.....	36
Chapitre IV : résultats et discussions	38
Figure IV- 1 : Comparaison entre les procédés	40
Figure IV- 2 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination de l'EDTA	41
Figure IV- 3 : Effet du pH sur l'élimination de l'EDTA	42
Figure IV- 4 : Effet de H ₂ O ₂ sur l'élimination de l'EDTA	43
Figure IV- 5 : Effet de la concentration initial sur l'élimination de l'EDTA	44
Figure IV- 6 : Comparaison entre le photo-électro-fenton et électro Fenton solaire sur l'élimination de l'EDTA	45
Figure IV- 7 : Effet de la concentration du l'électrolyte sur l'élimination de l'EDTA	46
Figure IV- 8: L'effet de la concentration de NaCl sut l'énergie consommée.....	47
Figure IV- 9 : Effet de la présence de cuivre sur l'élimination de l'EDTA	48
Figure IV- 10 : Effet de la présence de cuivre sur l'élimination de l'EDTA	49

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur l'industrie des semi-conducteurs.....	3
Tableau I- 1 : Exemple de contaminants dans un effluent de l'industrie des semi-conducteurs.	7
Tableau I- 2 : Structures chimiques de l'EDTA et Na ₄ EDTA.....	8
Tableau I- 3 : Les sels d'EDTA	9
Tableau I- 1 : Le tableau suivant regroupe les principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin.	7
Tableau I- 2 : Les deux principales molécules désignées sous le terme EDTA	8
Tableau I- 3 : Les sels d'EDTA	9
Chapitre II : Les procédés d'oxydation	15
Tableau II- 1 : Les résultats obtenus de la dégradation	26
Chapitre III : Technique expérimentales	30
Tableau III- 1 : Produits chimiques utilisés avec leur formule chimique et leur emploi	32
Tableau III- 2 : La concentration des produits	34
Chapitre IV : Résultats et discussions	38
Tableau IV- 1 : Comparaison des synthèses bibliographiques	50

Abréviations

PV	Photovoltaïque
POA	Procédé d'oxydation avancée
PEC	Photoélectrocatalytique
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
pH	Potentiel hydrogène
EDTA	Éthylène Diamine Tétracétique
UV	Ultra-violet
DCO	Demande chimique en oxygène
TOC	Carbone organique total
LSV	The linear sweep voltammetry
ESR	Résonance de spin électronique
T.H.	Titre hydrotimétrique
MG-Si	Silicium de qualité métallurgique
SoG-Si	Silicium de grade solaire
mc-Si	Silicium multicristallin
sc-Si	Silicium monocristallin
ADN	L'acide désoxyribonucléique
ARN	L'acide ribonucléique
CEE	Conseil Européen de l'Environnement
OH [•]	Radical hydroxyle
TiO ₂	Dioxyde de titane
SiO ₂	Dioxyde de silicium ou silice

Introduction Générale

Introduction générale

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois, l'utilisation de ces eaux usées dans un domaine tel que l'agriculture exige que ces eaux respectent les législations en vigueur [1].

L'industrie des semi-conducteurs est connue par sa consommatrice élevée de produits chimiques. Ces produits sont souvent très toxiques. Les effluents de ces produits ont des impacts potentiels sur la qualité de l'air, de l'eau, des sols et sur la santé des employés qui risquent de développer des maladies professionnelles [2]. Par ailleurs, l'industrie des semi-conducteurs fait face à une consommation importante d'eau et par voie de conséquence, une quantité toute aussi importante d'effluents qui doivent être traités [2].

Les rejets de cette industrie comportent des agents de pollution forte, nuisibles à l'environnement, tels que les acides, les particules en suspension (SiO_2), les agents d'oxydation (H_2O_2), des solvants organique, 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 photovoltaïque et des composés électroniques. La contamination par l'EDTA peut entraîner des effets néfastes pour l'environnement [3].

Pour la dégradation de la matière organique et l'épuration d'eau, des procédés physicochimique ont été testés tel que les procédés membranaires, l'adsorption par le charbon actif et le traitement chimique, mais ces procédés ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse [4].

Pour cela, beaucoup de recherches ont porté récemment sur une nouvelle classe de techniques d'oxydations appelées : Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) tel que les procédés Fenton qui ont connu un succès remarquable dans l'élimination de nombreux polluants organiques [4].

Les procédés d'oxydation avancée, par leur caractère non polluant, constituent une solution performante et propre s'inscrivant dans les objectifs de la chimie verte et du développement durable. Ces procédés sont adaptables à la plupart des activités industrielles qui doivent faire

face à des rejets gazeux, liquides ou solides, pour des secteurs aussi variés que : la pharmacie, le pétrole, le textile (colorants), la papeterie, les traitements de surface. Les procédés d'oxydation avancée reposent sur la formation des radicaux hydroxyles très réactifs par la réaction entre l'eau oxygène H_2O_2 et les ions ferreux. Ils sont susceptibles de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables, ou en composés minéraux grâce à leur pouvoir oxydant élevé [5].

Dans ce travail, un procédé photo-électro-Fenton et photo-électro-Fenton solaire ont été proposés pour l'élimination de l'EDTA, un polluant organique présent dans les effluents issus des industries semi-conducteurs. Ce choix est partiellement justifié par l'omniprésence du H_2O_2 dans les rejets de semi-conducteur [6].

Ce mémoire est divisé en deux parties

La première partie est théorique. Elle comporte deux chapitres :

Le premier expose la problématique des rejets de l'industrie des semi-conducteurs.

Le deuxième chapitre aborde les méthodes d'élimination des polluants organiques.

La deuxième partie est expérimentale. Elle comporte :

Le troisième chapitre qui expose la procédure expérimentale adoptée et les méthodes d'analyses utilisées.

Le quatrième chapitre concerne les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Cette partie sera suivie d'une conclusion générale.

Chapitre I : Généralités sur l'industrie des semi- conducteurs

Chapitre I : Généralités sur l'industrie des semi-conducteurs

I.1 Introduction

La conversion de l'énergie photovoltaïque (PV) est de plus en plus considérée comme une technologie qui peut contribuer à l'alimentation des besoins mondiaux en énergie de façon à être compatible avec le concept du développement durable. Cependant, pour s'assurer que cette énergie remplisse la mission qui lui est assignée, une attention particulière des risques potentiels vis-à-vis de l'environnement, de l'industrie photovoltaïque, est nécessaire. En raison de la réglementation environnementale stricte, la gestion des rejets est devenue un vrai souci pour cette industrie, car le procédé de fabrication PV, génère des rejets dangereux.

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

I.2 Le Silicium

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, de son abondance naturelle et de son coût de mise en œuvre économique.

Le silicium est l'élément le plus abondant sur terre après l'oxygène, il apparaît sous forme de dioxyde (SiO_2), appelé plus communément la Silice. Le silicium est extrait à l'échelle industrielle par un mécanisme d'oxydoréduction, de la silice à faible teneur en oxyde de fer est mise en contact de composés carbonés, le tout étant porté à une très haute température (3000°C) dans des fours électriques à arc. On obtient du silicium de qualité métallurgique, pur à 98%, qui devient de qualité dite « électronique » après des opérations supplémentaires de purification.

Le silicium occupe une place prédominante au sein de l'industrie photovoltaïque grâce à ces nombreux avantages : disponibilité, qualités photovoltaïques assurant au final un bon rendement de conversion, non toxique. Enfin, il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant dans la matrice cristalline des atomes dopants tels que le Bore (induisant un dopage de type P) ou le Phosphore (induisant un dopage de type N).

Le silicium se présente sous différentes formes, dont les plus répandues sont le silicium poly cristallin, le silicium monocristallin et le silicium amorphe [7].

I.3 La technologie photovoltaïque

I.3.1 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par la production et le transport, dans le semi-conducteur, de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. [8]

I.3.2 Procédé de fabrication des panneaux photovoltaïques

I.3.2.1 Raffinage du silicium

Le raffinage du silicium se fait en deux grandes étapes :

- La transformation du quartz en silicium de grade métallurgique ou MG-Si est réalisée dans un four à arc, outil typique de l'industrie métallurgique. La pureté du MG-Si est de l'ordre de 98 à 99%.
- La deuxième transformation est une purification du silicium métal en silicium de grade solaire ou SoG-Si, d'une pureté de 99,9999%. La route traditionnelle, héritée de l'électronique, utilise des réacteurs chimiques pour synthétiser le silicium poly cristallin ou poly-Si. De toute la chaîne de production des modules photovoltaïques, c'est l'étape la plus consommatrice en énergie. En raison du coût de cette étape et du fait qu'une pureté moindre peut-être tolérée, des techniques pour produire le silicium solaire à partir de nouveaux procédés chimiques mais aussi métallurgiques sont explorées [9].

I.3.2.2 Cristallisation du silicium et la mise en forme plaques

A ce stade et jusqu'à la fabrication du module sont mis en jeu des savoir-faire propres à l'industrie photovoltaïque.

Le silicium va être purifié encore une fois, 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 [9].

Pour la cristallisation, trois grandes voies sont possibles, selon le choix technologique fait par le fabricant :

- Le tirage Czochralski, pour donner des lingots cylindriques de silicium monocristallin (sc-Si).
- La solidification directionnelle donne des briques de silicium multicristallin (mc-Si).
- Le tirage de ruban pour donner du silicium multicristallin en ruban.

I.3.2.3 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 : [10]

- Décapage de la surface du wafer dans un bain acide : élimination des défauts superficiels créés par le sciage,
- Texturation de la surface du wafer par gravure sélective dans un bain alcalin : collecte améliorée des photons en réduisant la réflexion (confinement optique),
- Dopage de la face avant de type n par diffusion thermique (800-900°C) de phosphore : création d'une jonction p-n à la base de l'effet photovoltaïque,
- 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,
- 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,
- Dopage de la face arrière de type p par diffusion thermique (850°C) d'aluminium : conducteur ohmique avec l'électrode arrière,
- 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 de porteurs de charge [10].



Figure I- 1: La fabrication des plaques, cellules et modules photovoltaïques [9]

Autant la production d'électricité photovoltaïque ne génère pas de pollution particulière, autant la fabrication des modules est un processus industriel qui n'est pas neutre vis-à-vis de l'environnement. [3]

L'industrie photovoltaïque utilise un grand nombre de procédés complexes et sensibles, qui comprend la croissance cristalline du silicium, la découpe, la métallisation, le lavage et le nettoyage, etc. En général, le post-nettoyage exige un volume énorme d'eau ultra pure pour éliminer les matériaux étrangers des surfaces des wafers. Par conséquent, le traitement et la récupération de l'eau usagée sont importants [3].

I.4 Types d'eaux résiduaires en industrie de traitement des plaquettes de silicium

Les eaux résiduaires de l'industrie de traitements des plaquettes de silicium comprennent les deux principales classes suivantes : [4]

I.4.1 Bains acides de décapage

Le décapage est un procédé consiste à enlever les oxydes superficielles formés par des solutions très acides. Les bains de décapage sont le plus souvent des solutions fortement acides, constituée essentiellement de l'acide fluorhydriques. Après leur usage, ils sont caractérisés par un pH très acide [4].

I.4.2 Bains de rinçage

Les opérations de décapage et de dégraissage sont suivies par des rinçages. Ainsi, les bains issus de cette opération contiennent à côté des fluorures des composés organiques [4].

I.5 Les rejets de l'industrie photovoltaïque

Plus de deux centaines de produits organiques et inorganiques de haute pureté sont employés 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/tensionactifs, des solvants organiques, des additifs et des agents complexant tels que l'EDTA [3].le tableau ci-dessous montre la nature des polluant correspondant à une étape du process de fabrication [3].

Tableau I- 1 : Exemple de contaminants dans un effluent de l'industrie des semi-conducteurs.

Réactifs utilisés dans le process	Contaminants correspondants
Matériau d'interconnexion	Cu ⁺² libre ou complexé, Cu ₂ O, CuO, Cu(OH) ₂ , WO ₃ , Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ , Fe ²⁺ /Fe ³⁺
Matériau de barrière	Oxydes de tantale, de titane et oxynitriles
Abrasifs	SiO ₂ , AlO ₃ , MnO ₂ , CeO ₂
Oxydants	Hydroxylamine, KMnO ₄ , KIO ₄
Acides forts et acides tampons faibles	HF, HNO ₃ , H ₃ BO 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

I.6 EDTA

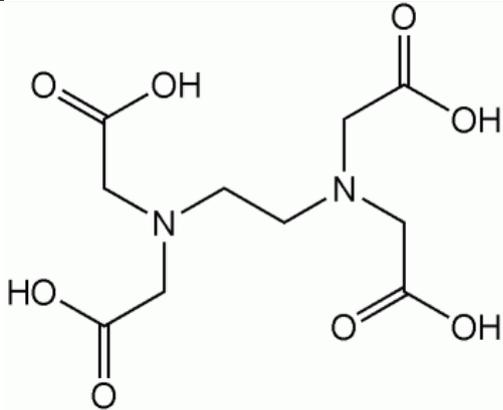
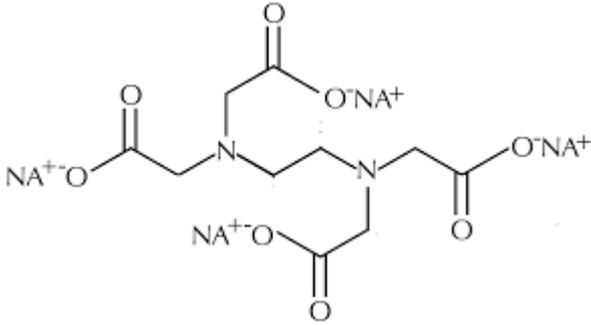
I.6.1 Définition

L'EDTA est le sigle de l'acide éthylène diamine tétra acétique. La formule chimique de cet acide diaminotétracarboxylique est $C_{10}H_{16}N_2O_8$ de masse molaire $292,24264 \text{ g mol}^{-1}$.

L'EDTA comporte 6 acidités, 4 correspondants aux fonctions carboxyliques (acides de Bronsted) et 2 correspondant aux fonctions amines (acides de Lewis).

Sa principale caractéristique est son fort pouvoir chélatant (ou complexant) par lequel il forme des complexes métalliques très stables, ce qui en fait un poison. Dans les complexes, l'EDTA est lié aux cations métalliques sous la forme d'une de ses bases conjuguées. [11, 12]

Tableau I- 2 : Structures chimiques de l'EDTA et Na_4EDTA [13, 11]

Substance chimique	Structure chimique
L'acide EDTA $C_{10}H_{16}N_2O_8$	
L'EDTA tétrasodique $C_{10}H_{16}N_2O_8 \cdot 4Na$	

De nombreux sels de l'acide de EDTA existent tel que présentés dans le tableau 1.3 ci-après :

Tableau I- 3 : Les sels d'EDTA [14, 15]

Nom commun de la substance chimique
Sels de calcium et de disodium de l'EDTA
Sels de cuivre (II) de l'EDTA
Sels de diammonium de l'EDTA
Sels de disodium cuivre (II) de l'EDTA
Sels de disodium cuivre (II), trihydraté de l'EDTA
Sels de disodium de cuivre (II) dihydraté de l'EDTA
Sels de disodium de l'EDTA
Sels de disodium fer (II) de l'EDTA
Sels de disodium manganèse (I) de l'EDTA
Sels de disodium manganèse (I), dihydraté de l'EDTA
Sels de disodium zinc de l'EDTA
Sels de disodium zinc, dihydrate de l'EDTA
Sels de disodium, dihydraté de l'EDTA
Sels de monosodium de l'EDTA
Sels de potassium de l'EDTA
Sels de sodium de l'EDTA
Sels de sodium fer (III) E de l'EDTA
Sels de tetrapotassium de l'EDTA
Sels de tetrasodium de l'EDTA
Sels de tetrasodium, trihydrate de l'EDTA
Sels de tripotassium de l'EDTA
Sels de tripotassium, dihydrate de l'EDTA
Sels de trisodium de l'EDTA
Sels de fer (III) de l'EDTA

I.6.2 Applications

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. 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) [11, 16].

- En chimie et papeterie : l'EDTA est utilisé pour dose 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. 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 polymérase, le chélate 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 les surcharges tissulaires en fer (hypersidéroses). L'EDTA est utilisé aussi dans les intoxications par métaux lourds. Il est également utilisé comme conservateur dans les 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.
- En odontologie : l'EDTA est utilisé pour la déminéralisation endocanalaire lors de traitement endodontique.
- En agronomie : l'EDTA est un chélateur capable de faire rentrer certains éléments nutritifs dans la plante. Un ajout d'EDTA dans un sol permet de lutter contre les carences en oligo-éléments.
- Dans le domaine de l'agroalimentaire et de la cosmétique : l'EDTA est utilisé comme stabilisateur de produit vis-à-vis de la dégradation par les bactéries (fermentation). Comme les complexes métalliques de l'EDTA sont nettement plus stables que ceux dérivés de ligands protéiques, les cations métalliques deviennent indisponibles pour les micro-organismes pour lesquels ils sont essentiels, d'où une inhibition de la croissance bactérienne [11, 16].
- 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 [16].

I.6.3 Comportement de l'EDTA dans le milieu aquatique

Les principaux comportements de l'EDTA dans l'environnement sont susceptibles d'être : la photo dégradation, l'accumulation dans les sédiments ainsi que la biodégradation et EDTA est métaux lourds [14].

I.6.3.1 Photo-dégradation

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

I.6.3.2 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.

I.6.3.3 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) [13, 14].

Selon Kari, cité par Commission Européenne, 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 photo-dégradé 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 [14].

I.6.3.4 EDTA et métaux lourds :

Selon Pirkanniemi, il existe une possibilité de « transport » de métaux lourds dans l'environnement via leur association avec un agent chélatant : les problèmes environnementaux associés aux séquestrants proviennent ainsi des propriétés mêmes pour lesquelles on les utilise, à savoir leur aptitude à former des complexes stables avec des métaux lourds. L'EDTA forme des complexes métaux très stables et reste également un composé difficilement éliminable. Pour cette raison, les complexes (EDTA-métaux) risquent de passer non dégradés à travers une station d'épuration des eaux usées classique, libérant potentiellement de ce fait des métaux dans le milieu récepteur ou remobilisant des métaux lourds dans les sédiments aquatiques. Finalement, bien que l'EDTA ne semble pas poser de problème sanitaire aux concentrations rencontrées habituellement dans l'environnement, sa possible faculté à remobiliser les ions de métaux lourds toxiques se trouvant dans les sédiments et de sa faible biodégradabilité en font une substance à surveiller [14].

I.6.4 Toxicité de l'EDTA :

L'EDTA est une substance qui complexe les métaux lourds et qui, complexée, peut se fixer dans un organisme et est difficilement biodégradable. Elle n'est pas éliminée par les stations d'épuration et est donc rejetée dans les rivières et les lacs. De plus, comme l'EDTA n'est pas retenue par les filtres à charbon actif, elle peut contaminer l'eau potable [17].

En tant que chélateur, l'EDTA retire le calcium de la salive. Il perturbe l'équilibre en ions de la salive et contribue à la dissolution de l'hydroxyapatite dentaire [18].

L'EDTA est peu irritant pour la peau mais il peut être corrosif et extrêmement irritant pour les yeux. Il n'est pas un sensibilisant cutané.

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 [17].

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, réduisant ainsi la possibilité de lessivage du produit vers les eaux souterraines [17].

I.6.5 Réglementation

Le règlement (CEE) n°793/93 du Conseil Européen de l'Environnement concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes a permis la réalisation d'un rapport d'évaluation des risques de l'Union Européenne. L'EDTA est sur la première liste de substances prioritaires européenne [17].

Chapitre II : Les procédés d'oxydation

Chapitre II : Les procédés d'oxydation

II.1 Introduction

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Dans cette partie, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation avancée qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées industrielles [19].

II.2 Définition

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis comme « des procédés de traitement des eaux à des températures et pression ambiantes », dont lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés. Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à des intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles $\text{HO}\cdot$ [17].

Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par des matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des $\text{HO}\cdot$. Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) des entités appelées radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont : [19]

- Le radical hydroxyle $\text{HO}\cdot$ le plus réactif.
- L'ion radical superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$: assez réactif.
- L'ion ozonide $\text{O}_3^{\cdot-}$: peu réactif.
- Le radical hydroperoxyde HO_2^{\cdot} : inerte.
- Le radical HO_3^{\cdot} : inerte.

II.3 Radicaux hydroxyles

II.3.1 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 (Tableau II.1) [20].

Tableau II-1 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydation des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [18].

Couple redox	Réaction	Potentiel (V/ENH), 25°C
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl _{2(g)} +2é → 2Cl ⁻	1,36
Br ₂ /Br ⁻	Br _{2(l)} +2é → 2Br ⁻	1,06
I ₂ /I ⁻	I ₂ +2é → 2I ⁻	0,53
OH•/H ₂ O	OH•+H ⁺ +é → H ₂ O	2,81
O ₃ /O ₂	O ₃ +2H ⁺ +2é → O ₂ +H ₂ O	2,07
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ +2H ⁺ +2é → 2H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ +8H ⁺ +5é → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
HClO/Cl ⁻	HClO+H ⁺ +2é → Cl ⁻ + H ₂ O	1,49
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ +é → ClO ₂ ⁻	0,95
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ +2é → 2SO ₄ ²⁻	2,05

II.4 Classification des procédés d'oxydation avancée

II.4.1 La photocatalyse

La photocatalyse se base sur la photo-excitation d'un semi-conducteur. Pour que la réaction ait lieu, l'énergie émise par les rayons UV doit être supérieure ou égale à l'énergie de gap du semi-conducteur. Cela correspond à l'énergie requise pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Il y a ainsi création de sites permettant la formation de radicaux $\text{OH}\cdot$ et favorisant les réactions d'oxydation à la surface du semi-conducteur. Les radicaux $\text{OH}\cdot$ sont encore une fois le mode dominant d'oxydation. Pour assurer l'efficacité du POA, la température doit être gardée sous les 80°C . L'influence du pH est également importante, mais son optimisation varie selon les types de contaminants et de catalyseur. Des expériences en laboratoire sont recommandées afin d'obtenir le pH optimal selon chaque situation [21].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photo-catalyseur le plus couramment utilisé, car il est facile à produire, peu coûteux, chimiquement et biologiquement inerte et il est l'un des rares semi-conducteurs réactifs aux rayons UV. Le TiO_2 est photo-excité par des longueurs d'onde égale ou inférieure à 385 nm. L'utilisation du rayonnement solaire permet de rendre ce procédé plus accessible dans certaines régions en diminuant les coûts énergétiques.

L'efficacité de la photocatalyse à grande échelle est faible étant donné qu'un grand volume d'eau capte davantage les rayons UV et qu'il est difficile de fournir une radiation uniforme aux catalyseurs. Cet aspect reste encore à être optimisé afin de rendre ce procédé viable en industrie. Une eau turbide apporte également cette problématique.

Le catalyseur peut être utilisé sous forme particulaire ou fixe. Les avantages liés à la forme particulaire résident en sa simplicité d'utilisation et sa grande surface spécifique. Le TiO_2 particulaire peut être maintenu en suspension par mélange mécanique ou magnétique ou par injection d'air. Il doit toutefois être séparé des eaux en fin de traitement [21].

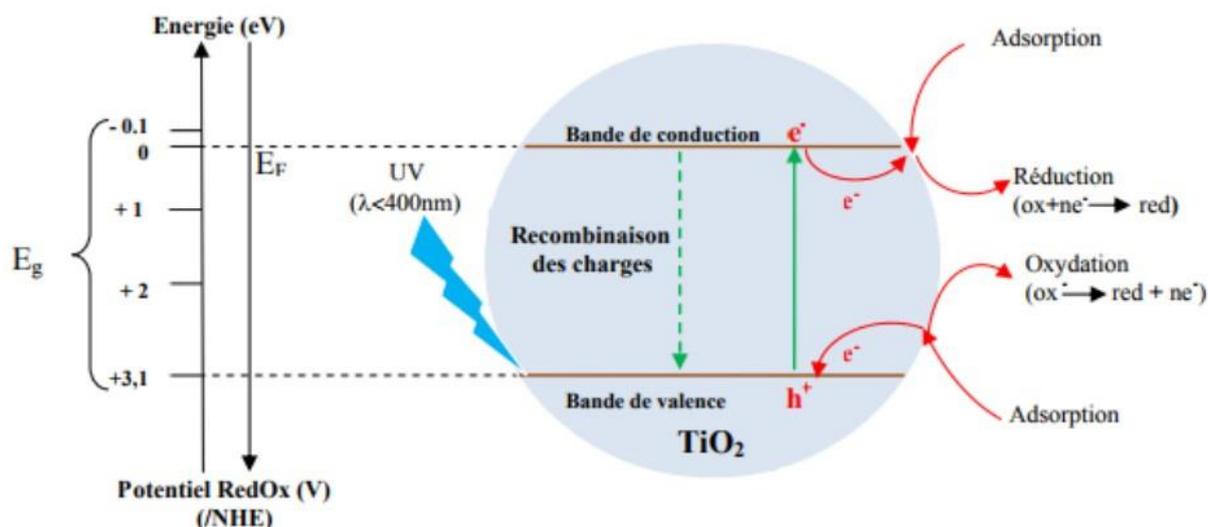


Figure II- 1 : Principe de la photocatalyse [17]

II.4.2 Procédés basés sur la photolyse

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton [22].

II.4.2.1 Photolyse de l'eau (UV/H₂O)

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés organiques [1].

II.4.2.2 Photolyse du peroxyde d'oxygène (UV/H₂O₂)

La photolyse de H₂O₂ (système UV/H₂O₂) est intéressante, car relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle (11-14). En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H₂O₂ reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm (λ_{\max} étant égales à 254 nm) provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère de radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux OH[•] formés par photon absorbé [1].



En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène donne naissance à un équilibre acido-basique caractérisé par $\text{pKa} = 11,6$.



Lorsque le pH est inférieur au pKa, la forme moléculaire H_2O_2 est prédominante. Par contre à des pH supérieurs, c'est la forme anionique HO_2^- qui prédomine.

La production rapide de radicaux OH^\bullet permet d'initier des mécanismes radicalaires. Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux OH^\bullet . Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Mais ce procédé est pénalisé par un très faible coefficient d'absorption de H_2O_2 ($\epsilon = 18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au λ_{max}), ce qui diminue son efficacité [1].

II.4.3 Procédés d'ozonation

II.4.3.1 Ozonation simple (O_3)

L'ozone est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire, ainsi, son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h. Toutefois, sa décomposition est accélérée lorsque par l'augmentation température, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air [23].

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante :



Par conséquent, une énergie de 34 kcal est nécessaire pour la production d'une mole d'ozone. La voie la plus courante de génération de l'ozone est celle par décharge électrique dans un plasma froid. Il se produit alors les réactions suivantes



L'ozone peut être produit, soit à partir d'oxygène pur, soit à partir d'air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement d'environ deux fois plus faible. Par ailleurs, L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min. Peleg [21] a proposé la réaction suivante pour rendre compte de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse : [23]



L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes :

- une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatique)
- une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire

Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de L'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits forme seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et couts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques. De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité d' O_3 dans l'eau (environ 10^{-4} mol.L⁻¹ à 20 °C) et par son transfert de masse assez lent [23].

II.4.3.2 Péroxonation (O₃/H₂O₂)

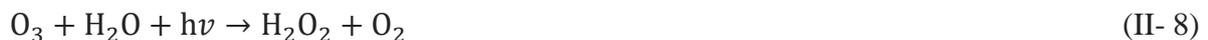
Les études précédentes ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO₂⁻ (base conjuguée du peroxyde d'hydrogène). En effet la décomposition d'O₃ en présence de H₂O₂, conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation (4-7). Pour cette raison, le couplage (O₃/H₂O₂), plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux [23].



Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O₃, la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, présence des réactions parasites consommant les OH[•] et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte Turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent [23].

II.4.3.3 Photolyse de l'ozone (O₃/ UV)

Le procédé O₃/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires. Le coefficient d'absorption molaire (ε) d'O₃, à 254nm est de l'ordre de 3600 M⁻¹cm⁻¹. Le procédé d'oxydation pur O₃/UV est plus complexe, parce que les radicaux OH[•] sont produits à travers différents chemins réactionnels :



L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiations appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation d'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [23].

II.4.3.4 Photo-péroxonation (O₃/H₂O₂ /UV)

Dans le système O₃/H₂O₂ /UV, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H₂O₂. L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition d'O₃, en radicaux OH[•] :



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité d'O₃, ainsi de sa réactivité lente sur H₂O₂ [23]

II.4.4 Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. On distingue deux groupes :

- Les procédés électrochimiques d'oxydation directe pour lesquels une réaction de transfert d'électron de la (oxydation anodique) ou au polluant (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation.

Ces procédés englobent l'électro-oxydation et l'Electro-Fenton [24].

II.4.5 Procédés basés sur le réactif de Fenton

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. [22]

II.4.5.1 Procédés Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂)

La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :



Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitant est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), Fe(OOH)²⁺, en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser [22].

II.4.5.2 Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺ (catalyseur) (Eq 4-16) couplé à l'irradiation UV/visible pour le traitement des eaux usées. L'irradiation UV/ visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH[•] par réaction de Fenton d'une part (Eq 4-16), réduction du fer ferrique (Eq 4-17) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq 4-18) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H₂O₂ absorbe peu ces radiations [24, 25].



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe³⁺ et H₂O₂ et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe²⁺ et/ou H₂O₂ augmente plus la quantité d'OH[•] produits s'accroît. Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment être adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, par exemple, les phénols, les colorants ainsi que les pesticides [24, 25].

II.4.5.3 Le procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de (ré) générer l'oxydant ou le catalyseur de la réaction de Fenton ou les deux. Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles. A la cathode, H₂O₂ peut être électro-généré par la réduction de l'oxygène dissous ou Fe(III) réduit en Fe(II). A l'anode, Fe(II) peut être produit par l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique.



Ces méthodes peuvent présenter l'avantage de produire *in-situ* les réactifs de la réaction de Fenton. Cependant, elles dépendent fortement des conditions de pH, de l'intensité du courant et de la concentration en électrolyte si la conductivité du système est faible [26].

II.4.5.4 Procédé photo électro Fenton

Le procédé photo électro Fenton est un POA hybride a été développé qui utilise une source d'irradiation, généralement UV/Visible/Solaire, pour augmenter le taux de radicaux libres stimulant la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ [4].



II.4.5.5 Photo-électro -Fenton solaire

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électro génération de H₂O₂ ont été développées. Ces méthodes sont basées sur la production in situ de Fe²⁺ et l'irradiation solaire :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode.

Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton.



Le procédé Fenton-Solaire simple dans son principe n'est pas polluant, il est économique et fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. [4].

Applications

Edison GilPavas et al [27] ont étudié le traitement des eaux usées de l'industrie de textile par le procédé électro Fenton solaire. Des expériences ont été effectuées dans un réacteur à cellules discontinues à l'échelle du laboratoire, en utilisant des électrodes en diamant (anode) et en titane (cathode) dopées au bore. Les paramètres optimaux sont : (pH= 4 ; densité de courant=40mA/cm² ; conductivité σ=5768 μS/cm ; Fe²⁺=0.3mM). Le procédé solaire a donné une décoloration totale après 15 min d'électrolyse. Le schéma suivant explique ce procédé.

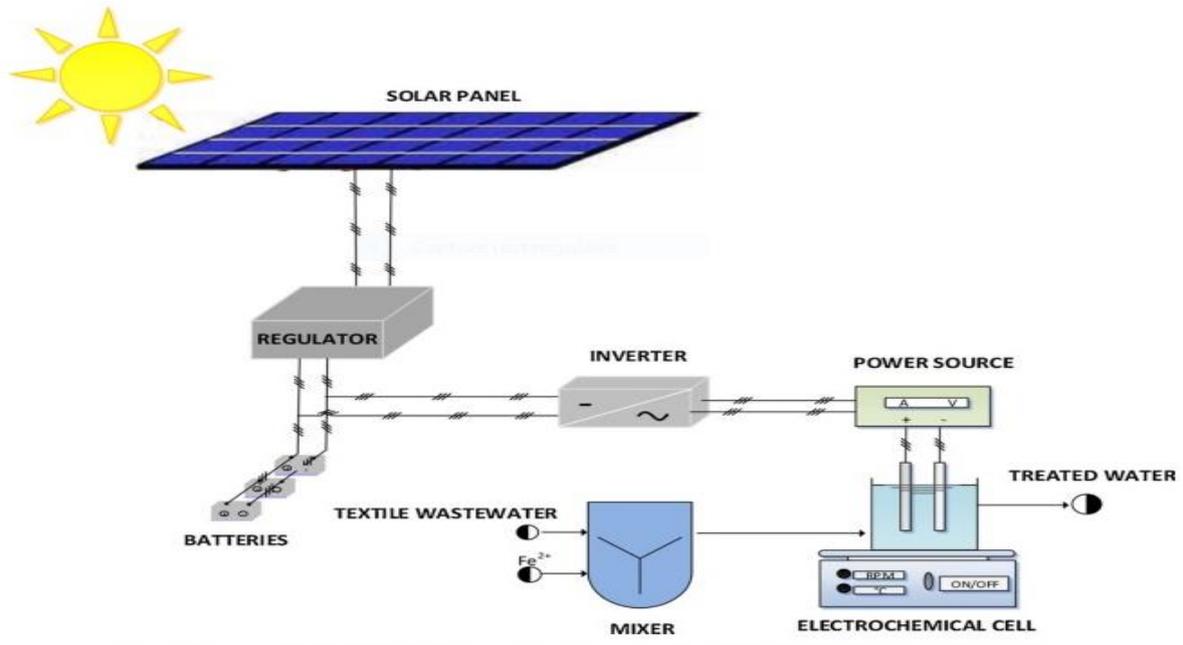


Figure II- 2 : Dispositif expérimental du procédé Photo-électro -Fenton solaire [27]

II.5 Synthèse bibliographique de quelques travaux sur les méthodes de l'élimination de l'EDTA :

1. Procédé d'oxydation électrochimique

- Aoudj et al [6] ont étudié la dégradation de l'EDTA dans les effluents contenant du H₂O₂ par peroxydation photo électro chimique. Ils ont utilisé une anode en fer, une cathode en acier inoxydable et une source de lumière UV, le pH initial optimal a été compris entre 2,25 et 3. Après 3 heures, ils ont obtenu un rendement de dégradation de 92,1%.

2. Fenton chimique

- Gislaine et al [28] ont étudié la destruction de l'EDTA on utilisant le Fenton chimique. L'expérience de la dégradation utilise 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% pour les Fe²⁺ et 83,1% pour les Fe³⁺.

3. Photo Fenton

- Sillanpaa et al [29] ont aussi travaillé sur la destruction de l'EDTA en utilisant le photo-Fenton en présence des radiations UV. Les principaux résultats de leurs travaux sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II- 1: Les résultats obtenus de la dégradation de l'EDTA [29]

Type de polluant	Temps de réaction (min)	Concentration de polluant (mM)	Rendement (%)
EDTA	30	70	99
EDTA	90	0,13	100

4. Photo électro Fenton

- Yatoui et Zabchi [3] ont étudié le procédé photo électro Fenton pour la dégradation de l'EDTA dans une solution qui contient H₂O₂, elles ont choisi une anode en acier au carbone, une cathode en acier inoxydable et une radiation UV de puissance 20W. Dans les conditions optimales (pH=2,25 ; EDTA=90mg/l ; I=50mA ; t=3heures), elles ont obtenu un rendement de dégradation 70,20 %.

5. Photo électro Fenton solaire

- Merouani et Naif [4] ont étudié aussi la dégradation de l'EDTA dans une solution qui 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 étaient ($pH=2,25$; $I=50mA$; $[EDTA]_0=90mg/l$; $H_2O_2=2,08ml$). Pendant 3h de traitement, elles ont trouvé des résultats satisfaisants avec un rendement d'élimination égal 94,8%.

6. EDTA et métaux lourds

- Chaudhary et al [30] 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.
- Wei –Guan et al [31] ont étudié la combinaison entre le procédé électro Fenton et électrocoagulation 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 : $pH =3$, $[H_2O_2] =49.4 Mm$, $I=72.92 A/m^2$.
- Ahmad et al [32] ont étudié la dégradation photo-oxydante simultanée de l'EDTA et récupération du cuivre à partir d'effluents industriels. Pour la récupération simultanée du cuivre et la dégradation de l'EDTA, ils ont utilisé une nouvelle combinaison photolytique et un système de cellules électrolytiques avec et sans cathode a base de carbone. Les résultats montrent qu'une seule cellule électrochimique peut être utilisée pour récupérer le cuivre (82,1% après 9 heures) sans obtenir une minéralisation complète de l'EDTA par oxydation anodique (49,9% après 9 les heures). D'autre part, une seule cellule photolytique peut atteindre 99,9% de dégradation de l'EDTA après 9 heures 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. La quantité de dégradation de l'EDTA était de 99,9% tandis que la récupération du cuivre était 98,8% après 9 heures. La dégradation de l'EDTA et la récupération du cuivre peuvent être encore améliorées en combinant le procédé photolytique et cellule de concentrateur de charbon actif.

- Zeng et al [33] ont étudié la décomposition du Cu-EDTA et la récupération cathodique du cuivre via le procédé photoélectrocatalytique (PEC), le $S_2O_8^{2-}$ a été introduit dans le système PEC avec une photoanode TiO_2/Ti . Pour une densité de courant de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ et un pH initial de la solution de 3, le taux de décomposition des complexes de Cu est passé de 47,5 % dans le processus PEC à 98,4 % avec l'ajout de 5 mM de $S_2O_8^{2-}$ dans le processus PEC (PEC/ $S_2O_8^{2-}$). En conséquence, le pourcentage de récupération du cuivre est passé de 47,4 à 98,3 % en 60 minutes. Il a été observé que presque aucune récupération de cuivre ne s'est produite pendant la période de réaction initiale de 10 minutes. Combiné avec l'analyse de l'ESR et des courbes électrochimiques LSV, il a été conclu que l'activation de $S_2O_8^{2-}$ en radicaux $SO_4^{\cdot-}$ par réduction cathodique s'est produite, ce qui était avant la réduction des ions Cu^{2+} libérés. L'irradiation UV de $S_2O_8^{2-}$ a également conduit à la production de $SO_4^{\cdot-}$. Les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ générés ont augmenté l'oxydation du Cu-EDTA. Après la consommation du $S_2O_8^{2-}$, la récupération du Cu par réduction cathodique s'est déroulée rapidement. L'acidification induite par la transformation de $SO_4^{\cdot-}$ en OH^{\cdot} a favorisé la récupération cathodique du cuivre. Le processus combiné PEC/ $S_2O_8^{2-}$ s'est également avéré efficace pour l'élimination du COT d'une véritable eau usée de galvanoplastie, avec une efficacité de récupération du cuivre supérieure à 80 %.

Chapitre III :

Techniques

expérimentales

Chapitre III : Technique expérimentales

Le chapitre suivant expose les détails des dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude, les produits utilisés et les électrodes choisies. La procédure expérimentale des différents essais ainsi que les méthodes d'analyse seront aussi données.

III.1 Les dispositifs expérimentaux

III.1.1 Le dispositif expérimental de photo-électro-Fenton (visible)

Le dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton est constitué des éléments suivants :

- Un réacteur en verre de 500 mL
- Une cathode en acier inoxydable
- Une anode en fer
- Un générateur de courant continu
- Une lampe visible LED 18W
- Un support
- Un agitateur
- Un chronomètre
- Un multimètre

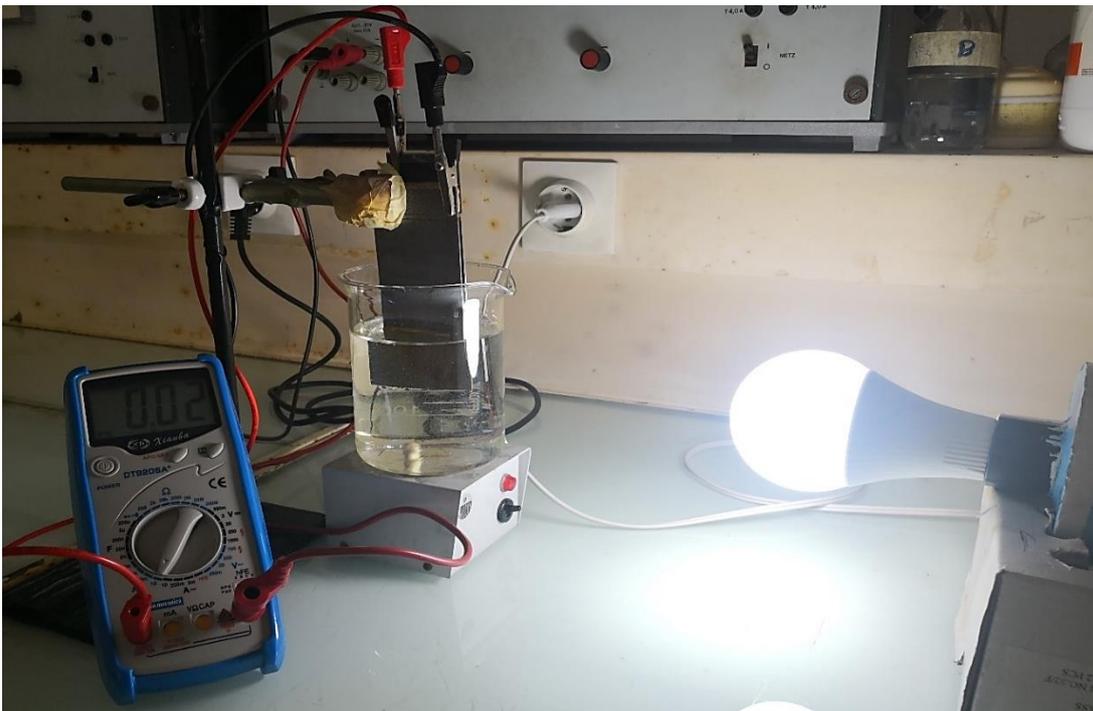


Figure III- 1: Dispositif expérimental du procédé photo-électro-fenton

III.1.2 Le dispositif expérimental de photo-électro-Fenton solaire

Le dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton solaire est constitué par les mêmes éléments que le procédé photo-électro-fenton (visible) sauf qu'on a changé la source de lumière visible par la lumière solaire.



Figure III- 2 : Dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton-solaire

Les deux électrodes sont placées verticalement, la cathode est branchée sur le pôle négatif, l'anode est branchée sur le pôle positif du générateur de courant.

III.1.3 Le dispositif expérimental de photo-électro-Fenton pour l'élimination d'EDTA et récupération de cuivre

Le dispositif expérimental du procédé photo-électro-Fenton pour l'élimination d'EDTA et récupération de cuivre est constitué par les mêmes éléments que le procédé photo-électro-Fenton (visible) sauf qu'on a changé la cathode par une petite plaque de cuivre.

III.2 Réactifs utilisés

Le tableau suivant présente les différents produits chimiques utilisés dans les essais photo-électro-fenton et dans les techniques analytiques.

Tableau III- 1 : Produits chimiques utilisés avec leur formule chimique et leur emploi

Produit	Formule chimique	Emploi
EDTA-Na ₂	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈	Polluant
Peroxyde de l'hydrogène	H ₂ O ₂	Oxydant
Xylénol orange	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S	Indicateur coloré/analyse
Zirconium oxychloride	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	Réactif pour l'analyse
Chlorure de sodium	NaCl	Electrolyte support
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Electrolyte support
Hydroxyde de sodium	NaOH	Ajustement de pH
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Ajustement de pH
Acide chlorhydrique	HCl	Préparation de Xylénol et Zirconium
Hydrochloride hydroxylamine	NH ₂ OH.HCl	Préparation de l'indicateur pour analyse
Sulfate de Cuivre	CuSO ₄ , 5H ₂ O	Polluant

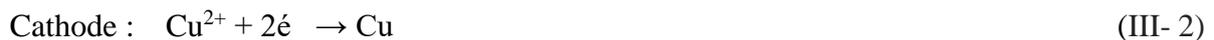
III.3 Les électrodes utilisées

L'anode utilisée est en fer, source des Fe^{2+} après oxydation anodique selon le procédé EC



La cathode utilisée est en acier inoxydable. Notre choix est ainsi porté sur l'acier inoxydable pour son prix de revient relativement faible et sa stabilité électrochimique sur une large gamme de potentiel en présence d'une grande variété de réactifs.

Si la cathode utilisée est en cuivre, notre choix est justifié par la récupération des ions de cuivre dans la solution selon la réaction de réduction suivante :



Avant chaque manipulation, l'anode en fer est d'abord nettoyée avec un papier verre (60. 80.320) pour éliminer la couche de passivation, ensuite rincée avec l'eau de robinet et puis à l'eau distillée. La cathode en acier inoxydable est nettoyée avec l'eau de robinet ensuite à l'eau distillée.

Après chaque manipulation, les électrodes sont extraites du réacteur, puis nettoyées, étant donné que les résidus peuvent se déposer sur leur surface. Le nettoyage s'effectue avec une solution d'acide sulfurique de 1N permettant ainsi d'éliminer les dépôts qui peuvent former une couche résistante sur la surface.

III.4 Protocol opératoire

III.4.1 Préparation de la solution synthétique

Les rejets des effluents acides de l'industrie des semi-conducteurs contiennent de grand nombre de polluants, des matières en suspension, matières organique dissoutes comme l'EDTA.

Pour simuler un effluent des semi-conducteurs, les solutions synthétiques utilisées dans les différents essais sont préparées par réaction entre le sel sodium d'EDTA et le complexe Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Le temps et la vitesse d'agitation sont maintenus constants pour tous les essais. Après ajout de l'électrolyte support ($\text{NaCl} = 0,25\text{g/l}$) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 le pH initial est ajusté par des solutions 1N de H_2SO_4 et 1N de NaOH .

Tableau III- 2 : La concentration des produits utilisés

Produit	Concentration
EDTA	0,09 g/l
H ₂ O ₂ (30% volumique)	[2,08-15] ml
NaCl	0,25 g/l
Na ₂ SO ₄	1g/l
CuSO ₄	0,0301g/l

III.5 Démarche expérimentale

Tous les essais ont été effectués en mode batch. La solution synthétique à traiter (500 mL) est introduite dans un réacteur en verre. Après mise en marche de la lampe visible et éventuellement l'électrolyse en mode continu, le chronomètre est déclenché. Le suivi du pH est assuré par des prélèvements périodique (chaque une demi-heure). On effectue une filtration avec des filtres seringue de (0,22-0,45 µm) après le prélèvement. Les échantillons sont ensuite préparés pour l'analyse dans le spectrophotomètre en ajoutant un indicateur coloré (xylénol orange) et un réactif (zirconium).

Les résultats sont exprimées en termes de concentration réduire (C/C_0) mais également en termes de taux de l'élimination (efficacité de traitement R) qui est donné par l'équation suivante :

$$R(\%) = \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] \times 100$$

C_0 : concentration initiale

C : concentration au temps t

L'énergie consommée est exprimées par la relation suivante

$$E = \frac{P \times t}{V}$$

P : La puissance en watt (W)

t : Le temps en heure (h)

V : Le volume (m³)

E est exprimé par (KWh/m³)

III.6 Méthode d'analyse

III.6.1 Préparation des réactifs

- **Solution mère EDTA A-1**

Dans une fiole de 1000ml, dissoudre 2g de disodium éthylamine tetracetate déshydraté ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau distillé et compléter jusqu'à le traie de jauge.

- **Solution fille EDTA A-2**

Dans une fiole de 500 ml diluée 10 ml de la solution A-1 et on complète avec l'eau distillé jusqu'à le traie de juge.

- **Solution indicateur xylénol orange**

Dans une fiole de 1000 ml dissoudre 0,8 g d'xylénol orange dans 335 ml de HCl, ajouté 100g de Hydroxylamine hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) et compléter avec l'eau distillée jusqu'à le traie de juge, laisser la solution reposer pendant toute la nuit, un filtrage est assurée avec des filtre seringue 10 μm .

- **Solution réactif mère zirconium B-1**

Dans une fiole de 250 ml, dissoudre 1,0592 g de zirconium oxychlorid ($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et 16,25 ml de HCl dans 125 ml de l'eau distillée, compléter avec l'eau distillée jusqu'à traie de juge.

- **Solution réactif fille Zirconium B-2**

Dans une fiole de 250 ml diluée 10 ml de la solution mère B-1 et ajouter 5 ml de HCl, compléter avec l'eau distillée jusqu'à le traie de juge.

III.6.2 Mesure de pH

Le pH de la solution, lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH-mètre de type HANNA HI 2210

III.6.3 Détermination de la concentration de l'EDTA

La concentration de l'EDTA est déterminée par la méthode test du sel sodium d'EDTA. L'intensité de la coloration rouge du complexe zirconium –xylénol orange, formé en milieu acide fort, est réduite par la présence des molécules EDTA libres ou ses complexes métalliques à travers la formation d'un complexe zirconium-EDTA beaucoup plus stable. Cette intensité est mesurée à la longueur d'onde 535nm, par le biais d'un spectrophotomètre de marque SPEKOL 11 d'une cellule de 3cm.

Une série de solutions étalons sont préparées en pipetant des volumes de 0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5 ml d'une solution fille EDTA-Na₂ (0.107mmol/l) dans des fioles de 25 ml contenant 2,5 ml de la solution du réactif de Zirconium et 2,5 ml de la solution d'orange de xylénol.



Figure III- 3 : Etalons de l'EDTA

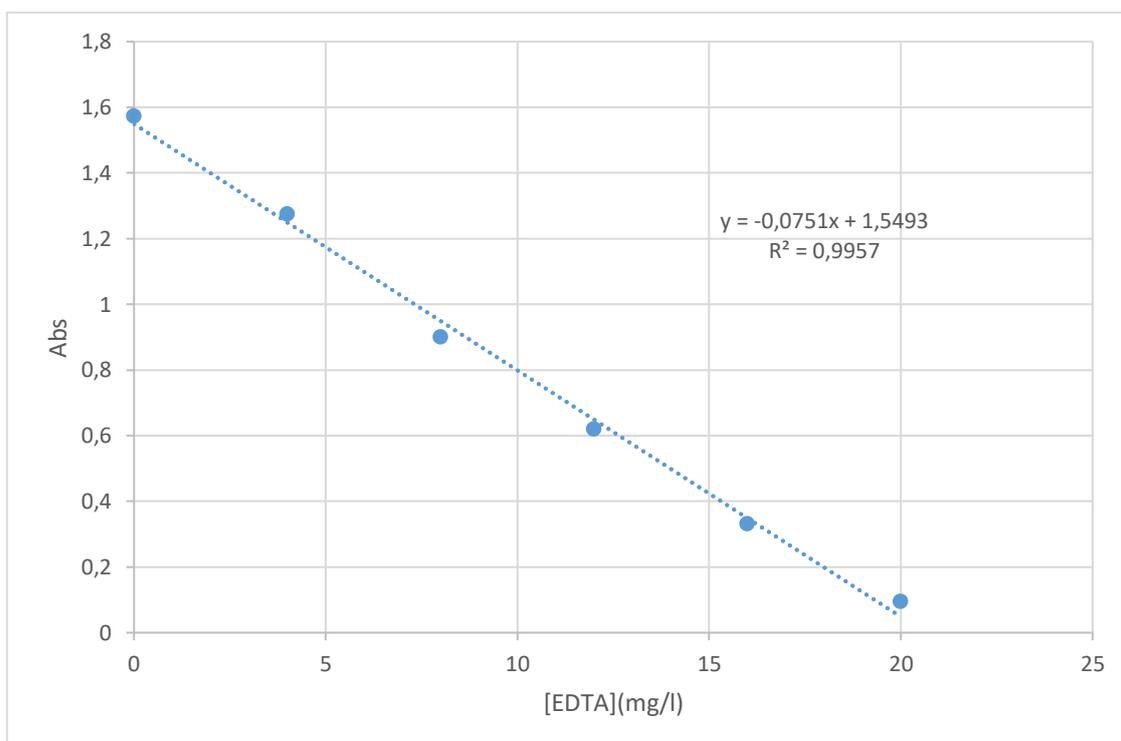


Figure III- 4 : Courbe d'étalonnage de l'EDTA 535 nm

III.6.4 Procédure l'analyse de l'EDTA

- Prélever avec une pipette 5ml de chaque échantillon et l'introduire dans des fioles de 25ml.
- Ajouter à l'aide d'une autre pipette 2.5ml de la solution Zirconium-B2 (0.526mmol/l) dans chaque fiole.
- Ajouter 2.5ml de l'indicateur Xylénol orange avec une autre pipette dans chaque fiole.
- Compléter avec l'eau distillée jusqu'au traie de jauge.
- Homogénéiser les échantillons.
- Laisser reposer pendant 1heure.
- Un spectrophotomètre est utilisé pour donner l'absorbance de chaque échantillon.
- Ajuster la longueur d'onde du spectrophotomètre à 535nm.
- Essuyer l'extérieur des tubes avant de faire les lectures de l'absorbance.
- Noter la lecture des valeurs.

Chapitre IV :

Résultats et

discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction

L'EDTA est un agent chélatant utilisé dans plusieurs procédés industriels et qui entre dans la formulation de nombreux produits [15].

L'EDTA comme molécule libre n'est pas dangereuse, mais son contact avec un métal forme un complexe résistant et difficilement biodégradable. Pour résoudre l'origine du problème il faut éliminer la source de pollution « EDTA »

Dans ce chapitre nous allons étudier les effets des différents paramètres tels que le pH initial, l'intensité du courant, la concentration de peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du polluant et la présence de métal sur l'élimination de l'EDTA.

IV.2 Description visuelle du procédé

Pendant nos expériences, les phénomènes observés sont suivants :

- Un dégagement des bulles d'hydrogène H₂ au niveau de la cathode.
- Le dégagement des bulles de H₂ au niveau de la cathode est dû à la réaction de l'eau selon la réaction suivante :



- Le passage vertical des bulles des gaz.
- Le changement de la couleur de solution à pH 2,5 et 3 au jaune.
- Un dépôt (dans le cas de la solution Cu-EDTA) au niveau de la cathode en cuivre



IV.3 Elimination de l'EDTA par le procédé photo-électro-Fenton

IV.3.1 Comparaison entre les procédés

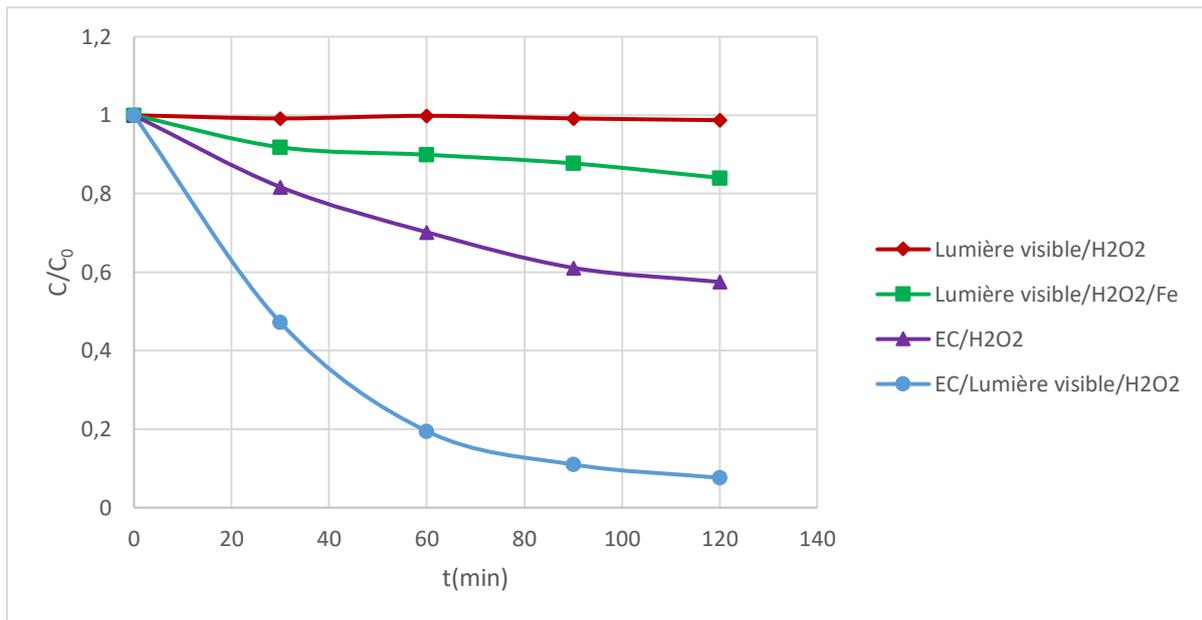


Figure IV- 1 : Comparaison entre les procédés ; EDTA=90mg /L ; [H₂O₂]=4,16ml/L ; [NaCl]=0,25 g/l ; pH=2,25 ; I=20 mA ; puissance lampe visible LED =18 W

La figure IV-1 présente l'élimination de l'EDTA par différents procédés d'une solution synthétique contenant H₂O₂.

On peut observer que lorsqu'on combine l'irradiation de lumière visible avec H₂O₂ (procédé lumière visible/H₂O₂), aucune dégradation observée. Très probablement, le taux de génération d'OH[•] par ce procédé est insuffisant pour l'oxydation des molécules d'EDTA.

On peut noter que lorsqu'on introduit l'anode en Fer dans la solution riche en H₂O₂ avec l'irradiation de lumière visible (procédé lumière visible/ H₂O₂/Fe), l'élimination de l'EDTA atteint un taux de 20,05%. Ceci est dû à la dissolution chimique de l'anode de fer qui produit des ions Fe²⁺ ce provoque la génération d'OH[•]. Le procédé photo Fenton est connu pour être employé pour la dégradation des polluants organiques.

On peut remarquer, que lorsqu'on introduit Fe²⁺ dans la solution riche en H₂O₂ via la dissolution de l'anode de fer (procédé EC/H₂O₂), on obtient une efficacité de dégradation de l'EDTA de 42,47%. Ces essais ont été réalisés dans l'obscurité, ainsi, la dégradation de l'EDTA est obtenue grâce à la présence d'ions Fe²⁺, qui ont augmenté le taux de génération de OH[•]. Le catalyseur de Fenton, H₂O₂/Fe²⁺, est connu pour être employé pour la dégradation des polluants organiques.

On peut constater que les meilleurs résultats sont obtenus avec le procédé photo-électro-Fenton (EC/ Lumière visible/H₂O₂) avec un taux de 91,93%. Une dégradation importante de l'EDTA a été réalisée par ce procédé. Ceci peut être expliqué par l'effet combiné de la présence des réactifs Fenton Fe²⁺/H₂O₂, la régénération du catalyseur Fe²⁺ au niveau de la cathode via le procédé électrochimique et de la lumière visible. Ces paramètres ont un effet de synergie qui augmente la génération de radicaux OH[•] responsables de la décomposition de l'EDTA.

IV.3.2 Effet de l'intensité de courant :

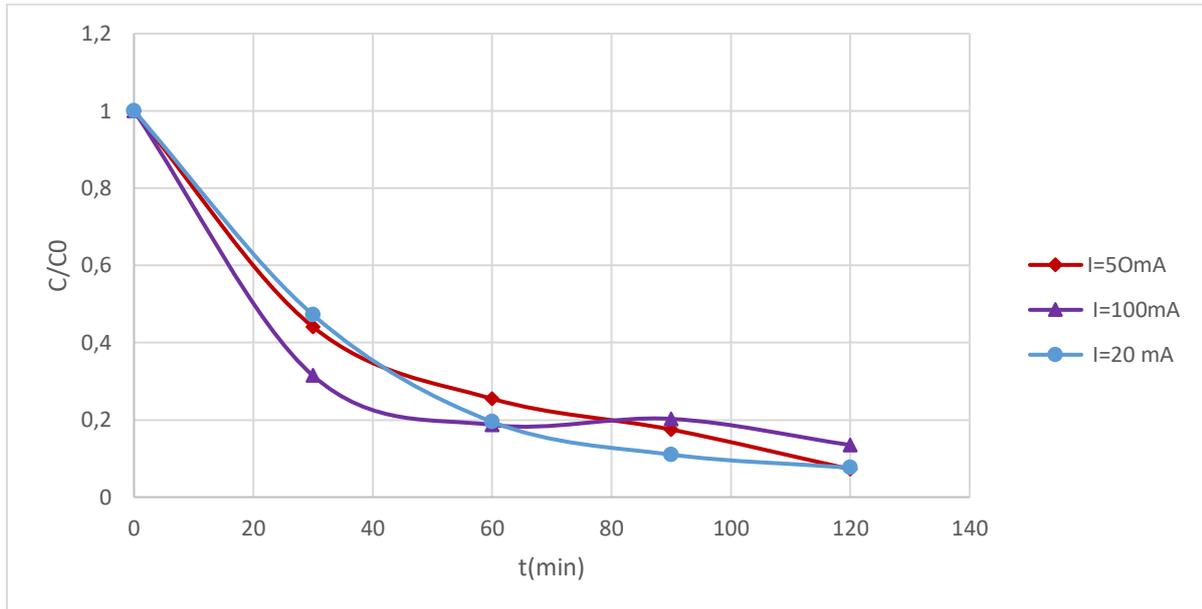


Figure IV- 2 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination de l'EDTA ; pH=2,25 ; EDTA=90mg / l ; [H₂O₂]=4,16ml/l ; [NaCl] =0,25g / l ; puissance lampe visible LED =18 W

La figure IV-2 montre l'effet de l'intensité du courant sur l'élimination de l'EDTA, les intensités appliquées sont 20, 50 et 100 mA. A partir de la figure IV-2, on remarque une décroissance de la concentration d'EDTA au cours du temps et pour toutes les intensités de courant appliqué. On peut observer que l'augmentation du courant de 20 à 50 mA a provoqué une augmentation de l'efficacité de dégradation de 91,93% à 92,75%, très probablement en raison de l'augmentation de la production électrolytique d'ions ferreux qui entraîne une plus grande quantité de radicaux hydroxyles. Cependant, une augmentation supplémentaire du courant à 100 mA conduit à une diminution de la dégradation de l'EDTA et l'élimination était de 86,50%. Ce comportement peut être expliqué par la réduction de l'absorption de la lumière visible par la solution due à l'apparition de particules en suspension à base de fer qui est causée par l'augmentation du pH.

Avec une intensité de 20 mA on peut dégrader le polluant organique étudié. Ceci nous laisse conclure que le procédé photo-électro-Fenton (visible) est à la fois efficace et économique vu le faible courant utilisé.

IV.3.3 Effet de pH initial

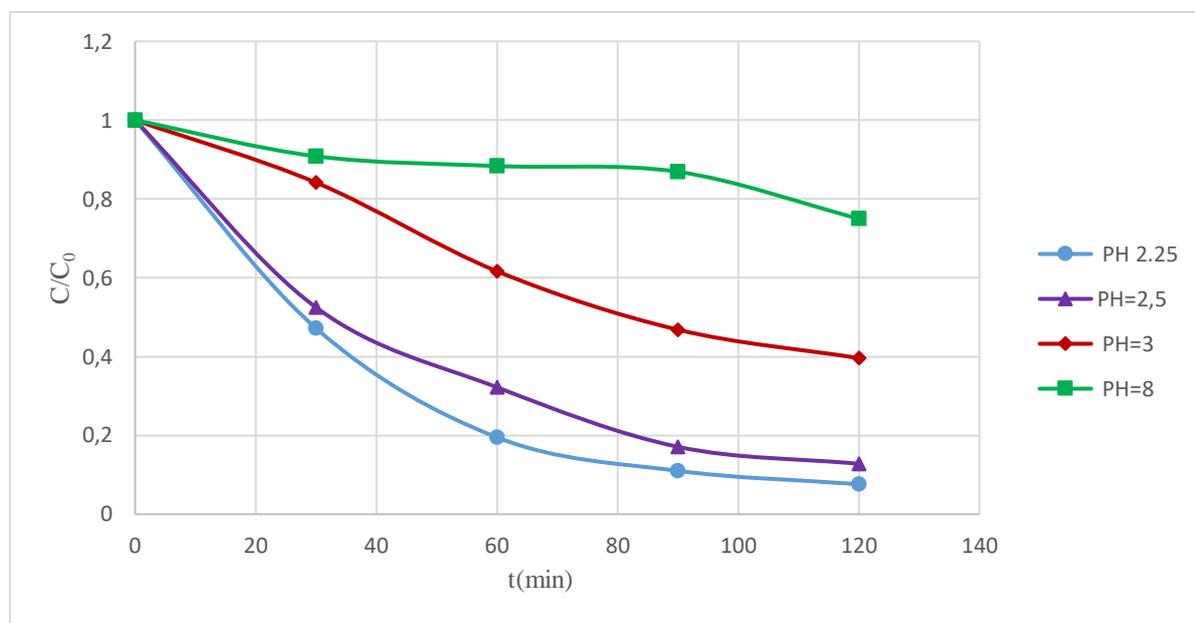


Figure IV- 3 : Effet du pH sur l'élimination de l'EDTA ; EDTA=90mg/l ; [H₂O₂]=4,16ml/l ; I=20mA ; [NaCl]=0,25g/l ; Puissance lampe visible LED= 18W

La figure IV-3 présente l'effet du pH sur l'élimination de l'EDTA. Plusieurs expériences ont été réalisées en variant le pH initial à différentes valeurs : 2,25 ; 2,5 ; 3 et 8.

On peut observer que les meilleurs rendements pour un pH de 2,25 ; 2,5 les rendements 91,93% ; 87,2% sont atteints respectivement. La valeur de pH 2,25. Ceci est principalement attribué à la disponibilité maximale du catalyseur homogène Fe²⁺ nécessaire au procédé photo électro Fenton, en milieu acide. En outre, à ces valeurs de pH, H₂O₂ est plus stable que dans d'autres niveaux de pH. De plus, le radical hydroxyle a un potentiel redox plus élevé en milieu acide par rapport aux autres valeurs de pH [6].

On peut également observer que l'augmentation de la valeur du pH initial à 3 conduit à une dégradation de l'EDTA d'environ 60,37%. Une augmentation supplémentaire du pH de la solution de départ à la valeur de 8 donne une élimination de l'EDTA de taux 24,97%. Les efficacités inférieures enregistrées à pH 8, sont attribuées à la dégradation du catalyseur Fe²⁺ due à la formation d'oxyhydroxyde Fe³⁺ et Fe²⁺. Ce phénomène altère considérablement le caractère homogène du procédé de Fenton, entraînant une détérioration de la production de

radicaux OH^\bullet . Évidemment, ce phénomène est accentué à un pH plus élevé. L'irradiation appliquée peut être absorbée par des précipités de composés à base de fer. Une autre raison de la faible dégradation de l'EDTA en milieu alcalin, une partie de H_2O_2 peut être donné HO_2^- . Cet anion est connu pour être un agent potentiel de piégeage du radical hydroxyle comme l'illustre la réaction suivante :



IV.3.4 Effet du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

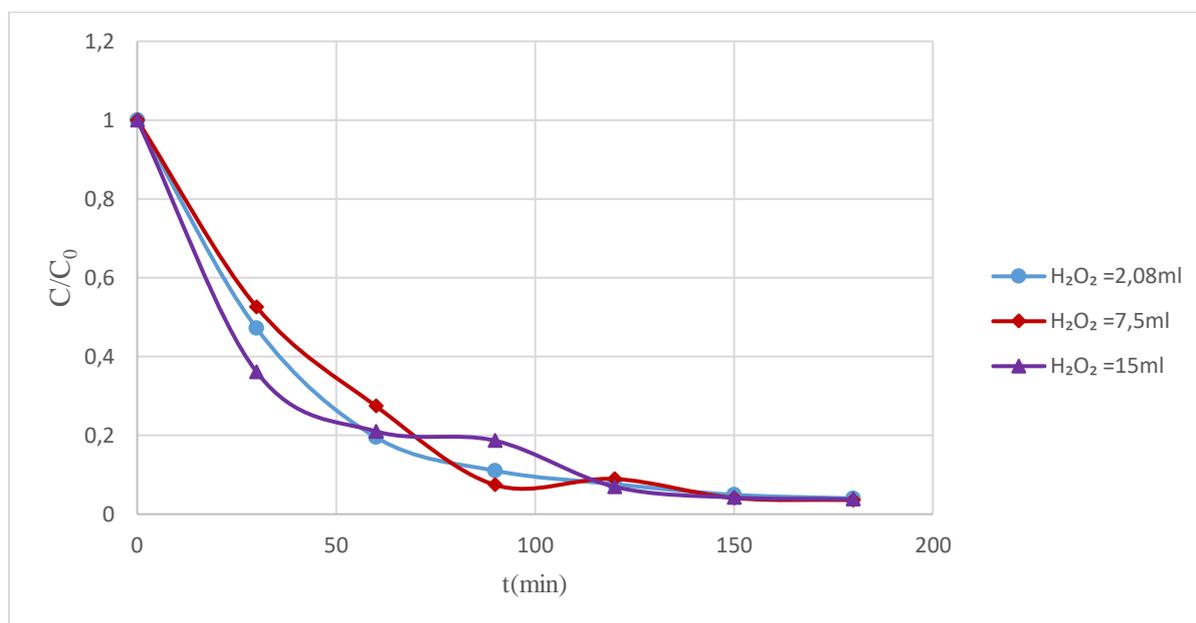


Figure IV- 4 : Effet de H_2O_2 sur l'élimination de l'EDTA ; pH=2,25 ; EDTA=90mg/l ; I=20mA ; [NaCl]=0,25g/l ; Puissance lampe visible LED =18W

La figure IV-4 présente l'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination de l'EDTA. Trois volumes différents de H_2O_2 ont été choisis : 2,08 ; 7,5 ; et 15 ml. Les taux d'élimination 95,75% ; 96,63% et 96,27% sont atteints respectivement. On peut conclure que pour les valeurs de volumes de H_2O_2 choisies, les taux d'élimination importants sont atteints quel que soit la quantité de l'agent d'oxydation.

IV.3.5 Effet de la concentration initiale de l'EDTA

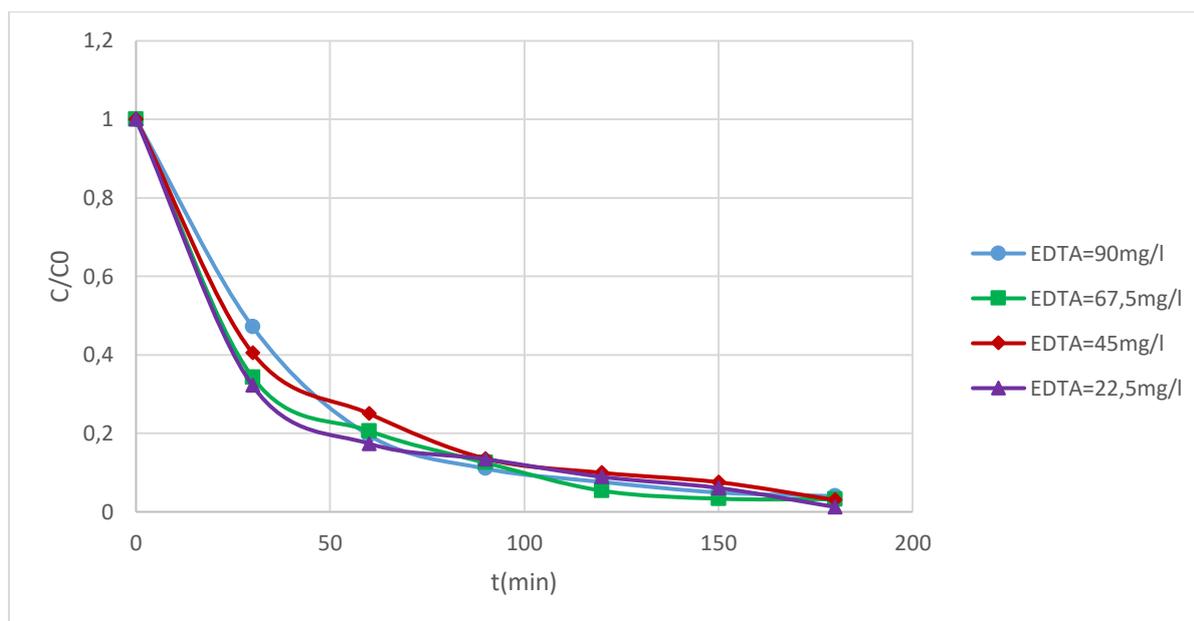


Figure IV- 5 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de l'EDTA ; pH=2,25 ; [H₂O₂]=4,16ml/l ; I=20mA ; [NaCl] =0,25g /l ; puissance lampe visible LED =18 W

La figure IV-5 présente l'effet de la concentration initiale sur l'élimination de l'EDTA, les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration de l'EDTA dans le domaine étudié a peu d'influence sur l'efficacité importante du procédé étudié.

IV.4 Elimination de l'EDTA par le procédé photo-électro-Fenton solaire

IV.4.1 Comparaison entre le procédé photo-électro-Fenton visible et photo-électro - Fenton solaire

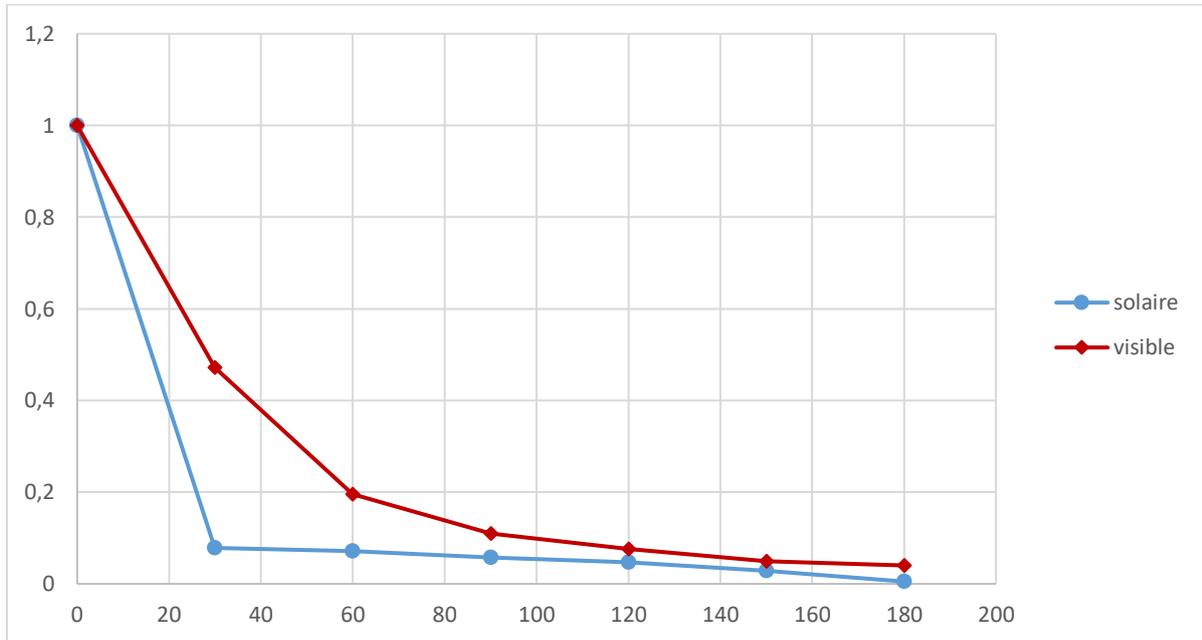


Figure IV- 6 : Comparaison entre le photo-électro-fenton et électro Fenton solaire sur l'élimination de l'EDTA ; pH=2,25 ; EDTA=90mg /l ; [H₂O₂]=4,16ml/l ; [NaCl]=0,25g /l ; I=20mA ; puissance lampe visible LED=18W

Figure IV-6 présente la comparaison entre le photo-électro-Fenton et le procédé électro Fenton solaire sur l'élimination de l'EDTA, Il a été constaté que le procédé électro Fenton solaire plus efficace que procédé photo électro fenton (visible) avec des taux d'élimination 99,49% et 95,75% sont atteints respectivement. Cette supériorité du solaire sur le visible, est due à la composition de spectre solaire qui contient 37% des irradiances visible et 13% UV. Donc, il contient une bonne partie des radiations UV qui ont un caractère plus oxydant que le visible seul.

Par ailleurs, une comparaison de la consommation en énergie électrique pour les deux procédés a été établie. La consommation d'énergie de procédé photo électro Fenton englobe l'énergie de l'électrolyse et l'énergie de la lampe LED de 18W (l'énergie de l'agitation on n'a pas pris en considération).

Le procédé photo électro Fenton solaire s'avère être de loin plus économique que le procédé électro Fenton avec lampe visible. Les consommations d'énergies calculées sont 0,1452KWh/m³ et 108,14KWh/m³ respectivement.

IV.4.2 L'effet du l'électrolyte

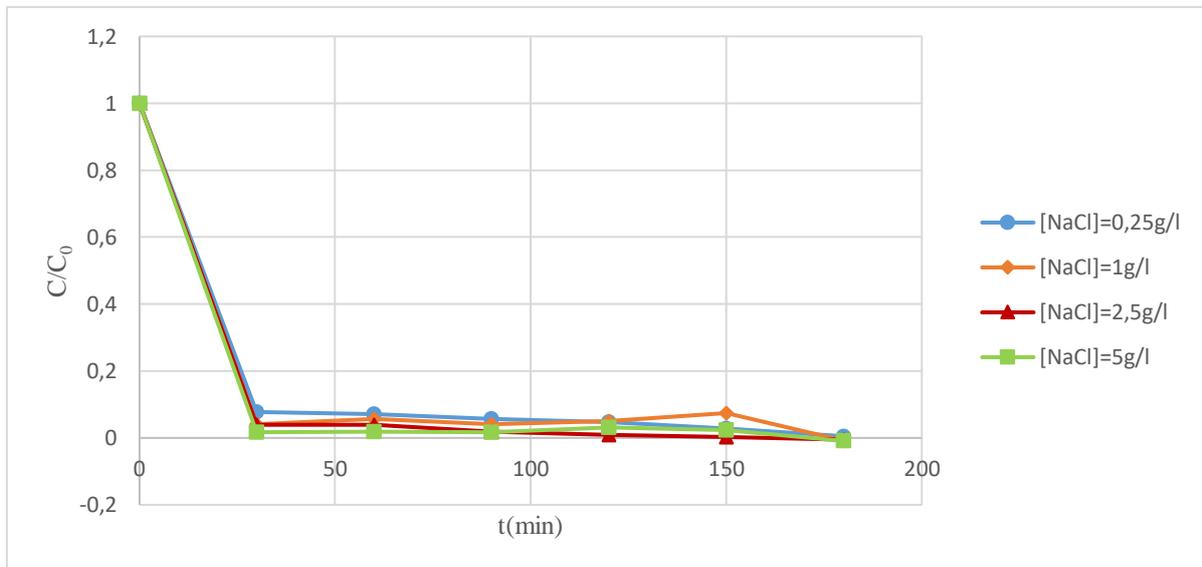


Figure IV- 7 : Effet de la concentration du l'électrolyte sur l'élimination de l'EDTA ;
[EDTA]=90mg /l ; [H₂O₂]=4,16ml/l ; I=20mA ; pH=2,25

La figure IV-7 montre l'effet de la concentration du l'électrolyte sur l'élimination de l'EDTA.

Les quatre concentrations différentes de NaCl ont été choisies : 0,25 ; 1 ; 2,5 ; et 5g/l. On remarque que l'augmentation de la concentration du chlorure de sodium favorise l'élimination d'EDTA et des rendements de la dégradation de l'EDTA de 100% peuvent être obtenus.

Généralement, les rejets réels de l'industrie photovoltaïque sont très chargés avec les sels, tels que NaCl. Ceci a un effet qui favorise la dégradation de la matière organique.

IV.4.3 L'énergie consommée

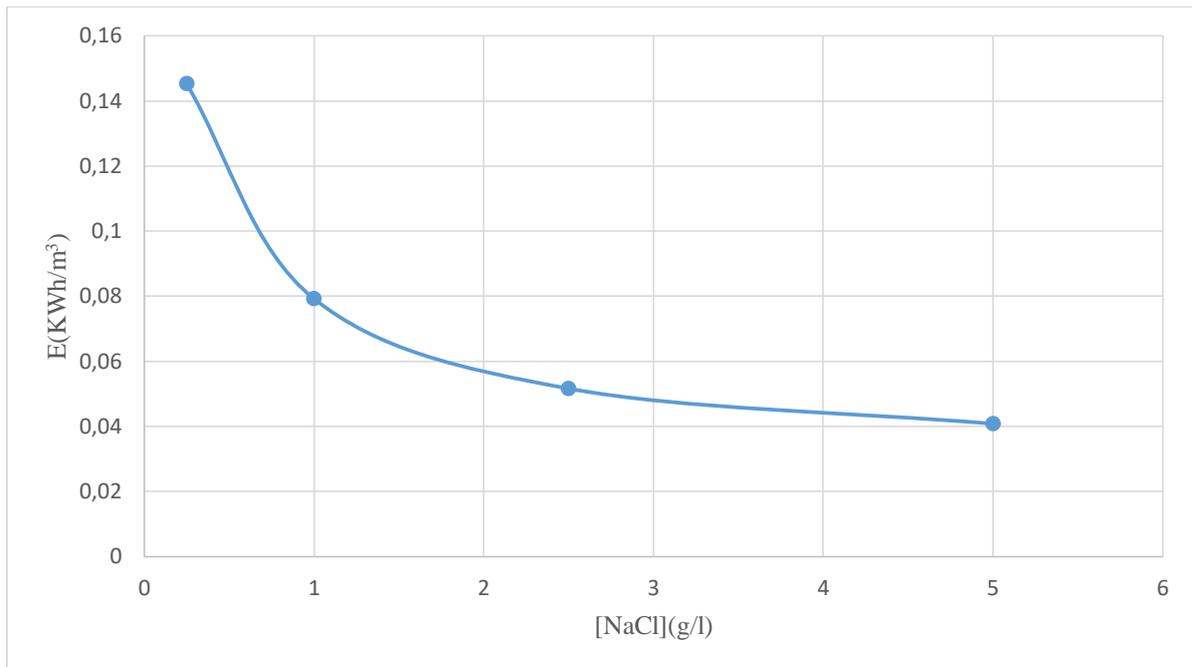


Figure IV- 8: L'effet de l'énergie consommée de NaCl sur les conditions suivant
[EDTA]=90mg /l ; [H₂O₂]=4,16ml/l ; I=20mA ; pH=2,25

Figure IV-8 montre la variation de l'énergie consommée en fonction de la concentration de l'électrolyte. On remarque que l'augmentation de la concentration de NaCl diminue l'énergie consommée.

Les rejets réels de l'industrie photovoltaïque contiennent des quantités importantes de sels, Cela peut contribuer à réduire l'énergie consommée.

IV.5 L'élimination de l'EDTA et récupération de cuivre

IV.5.1 Effet de la présence des cations

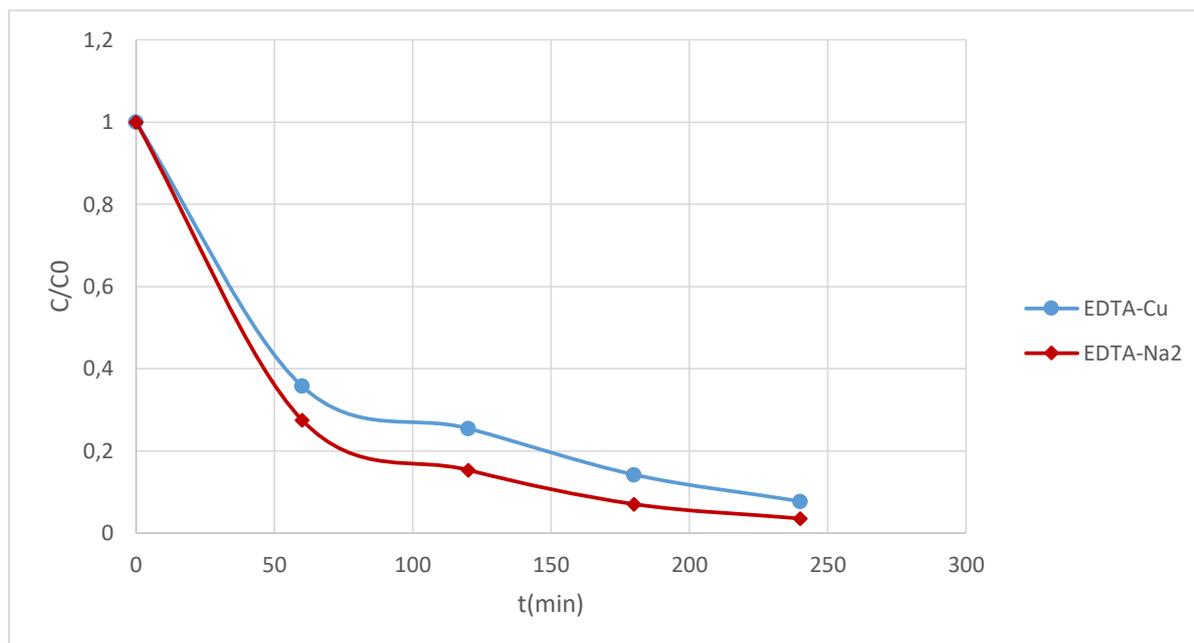


Figure IV- 9 : Effet de la présence de cuivre sur l'élimination de l'EDTA ;
[EDTA]=90mg /l ; [H₂O₂]=4,16ml/l ; [NaCl]=0,25g /l ; I=50mA ; pH=2,25 ; puissance lampe visible LED=18W

La Figure IV-9 correspond à l'effet de la présence de cuivre sur l'élimination de l'EDTA. Deux essais ont été fait, l'un en absence d'ions Cu²⁺ et l'autre en leurs présence.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation est meilleure pour l'EDTA-Na₂ avec un taux de 96,39%. Toutefois, une élimination un peu moins satisfaisante pour l'EDTA-Cu avec un rendement 92,19%. Il est clair que la complexation entrave la dégradation de l'EDTA. Ceci est probablement dû à la propriété de séquestration des métaux de l'EDTA qui conduit à des complexes plus stables. Les liens de coordination forts entre les groupes carboxyliques et le cation métallique peuvent retarder la décarboxylation qui est une étape clé de la dégradation de l'EDTA.

IV.5.2 L'élimination de l'EDTA et récupération de cuivre

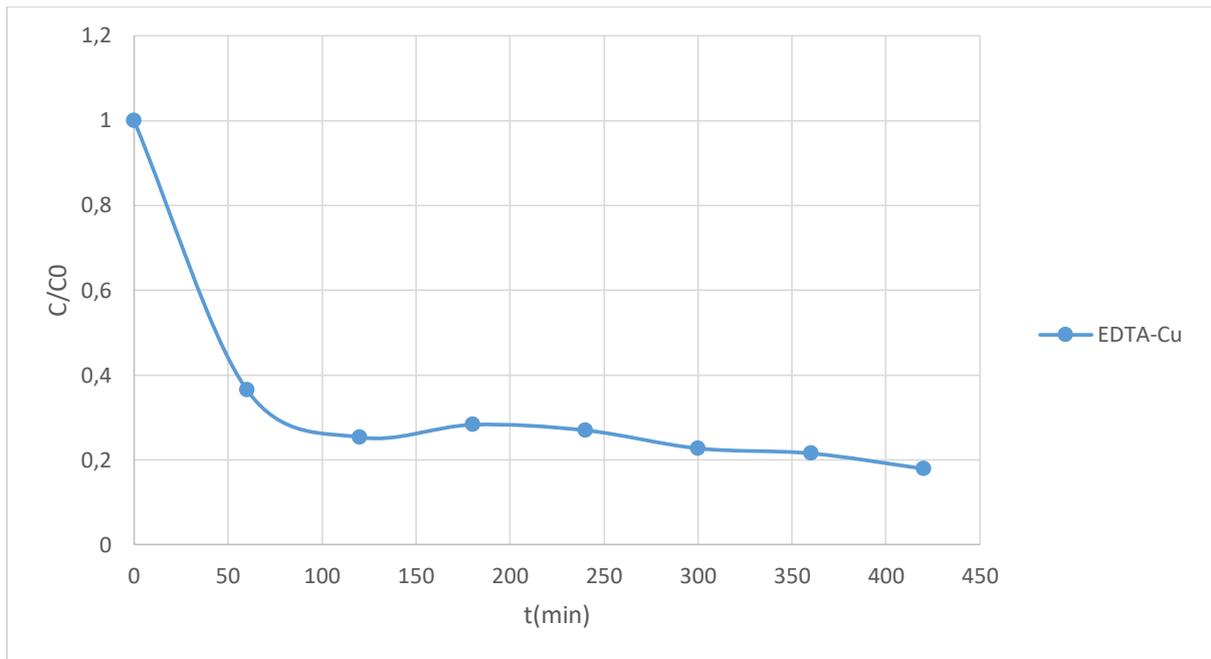


Figure IV- 10 : Effet de la présence de cuivre sur l'élimination de l'EDTA ;
[EDTA]=90mg /l ; [H₂O₂]=4,16ml/l ; [NaCl]=0,25g /l ; [Na₂SO₄]=1g/l ; I=50mA ; pH=2,25 ;
puissance lampe visible LED=18W ; cathode en cuivre

La figure IV-10 montre l'effet de l'élimination de l'EDTA en présence le cuivre dans cette essai après 7h on a éliminé 82,08% de l'EDTA et récupéré 20,24 % de cuivre.

Nous n'avons pas les moyens d'analyse le Cu²⁺ alors nous allons utiliser la méthode de gravimétrie, c'est-à-dire on calcule la déférence de la masse de la cathode avant et après l'expérience.

$$\Delta m = m_{Cu\text{ avant}} - m_{Cu\text{ apres}} = 6,7\text{ mg (Un dépôt au niveau de la cathode).}$$

Le dépôt a pour origine la réduction cathodique des ions Cu²⁺ en cuivre métallique.



IV.5.3 Comparaison des résultats obtenus avec d'autres travaux sur l'élimination de Cu-EDTA

Le tableau IV-1 montre une comparaison des résultats obtenus dans cette étude pour l'élimination du complexe Cu-EDTA avec ceux obtenus dans des travaux antérieurs avec différents procédés électrochimiques et/ou photolytiques.

Tableau IV- 1 : Comparaison des résultats obtenus avec d'autres travaux sur l'élimination de Cu-EDTA

Procédé	Auteur	Conditions	Résultats
Electro déposition	Chaudhary et al	pH=3.5 t = 8h	38,9% destruction de l'EDTA Récupération du Cuivre 80,5%.
Photo-électrolytique combiné utilisant une cathode de concentrateur de charbon actif	Jonidi Jafari, Ahmad	pH= 3,5 I=1A [EDTA]=500mgdm ⁻³ t = 9h	99,9% destruction de l'EDTA Récupération du Cuivre 98,8%.
la combinaison entre le procédé électro fenton et électro coagulation	Wei –Guan et al	pH =3 [H ₂ O ₂] =49.4 mM I=72.92 A/m ² [Cu-EDTA] = 1.0mM	98,2%
Photo-électro catalytique (PEC/S₂O₈²⁻)	Huabin Zeng et al	I=0,2mA/cm ² ; pH= 3	Récupération de cuivre supérieure 80%
Photo-électro Fenton	Notre travail	[EDTA]=90mg /l ; [H ₂ O ₂]=4,16ml/l ; I=50mA ; pH=2,25 ; t=7h	82,08% destruction de l'EDTA récupération du cuivre 20,24 %

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce mémoire était focalisé sur l'efficacité d'un procédé d'oxydation avancée au traitement des polluants organiques comme l'EDTA présent dans les effluents de l'industrie des semi-conducteurs. Cette efficacité peut être attribuée partiellement à la présence du H_2O_2 dans ces effluents.

Le procédé photo électro Fenton est une technique d'oxydation avancée (POA) très efficace qui permet la production de radicaux hydroxyles OH° . Ces radicaux ont un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les oxydants traditionnels. Ils sont capables de dégrader l'EDTA. Ces performances sont attribuées à l'effet combiné des ions ferreux produits au niveau de l'anode et les photos générées par une lampe visible et le solaire

Les résultats montrent que le procédé photo-électro Fenton solaire est une alternative efficace et économique par rapport le procédé photo électro Fenton pour la dégradation de l'EDTA à des taux d'élimination 99,49% et 95,75% sont atteints respectivement.

L'effet des différents paramètres les plus influents (pH, concentration initiale, concentration en H_2O_2 , la présence des cations et l'intensité de courant)

Les conclusions suivantes sont réparties sur le procédé photo électro Fenton :

- Les différentes intensités de courant de 20 mA à 100 mA ont donné des résultats proches avec un taux d'élimination compris entre [85% -92%]
- Le pH très acide 2,25 favorise la dégradation de l'EDTA avec un taux d'élimination 91,93 %.
- En présence d'un cation métallique de cuivre le taux d'élimination diminue.
- L'augmentation de H_2O_2 favorise l'augmentation de la dégradation de EDTA avec un taux d'élimination de 96,42%.

Pour le procédé photo-électro- Fenton solaire, dans des conditions optimales (pH=2,25 ; I=50mA ; $[EDTA]_0=90\text{mg/l}$; $H_2O_2=4,16\text{ml/l}$), on a trouvé des résultats très satisfaisants avec un rendement d'élimination égale 99,49%.

L'augmentation de concentration de NaCl favorise l'augmentation de la dégradation d'EDTA avec un rendement d'élimination égale 100% et une faible énergie consommée de 0,0408 KWh/m³.

Dans les conditions optimales, le procédé photo électro fenton solaire plus économique que le procédé électro Fenton au visible avec des énergies consommées de 0,1452KWh/m³ et 108,14KWh/m³ respectivement.

Des futures recherches pourront être consacrées au développement et à l'optimisation de procédé photo-électro Fenton :

- L'utilisation de procédé photo- électro -Fenton solaire dans des effluents industriels qui sont riches en peroxyde d'hydrogène et des sels pour l'élimination des autres polluants organiques.
- Optimisation des paramètres du procédé photo-électro-Fenton solaire pour maximiser la dégradation.
- Améliore le rendement de la récupération de cuivre et l'élimination de l'EDTA
- Etudier d'autres polluants organiques et d'autres métaux lourds

Référence Bibliographique

- [1] KERZABI Yasmine,, «Dégradation du Triéthylènetétramine par Photolyse et Photocatalyse en Solution Aqueus,» master, universite aboubekr belkaid, telemcen, 2015.
- [2] <https://ecoinfo.cnrs.fr/2010/10/20/le-silicium-les-impacts-environnementaux-lies-a-la-production/>.
- [3] Yatoui Soumia, Zabchi Narimene,, «Elimination de la pollution organique généré par le processus PV par un procédé photo-électro-Fenton,» master, USTHB, 2016.
- [4] Merouani Houda et Naif Fatma zohra , «Conception d'un procédé photo-électro-Fenton pour le traitement des effluents riches en H₂O₂,» master, USDB, blida , 2019.
- [5] MEROUANI Djilali Redha , «Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA),» doctorat, l'université des sciences et technologies de Lille et l'université Abdelhamid Ibn Badis , Mostaganem, 2011.
- [6] S aoudj et al, Dégradation of EDTA in H₂O₂ containing wastewater by photo-electrochemical peroxidation, 2018.
- [7] MEKLCHE Said, «Etude et Simulation des paramètres électriques d'une cellule solaire photovoltaïque à base de Silicium,,» master, universite mouloud mammeri, tizi-ouzou,, 2017.
- [8] Zouhair El Jouad, «Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques,» Thèse de doctorat, Université d'Angers,, Français, 2016.
- [9] Cécile Miquel et Bruno Gaidon , « systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental »,., juillet 2009..
- [10] Matthias de Sousa, «Contribution à la purification des déchets de silicium solaire oxydé à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique.,» Thèse de doctorat, Matériaux, Université de Limoges, 2014.
- [11] N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, S. Malard, F. Marc, S. Miraval, S. Robert et O. Schneider, EDTA et sel tétrasodique, INRS Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES.
- [12] Fiche de données de sécurité "EDTA (Acide éthylène diamine tétraacétique) AGR", conforme au Règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) avec sa modification Règlement (UE) 2015/830, 2016.
- [13] commission Européenne, « RAR-RISK Assesment Report5tetrasodium EDTA , INRS,» 2004b.

- [14] J.M. BRIGNON,, EDTA ET SES SELS,, France: INERIS- Données technico-économiques sur les substances chimiques, 2011.
- [15] EAC-CEFIC, 2003 ; commission Européenne, 2004a ; INRS, 2009.
- [16] Sel disodique d'acide éthylène -diamino-tétra-acétique dihydraté, thermoficher scientifique "FICHES DE DONNEES DE SECURITE", 2020.
- [17] BERKACHE Isma et BENDJIAR Roumaïssa, «Réduction de l'EDTA issu des Rejets des Industries des Semi-conducteurs par Procédé Photocatalytique,,» master, USDB, blida , 2016/2017.
- [18] J.M. ten Cate (dir.), M.J. Larsen (dir.) et E.I.F. Pearce et O. Fejerskov, Dental Caries, The Disease and its Clinical Management, Blackwell Munksgaard, 2008.
- [19] IBOUKHOULEF Hamida Ep BEKDA, «Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu),» thèse de doctorat université mouloud mammeri, Tizi-ouzou, 2014.
- [20] François ZAVISKA, «Modélisation du traitementde micropolluants organiques par oxydation électronique,» Grade de philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau, Université du Québec, canada.
- [21] Marion LANDRY CARTER, «le traitement d'eaux de détoxification de bios traité par procédés d'oxydation simple et avancée,» Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke Québec, Canada, 2017.
- [22] 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 résiduaire,» Docteur de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon , Français, 2004.
- [23] Zakaria Redouane salah, «élimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène.,» magister en chimie analytique et physique, université Mentouri, Constantine,, 2010.
- [24] GUERGOUR Saida, «Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton.,» Mémoire magister, UFAS, Algérie, 2014.
- [25] CHENINI Halima, «Etude de la Dégradation par voie photochimiquede polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène.,» Thèse doctorat, université Mentouri, Constantine.
- [26] Filipa Aleksandrova Velichkova, «Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques,» doctorat de l'université de toulouse , 2014.

- [27] Edison GilPavas Izabela Dobrosz-Gómez, Miguel Ángel Gómez-García, , Optimization of solar-driven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater, 2018.
- [28] G.Ghiselli et al, Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation, 2004.
- [29] Mika E.T.Sillanpaa, Tonni Augustiono Kurniawan et Wai-hung Lo , degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation, 2011.
- [30] abdul J Chaudhary, Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species – copper and ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA), 2000.
- [31] Wei Guan, Baofeng Zhang, Shichao Tian, Xu Zhao , «The synergism between electro-Fenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA,» 2017.
- [32] Jonidi Jafari ahmed, Simultaneous Photo - Oxidative Degradation of EDTA and Extro-Oxidative Recovery of Copper from Industrial Effluents, vol. 23, IRAN, 2004, p. 8.
- [33] Huabin Zeng et al, «Enhanced Photoelectrocatalytic Decomplexation of Cu-EDTA and Cu Recovery by Persulfate Activated by UV and Cathodic Reduction,» 2016.