

WATA Technology studies

JÉRÉMY SALVI*, Ecole d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg, Insitut de Chimie

PIERRE-GILLES DUVERNAY†, Fondation Antenna Technologies

Abstract

Ce projet a pour but l'analyse et la récolte des informations nécessaire à une utilisation optimale de la technologie WATA de la fondation Antenna Technologies. Dans un premier temps, une étude de la sécurité de production du chlore actif dans des locaux basés à Tinkisso (Guinée) est réalisée afin d'établir une liste de recommandation pour améliorer la sécurité du site et des employés. Une étude sur la production de chlore actif par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium à l'aide des électrolyseurs de la gamme WATA est également réalisée pour déterminer les conditions optimales de réaction afin de réduire la quantité de produits secondaires indésirables (chlorates). Une étude de la stabilité et de la méthode de mesure du réactif WataTest est également réalisée afin de définir les conditions d'utilisation et de stockage du réactif garantissant une mesure correct du chlore actif dans le concentré produit à l'aide de l'électrolyseur WATA standard.

I. INTRODUCTION

L'accès à de l'eau potable dans les pays en voie de développement est un besoin vital. Selon l'OMS, le manque d'eau de boisson correctement traitée est un des facteurs principaux contribuant à près de 1.8 millions de décès par année. Antenna Technologies propose une solution à l'élimination des agents pathogènes présents dans l'eau par un traitement au chlore actif. Le projet ANTENNA WATER permet la production locale d'hypochlorite de sodium (composant du chlore actif) par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium. Cette solution est utilisée lorsque la quantité d'eau à disposition n'est pas le problème majeur mais que sa qualité ne permet pas son utilisation comme eau de boisson. L'hypochlorite de sodium produit avec le kit WATA est également utilisé pour la désinfection de locaux (domaine sanitaire et médical).

Dans le cadre du programme WATA-SOL, une production locale de chlore actif à plus large échelle, permettant la création d'une économie locale, a été mise en place dans des locaux en Guinée (Tinkisso) où 17 électrolyseurs *Maxi-WATA* sont utilisés pour produire 1'700 litres de chlore actif concentré par jour permettant ainsi de traiter près de 6'800 m³ d'eau potable. Les locaux utilisés pour cette production n'étant pas initialement prévu pour un usage industriel, il est nécessaire de mettre en place certaines mesures afin de garantir la sécurité des travailleurs et des locaux. L'électrolyse du chlorure de sodium en solution produit des gaz explosifs (hydrogène, H₂) et corrosifs (chlore, Cl₂).

Lors de la production du concentré de chlore actif, des produits secondaires indésirables et nocifs (chlorates, ClO₃⁻) peuvent se former. L'OMS a émis des recommandations sur les concentrations acceptables de ces composés dans l'eau de boisson qu'il s'agit de

*MSc HES in Life Sciences

†Conseiller technique, Fondation Antenna Technologies, Genève

respecter. La concentration en chlorates (ClO_3^-) dans l'eau de boisson ne doit pas excéder 0.7 ppm.

Pour garantir une qualité constante du concentré de chlore actif, il est nécessaire de mettre un place un système de contrôle qualité pour quantifier la quantité de chlore actif dans le concentré. En laboratoire, le chlore actif est quantifié par titrage iodométrique avec une solution de thiosulfate de sodium. Le kit WATA de *Antenna Technologies* comprend un réactif (*WataTest*) permettant un dosage rapide et simple du chlore actif dont le principe est similaire au titrage iodométrique. Afin d'établir la validité de ce réactif, des tests de stabilité au vieillissement doivent être réalisés ainsi qu'une étude sur la reproductibilité et la répétabilité de la méthode. En parallèle, une alternative aux produits commerciaux utilisés pour la préparation de ce réactif est développée en utilisant des éléments plus accessibles (amidon dans la pomme de terre, acide citrique dans le citron).

Chlore actif

Le chlore actif est défini comme étant toutes les formes oxydantes du chlore Cl_2 disponibles pour la désinfection et les réaction d'oxydation [1]. Le traitement de l'eau par le chlore permet de supprimer une grande majorité (99 %) des maladies d'origine hydrique (choléra, malaria, thyphoïde, ...) [2]. Le chlore actif désintègre les lipides composants la paroi cellulaire des bactéries et réagit avec les enzymes et protéines intracellulaires.

II. SÉCURITÉ INDUSTRIELLE

La production d'hypochlorite de sodium (eau de Javel, NaClO) par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) génère un dégagement gazeux de chlore (Cl_2) et d'hydrogène (H_2). L'hydrogène est un gaz extrêmement inflammable et le chlore est hautement toxique. Les mélanges chlore/hydrogène et oxygène/hydrogène for-

ment des mélanges potentiellement explosifs. Il convient donc de mettre un place un système de sécurité pour protéger les personnes, les locaux et l'environnement.

Hydrogène

L'hydrogène est un gaz extrêmement léger (0.09 g/L) comparé à l'air (~1.18 g/L). De plus, sa petite taille lui permet une très bonne diffusion à travers la matière ce qui réduit le risque d'accumulation. Dans l'air, il forme un mélange détonnant (explosion) dans un rapport compris entre 13 et 65 % (H_2 /air) avec une énergie minimale d'inflammation (MIE) de 0.02 mJ (étincelle).

Limite inférieure d'explosivité (LIE) [3]:

4% (voire 3% en présence de chlore)

Limite supérieure d'explosivité (LSE) :

75%

Chlore

Le chlore n'est pas un gaz considéré comme explosif mais il est extrêmement toxique et dangereux pour l'environnement. Cet un gaz plus lourd que l'air et il peut s'accumuler dans des endroits mal ventilés au niveau du sol. En présence d'eau (ou d'humidité) il forme des acides hautement corrosifs. En cas d'inhalation, il peut causer un œdème pulmonaires et une inflammation des voies respiratoires. En contact avec la peau, il peut également causer une forte irritation voire de graves brûlures à haute concentration. Mélangé à l'hydrogène, il peut abaisser la limite d'explosivité jusqu'à 3%.

Valeur moyenne d'exposition (VME) [4] :

0.5 ppm (à raison de 8h par jour)

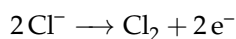
Valeur limite d'exposition (VLE) :

0.5 ppm (en 15 minutes)

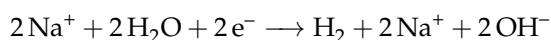
II.1 Production du chlore actif

Afin de garantir une sécurité optimale, les calculs suivants sont établis selon le principe du "worst-case" (pire scénario). Lors de l'électrolyse du chlorure de sodium (NaCl), les gaz suivants sont formés: H₂, hydrogène ; Cl₂, chlore ; O₂, oxygène (électrolyse de l'eau).

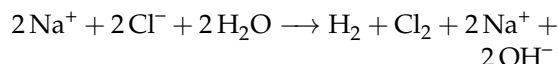
Réaction à l'anode:



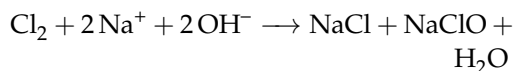
Réaction à la cathode:



Réaction d'électrolyse:



Production d'hypochlorite de sodium:



Génération de chlore gazeux

Potentiellement, la réaction ne devrait pas générer de dégagement de chlore. Cependant, il est raisonnable d'estimer qu'une partie du chlore gazeux s'échappe du milieu réactionnel (en estimant que la quantité de chlore actif est de 6 g/L, le volume de chlore libéré dans l'atmosphère est de 10L/*Maxi-WATA*/cycle). Le chlore gazeux, en présence d'eau produit de l'acide chlorhydrique qui est hautement corrosif. En cas d'accumulation et en considérant que tous les chlorures sont oxydés sous la forme de chlore, la teneur dans les locaux de productions peut s'élever à 1.5% (pour 8h de production) selon les normes de la *SUVA*, la VME est de 0.5 ppm.

Génération d'hydrogène gazeux

Pour un production à partir d'un litre de solution de chlorure de sodium à 25 g/L, on produit une quantité d'hydrogène équivalent à 4.8 litres de gaz. Un cycle de production (4h) pour 1 *Maxi-WATA* (1.25 kg NaCl / 50

L solution) produit 48 litres d'hydrogène. En production maximale, 17 *Maxi-WATA* pendant 8h (2 cycles), 1'629 litres d'hydrogène sont dégagés.

En cas d'accumulation de l'hydrogène dans le locaux de production (~ 100 m³), on peut atteindre une concentration de 1.5%. Cette valeur étant inférieure à la limite d'explosivité (3-75%) le risque d'accident due à la présence d'hydrogène est relativement faible. En revanche, il est possible que durant la production, l'atmosphère proche des cuves atteigne une teneur plus élevée pouvant générer une atmosphère potentiellement explosive.

II.2 Mesures de sécurité

Afin réduire au maximum les risques liés à la génération de gaz explosif et corrosif, les mesures suivantes doivent être respectées:

- Suppression des sources d'ignitions (interdiction de fumer, flamme nue). Les batteries doivent être correctement mises à la terre pour éviter les étincelles et placées dans une structure isolée de la zone de production.
- Ventillation des locaux au niveau du sol pour limiter l'accumulation de chlore.
- Les locaux doivent être correctement nettoyés et séchés pour éviter la formation d'acide avec l'eau et le chlore.
- Le port des équipements de protection individuelle (lunettes de sécurité, blouse et gants de protection) est obligatoire lors de manipulation de produits corrosifs (NaOH, Cl₂).
- Mesure continue de la concentration de chlore dans les locaux. En cas de dépassement des limites, couper l'alimentation des cuves d'électrolyse, évacuer et enclancher la ventilation au maximum. Seul les personnes portant un masque de protection adapté peuvent alors entrer dans les locaux jusqu'à évacuation totale du chlore.

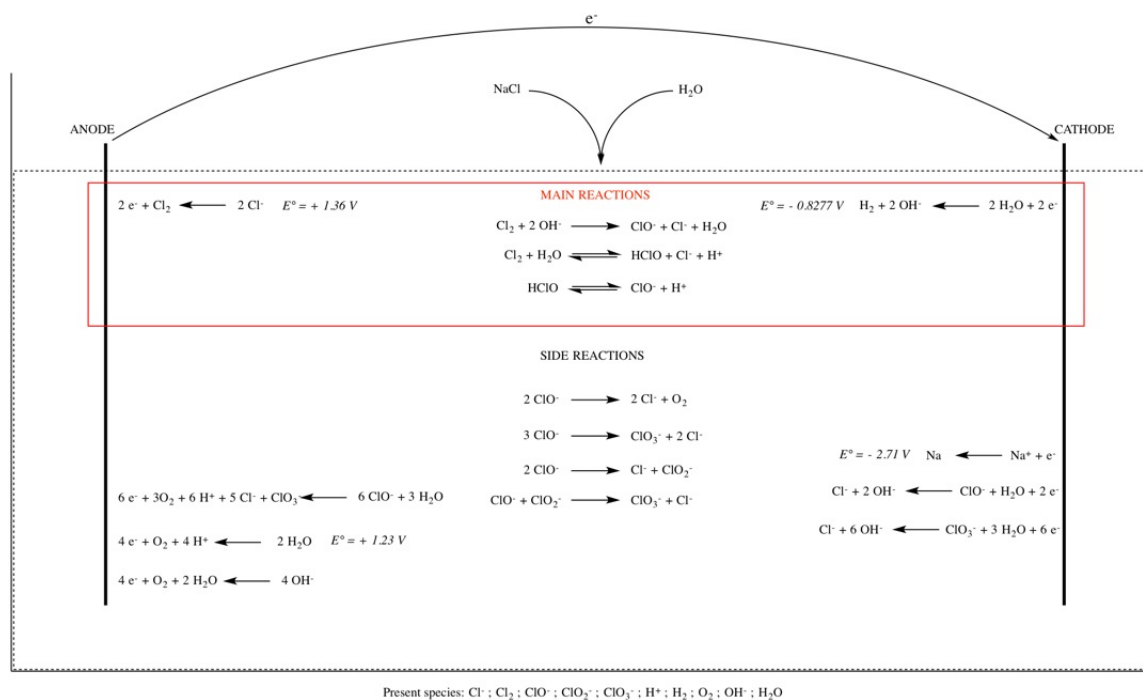


Figure 1: Réactions principales lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium [5]

- S'assurer que l'alimentation électrique soit interrompue avant toutes manipulations sur les cuves d'électrolyse.
- Bien que le risque d'accumulation d'hydrogène soit faible, une aération sous plafond (ouverture au niveau du toit) devrait réduire encore la possibilité de poches d'hydrogène.

Pour une évaluation optimale de la réduction de risque, des mesures doivent être effectuées sur place. Un suivi régulier de l'atmosphère de travail et la tenue d'un journal des contrôles effectués sont nécessaires pour garantir le respect des normes de sécurité.

III. PRODUCTION D'HYPOCHLORITE ET PRODUITS SECONDAIRES

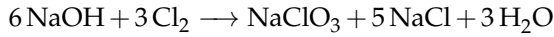
La production de chlore actif par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium génère

plusieurs produits secondaires plus ou moins indésirables **figure 1**. La présence de chlorates, formés lors de l'électrolyse ou pendant la dégradation de l'hypochlorite, est un des éléments nocifs causant des dommages aux hématies (dose létale estimée à 230 mg/kg pour un adulte). Selon les recommandations de l'OMS [7], sa concentration dans l'eau de boisson ne doit pas excéder 0.7 mg/l. La présence de chlorites est également à limiter avec une concentration maximale dans l'eau de boisson ne dépassant pas 0.7 mg/l (recommandations prévisionnelles).

L'analyse de ces sous-produits est réalisée par chromatographie ionique. La concentration en chlorates dans le concentré de chlore actif est déterminée à l'aide d'une droite d'étalonnage. La quantité de chlorates présents dans l'eau de boisson après traitement avec le concentré de chlore actif est extrapolée selon le facteur de dilution (4'000x selon les recommandations de *Antenna Technologies* [6]).

Chlorates

Outre la quantification des chlorates par chromatographie ionique, l'impact des facteurs influençant leur formation pendant l'électrolyse sont également étudiés. Le temps d'électrolyse, le courant traversant dans le mélange réactionnel (quantité d'électrons délivrée), la température de réaction et la concentration en hypochlorite sont les principaux facteurs pouvant influencer la formation des chlorates. Selon une étude récente [8], la température de stockage de la solution d'hypochlorite de sodium ne devrait pas excéder 30°C.



L'exposition à la lumière et la présence d'impuretés (cuivre, nickel, fer et cobalt) accélèrent la dégradation de l'hypochlorite. Pour limiter l'influence de la lumière, la solution d'hypochlorite doit être stabilisée avec un excès de NaOH à un pH compris entre 11.5 et 12.5. Si la valeur du pH excède 13 (4 g/l de NaOH) la vitesse de décomposition de l'hypochlorite augmente.

III.1 Partie expérimentale

Afin de déterminer les facteurs influençant la formation des chlorates durant l'électrolyse, un réacteur avec double manteau est équipé de sondes de température en tête de l'électrolyseur (*WATA standard*) et au fond du réacteur (répartition de la température, homogénéité thermique). L'électrolyse de la solution de chlorure de sodium à 25 g/l est réalisée à trois températures différentes (15°C, libre, 60°C) et des échantillons sont prélevés à intervalle régulier. La tension appliquée et le courant traversant le mélange réactionnel sont également mesurés. 4 expériences sont réalisées selon un plan d'expérience **Table 1** pour étudier l'influence de la température de réaction et le pH du milieu réactionnel. Lors de l'application industrielle de la production de chlore actif (*maxi-WATA*), le concentré de chlore est stabilisé en fin de réaction par un ajout d'hydroxide de sodium (NaOH) à 5 mol/L

afin d'obtenir un pH d'environ 12 (mesuré à l'aide d'un pH-mètre). Selon le document délivré par *Antenna Technologies* ("*Operating method for using caustic soda to stabilise a 50 L solution of sodium hypochlorite*"), la solution doit être stabilisée en ajoutant 2 mL de solution d'hydroxide de sodium à 5 M (200 g/L) par litre de solution produite. Pour l'application avec le *WATA standard*, 4 mL sont ainsi ajoutés pour 2 L de solution à électrolyser. La concentration en chlore actif dans les échantillons est déterminée par titrage au thiosulfate de sodium et la teneur en chlorates est mesurée par chromatographie ionique.

Table 1: Plan d'expérience pour électrolyse

Exp ID	T_j [°C]	NaOH 5M	t_R [h]
01	free	-	2
02	15	-	4
03	60	-	4
04	60	4 mL	4

III.2 Résultats et discussion

La concentration en chlore actif théorique (2) est calculée à partir de la loi quantitative de Faraday (1) selon le courant moyen délivré durant l'électrolyse (entre deux prélèvements) et le volume réactionnel (correction avec prélèvement selon le volume d'échantillonnage (3)).

$$m(\text{C.A.})_{t_i} = 3 \cdot \frac{\bar{I} \cdot (t_i - t_{i-1})}{2 \cdot 96485} \cdot 35.4527 \quad (1)$$

$$c(\text{C.A.})_i = \frac{m_{t_{i-1}} - (c(\text{C.A.})_{i-1} \cdot V_{\text{sample}}) + m_{t_i}}{V_i} \quad (2)$$

with:

$$V_i = V_{i-1} - V_{\text{sample}} \quad (3)$$

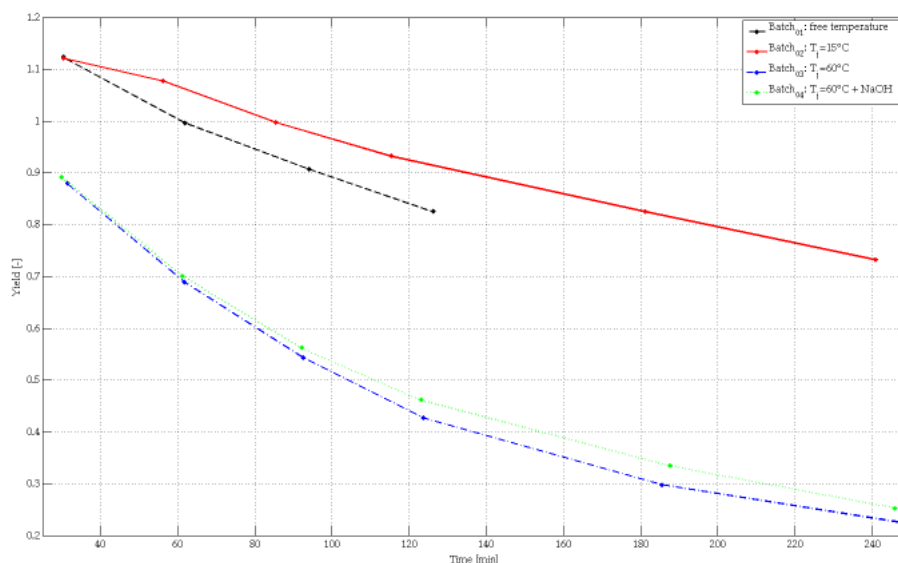


Figure 2: Rendement d'électrolyse au cours du temps pour différentes températures réactionnelles
 Solide line: Free temperature ; Dashed line: Fixed temperature 15°C ; Dotted line: Fixed temperature 60°C ;
 Dash-dot line: Fixed temperature 60°C + NaOH

En comparant les différents résultats obtenus pour différentes températures de réaction, on constate qu'une basse température favorise la formation de chlore actif et permet un meilleur rendement d'électrolyse **figure 4**. La concentration de chlore actif augmente plus lentement au cours du temps pour une haute température de réaction (60°C) et semble atteindre une valeur limite d'environ 3 g/l de chlore actif.

Bien que le courant passant à travers la solution soit plus élevé à haute température (diminution de la résistivité de la solution avec l'augmentation de la température), la concentration en chlore actif reste plus faible qu'à basse température. Le rendement théorique calculé à partir de la loi de Faraday (4) est beaucoup plus faible à haute température (60°C). Ce rendement diminue également au cours du temps et pourrait être expliqué par le fait que la concentration en chlore actif diminue à cause de l'oxydation de l'hypochlorite. Un des produit de l'oxydation de l'hypochlorite est le

chlorate dont la concentration augmente au cours de l'électrolyse ce qui semble indiquer une augmentation des réactions secondaires ou une dégradation de l'hypochlorite. Sur la **figure 3**, on observe un plateau pour la concentration en chlore actif (à environ 3 g/L) produit à 60°C ce qui semble indiquer qu'il n'est pas possible de produire plus d'hypochlorite à cette température. Selon la loi de Henry, la solubilité des gaz en solution dépend de la température qui diminue avec l'augmentation de cette dernière. A 60°C, le chlore gazeux formé durant l'électrolyse ne séjourne pas assez longtemps dans le milieu réactionnel pour réagir avec les espèces hydroxydes OH^- et s'échappe du réacteur sous forme gazeuse (une étude sur le dégagement gazeux est nécessaire pour confirmer cette hypothèse).

$$\eta = \frac{c(\text{C.A.})_{\text{mes}}}{c(\text{C.A.})_{\text{th}}} \quad (4)$$

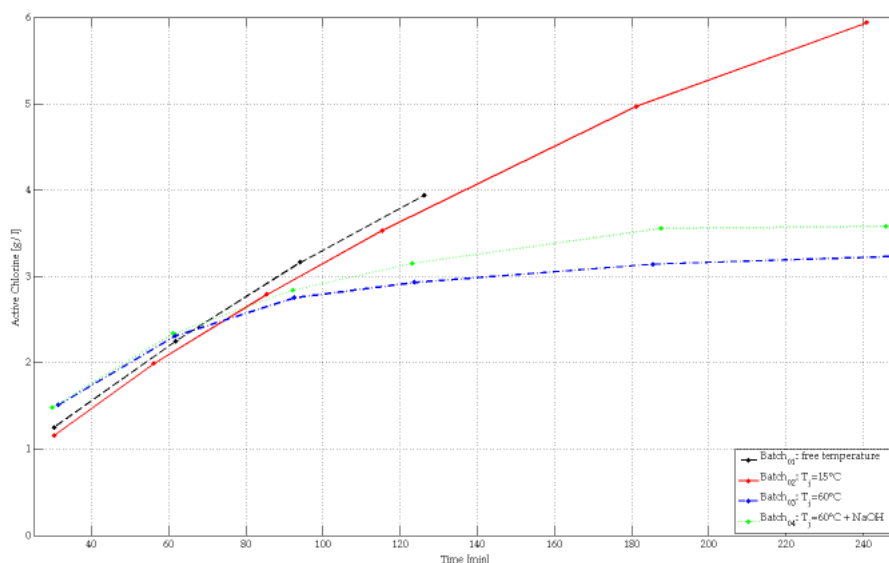


Figure 3: Evolution de la concentration en chlore actif durant l'électrolyse pour différentes températures réactionnelles. Solide line: Free temperature ; Dashed line: Fixed temperature 15°C ; Dotted line: Fixed temperature 60°C ; Dash-dot line: Fixed temperature 60°C + NaOH

Au cours de l'électrolyse, la formation des chlorates **figure 4** n'est pas influencée par la température du milieu réactionnel. Cette

dernière augmente cependant au cours du temps selon la concentration en chlore actif.

IV. WATATEST

Pour garantir un traitement optimal de l'eau de boisson, il est indispensable de respecter les recommandations fournies par *Antenna Technologies* concernant l'utilisation du concentré de chlore. En laboratoire, la concentration en chlore actif est déterminée par titrage iodométrique. Cette méthode ne peut, cependant, pas être appliquée dans le cadre d'une distribution à grande échelle pour des applications privées, car elle nécessite un équipement de laboratoire approprié. Dans le cadre du programme *Antenna Water*, un kit de mesure (*WataTest*) est livré avec l'électrolyseur, permettant une mesure simple et efficace du chlore actif avec une précision de ± 0.5 g/L. La présence d'un stabilisant (NaOH) dans le concentré de chlore perturbe également la mesure avec

le kit *WataTest*. Comme ce réactif peut être utilisé pour plusieurs mesures, il est nécessaire de définir les conditions de stockage et la période de validité de la solution. Des tests préliminaires sont effectués sur des réactifs préparés sur plusieurs années (de 2008 à 2013). Ces tests permettent de déterminer la période de validité de la solution selon la date de production sur une période de 5 ans.

IV.1 Partie expérimentale

Les tests sont réalisés avec une solution de référence d'hypochlorite de sodium dont la concentration exacte en chlore actif est déterminée par titrage iodométrique et d'environ 6 g/L. Des aliquots de 2mL de la solution d'hypochlorite sont prélevés au moyen d'une micropipette et introduits dans des tubes

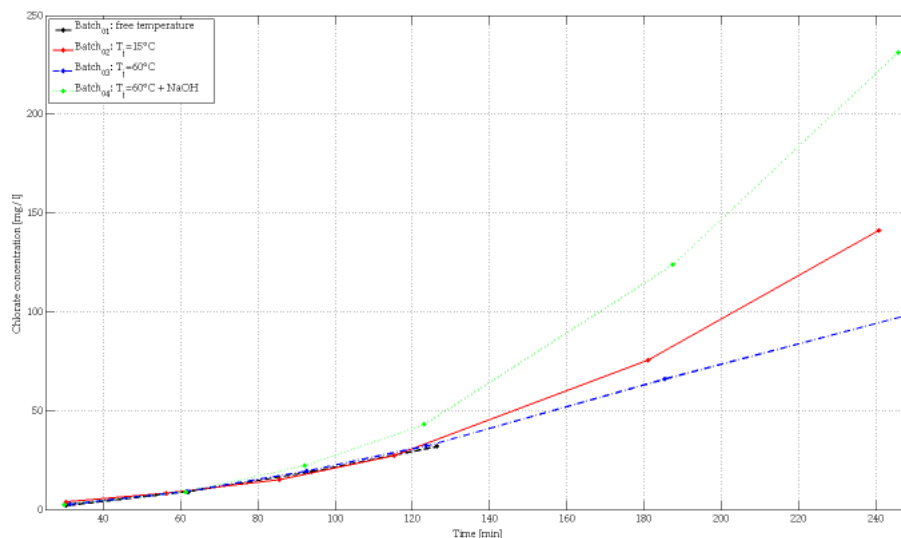


Figure 4: Evolution de la concentration en chlorates durant l'électrolyse pour différentes températures réactionnelles
 Solide line: Free temperature ; Dashed line: Fixed temperature 15°C ; Dotted line: Fixed temperature 60°C ;
 Dash-dot line: Fixed temperature 60°C + NaOH

échantillons. Les réactifs *WataTest* sont dosés à l'aide d'une seringue plastique de 1mL fournie avec le kit *WATA*. Le nombre de goutte de réactif à ajouter au prélèvement est relevé jusqu'à une coloration persistante (bleu foncé - brun) de la solution. La concentration en g/L de chlore actif est calculée en divisant le nombre de goutte nécessaire pour avoir une coloration persistante de la solution par un facteur 2 (5). Les mesures sont effectuées sur 5 réplicas afin de déterminer l'incertitude de mesure et pour écarter, si nécessaire, les résultats aberrants.

$$c(\text{C.A.})_{\text{WATA}} = \frac{n_{\text{goutte}}}{V_{\text{sample}}} \quad (5)$$

Les résultats obtenus durant ce premier test ne permettent pas d'évaluer efficacement la stabilité des réactifs au cours du temps car il n'est pas possible de déterminer la valeur initiale obtenue directement après préparation ni de retracer les conditions de production des différents lots. Les conditions de stockage de

IV.2 Résultats et discussion

Stabilité

Les résultats varient suivant l'utilisation de la seringue pour doser les gouttes. En positionnant la seringue en position parfaitement verticale, les résultats obtenus sont plus reproductibles et plus juste par rapport à la valeur cible. Si la seringue est utilisée en position horizontale et légèrement inclinée, le volume des gouttes est plus variable et plus faible, conduisant à une surévaluation de la concentration en chlore actif dans l'échantillon.

ces solutions n'étant également pas définies, il n'est pas possible d'identifier les facteurs influençant la durée de vie des réactifs.

Pour une meilleure étude de la stabilité du réactif *WataTest*, il faudrait la réaliser sur plusieurs solutions préparées selon un protocole défini et stockées dans différentes condi-

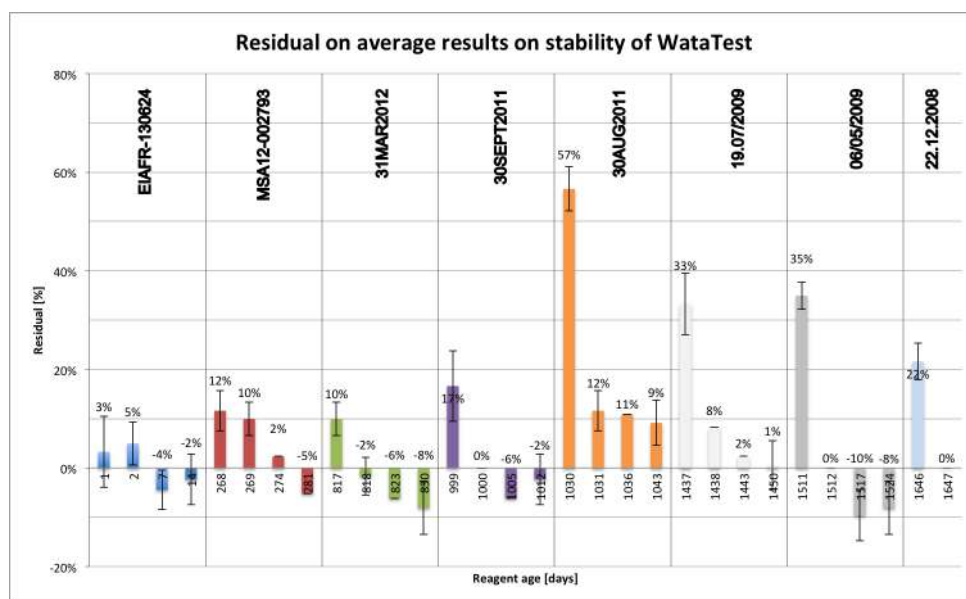


Figure 5: Valeurs résiduelles moyennes de chlore actif déterminées avec les réactifs WataTest pour les tests de stabilité

tions (fixées selon un plan d'expérience) et les analyser sur toute leur durée de vie à des intervalles définis afin d'étudier l'évolution des solutions au cours du temps.

On peut cependant raisonnablement estimer, en se basant sur les résultats obtenus avec le set d'échantillons analysés figure 5, que le réactif WataTest permet une quantification du chlore actif dans les solutions d'hypochlorite de sodium correcte (en considérant $\pm 10\%$ d'erreur par rapport à la valeur cible) jusqu'à 3 ans après la date de production (à définir selon les conditions de stockage). Des tests plus approfondis sont cependant nécessaires pour établir une véritable durée de vie du réactif WataTest et valider les résultats déjà obtenus. Les conditions précises d'utilisation du kit doivent être clairement édictées afin de garantir une reproductibilité de la méthode de mesure du chlore actif.

Méthode de mesure et incertitude

Les tests sont réalisés sur une solution de chlore actif préparée avec l'électrolyseur WATA standard. La concentration exacte en chlore actif est déterminée par titrage iodométrique et

la solution d'hypochlorite est conservée à 4°C à l'abri de la lumière. Les mesures avec le réactif sont réalisées sur des volumes d'échantillons de la solution de chlore actif de 1, 2 et 5 mL. 5 réplicas sont analysés pour chaque solution.

Deux solutions de réactif sont utilisées pour ce test, une solution fournie par Antenna Technologies (AT-MAS12-002793) et une solution préparée en laboratoire le jour des analyses (EIA-09042013). La valeur moyenne ainsi que le coefficient de variation sont calculés pour chaque résultat. L'erreur de mesure acceptée par Antenna Technologies est de $\pm 10\%$. L'incertitude de mesure correspond à la précision de la mesure. Les résultats obtenus montrent qu'un volume d'échantillon de 2mL donne les résultats les plus proches de la valeur cible figure 6.

En utilisant 1mL de l'échantillon à doser, on surdose la quantité de chlore actif. Cela est dû au fait que le volume d'une goutte ne permet pas de s'arrêter précisément sur le virage. Avec une goutte en moins, le réactif n'a pas réagi avec tout le chlore actif et le virage n'est pas encore atteint. La précision est de 1 g/L de

chlore actif.

En utilisant 2mL d'échantillon à doser, on se trouve légèrement en dessous de la concentration effective de chlore actif déterminé par titrage au thiosulfate. La précision est de 0.5 g/L de chlore actif.

En utilisant 5mL d'échantillon à doser, on sous-dose la quantité de chlore actif. La précision est de 0.2 g/L de chlore actif.

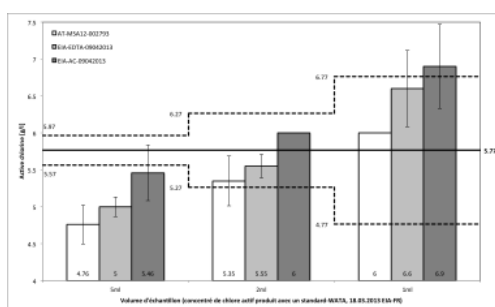


Figure 6: Influence du volume de chlore actif utilisé pour la mesure avec le WataTest
Blanc : Réactif Antenna ; Gris clair : Réactif classique EIA-FR ; Gris foncé : Réactif avec acide citrique EIA-FR

Production alternative

L'accès aux produits chimiques industriels n'étant pas toujours facile dans les pays en voie de développement et leurs coûts étant relativement élevés, une alternative utilisant des produits ménagers simples (pomme de terre, citron) est développée pour la production de réactif *WataTest*. La pomme de terre est utilisée pour remplacer l'amidon industriel et le citron pour son taux élevé d'acide citrique (**figure 10**) pouvant remplacer l'EDTA (**figure 9**) comme agent chélateur.

Sans informations sur les raisons initiales de la préparation du réactif *WataTest*, il n'est pas possible de savoir qu'elle était la principale raison de la présence d'EDTA dans le réactif *WataTest*.

L'EDTA est généralement utilisé comme agent chélateur pour complexer les cations présents dans une solution (principalement les cations métalliques). Comme première hypothèse, il est possible que l'EDTA ajouté au réactif *WataTest* serve à supprimer (complexer) les cations risquant de perturber la mesure (faux positif/négatif).

Afin de déterminer l'influence de l'EDTA et la possibilité de substitution par l'acide citrique sur les mesures *WataTest*, différentes solutions de chlore actif sont préparées, selon le protocole d'utilisation du *WATA standard* en utilisant de l'eau ultra pure (*CA_pure_water-18032013*), de l'eau du robinet (*CA_tap_water-22042013*) ainsi que deux solutions de réactif avec de l'EDTA (*EIA-EDTA*), avec de l'acide citrique (*EIA-AC*) et sans agent chélateur (*EIA-BLANK*) selon le protocole de production du réactif *WataTest* [9] en utilisant de l'eau ultra pure (18.2 MΩcm). Les concentrés de chlore actif sont quantifiés à l'aide des réactifs ci-dessus et la concentration en chlore actif de référence dans les concentrés préparés sont déterminées par titrage iodométrique.

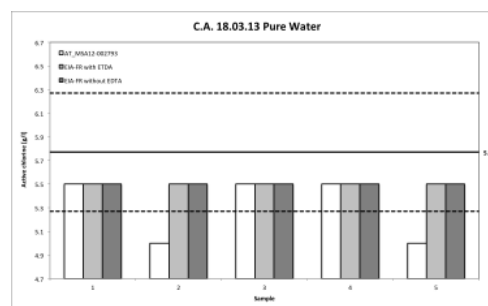


Figure 7: Solution de chlore actif avec eau ultra pure *WataTest*
Blanc : *WataTest Antenna* ; Gris clair : *WataTest avec EDTA* ; Gris foncé : *WataTest sans EDTA*

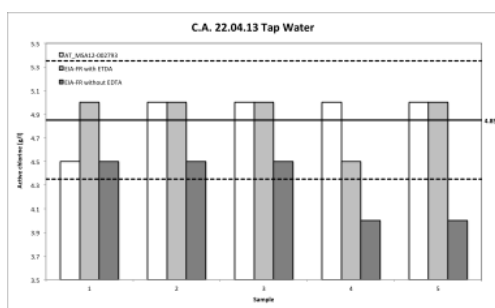


Figure 8: Solution de chlore actif avec eau du réseau WataTest
Blanc : WataTest Antenna ; Gris clair : WataTest avec EDTA ; Gris foncé : WataTest sans EDTA

La mesure du chlore actif dans le concentré de chlore avec l'eau ultra pure **figure 7** donne des résultats identiques avec ou sans EDTA. Cependant, le changement de coloration de l'échantillon est plus difficile à observer sans agent chélateur. Ces résultats sont valables selon les tolérances de *Antenna Technologies* de $\pm 10\%$ sur la valeur de référence et l'erreur de mesure est inférieure à l'incertitude de mesure.

Lorsque la solution de chlore actif est préparée à partir d'eau du robinet, les résultats obtenus avec le réactif ne contenant pas d'EDTA sont légèrement inférieurs à ceux obtenus avec le réactif contenant de l'EDTA **figure 8**. L'erreur entre ces mesures reste cependant inférieure à l'incertitude de mesure.

L'utilisation de l'acide citrique en substitut à l'EDTA donne des résultats supérieurs en chlore actif qu'avec le réactif classique et par la méthode de référence. Ces résultats restent cependant acceptables selon l'erreur de mesure (± 0.5 g/L).

Pour déterminer si la substitution de l'EDTA par l'acide citrique est possible dans une application sur le terrain, il faudrait réaliser un test similaire avec l'eau utilisée sur place.

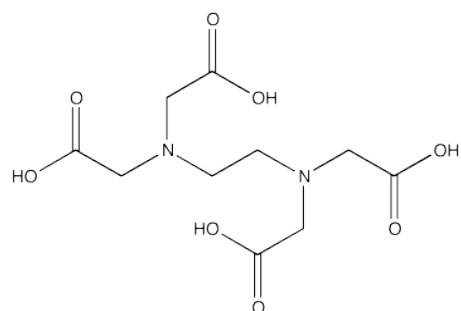


Figure 9: EDTA

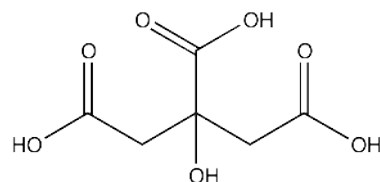


Figure 10: Acide citrique

V. CONCLUSIONS

La technologie WATA développée par *Antenna Technologies* pour la production d'hypochlorite destinée au traitement de l'eau potable permet la production d'un concentré de chlore actif d'une concentration d'environ 6 g/L à une température d'environ 25°C. Les tests réalisés dans cette étude ont été effectués à l'école d'ingénieur de Fribourg dans des laboratoires de chimie avec des produits de haute qualité et en utilisant l'électrolyseur WATA *standard*. Ces tests peuvent donner une idée générale du procédé d'électrolyse mais ne permettent pas une extrapolation exacte pour les électrolyseurs utilisés à plus grande échelle (*maxi-WATA*) avec des conditions plus extrêmes de température et d'alimentation électrique.

Sécurité pour le site de production de Tinkisso

Dans les locaux de production du site de Tinkisso en Guinée, 17 *maxi-Wata* sont utilisés sur 2 cycles de production journaliers (8h d'activité au total). Le volume du local d'électrolyse est d'environ 100 m³.

En cas d'accumulation de l'hydrogène dans le local, la concentration peut atteindre 1.5%. Cette valeur étant inférieure à la limite d'explosivité (3-75%) le risque d'accident du à la présence d'hydrogène est relativement faible. En revanche, il est possible que durant la production, l'atmosphère proche des cuves atteigne une teneur plus élevée pouvant générer une atmosphère potentiellement explosive à cet endroit.

En considérant une formation de chlore équimolaire à l'hydrogène et aucune réaction dans le milieu réactionnel (tout le chlore est libéré sous forme gazeuse), la concentration en chlore dans le local peut atteindre une teneur de 1.5%. En tenant compte d'une concentration en chlore actif de 6 g/L (rendement de 80%) lors de la production d'hypochlorite, on peut estimer une teneur en chlore dans le local de 3'050 ppm. Cette valeur étant supérieur aux valeurs limite et moyenne d'exposition (VLE et VME Cl₂ : 0.5 ppm), il est nécessaire de prendre des mesures pour réduire la concentration en chlore dans l'atmosphère.

Un système de ventilation est installé dans les locaux de Tinkisso afin de réduire la concentration en chlore dans l'atmosphère de travail. Les concentrations dans le local devrait être abaissées à 24 ppm pour le chlore et 0.01% pour l'hydrogène (des mesures sur site sont nécessaires pour confirmer ces valeurs). De plus, le temps de travail dans le local est réduit à 10 minutes d'exposition lors de la production [10] afin de limiter la durée d'exposition au chlore pour les opérateurs en respectant le seuil des effets irréversibles (SEI) [11].

Production de chlore actif

Lors de l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium avec les appareils WATA, des produits secondaires sont également formés. Le principal composé indésirable dans la solution de chlore actif est le chlorate qui peut s'avérer nocif si il est ingéré à trop forte dose (0.7 ppm selon les recommandations de l'OMS). La température du milieu réactionnel ayant un impact sur la solubilité des gaz et sur la formation d'hypochlorite (et donc sur le rendement), des tests sont effectués à différentes températures avec des prélèvements réguliers d'échantillons afin de définir un profil de réaction.

Afin de s'assurer que le concentré de chlore ne contienne que peu de chlorate (dilution du concentré de chlore 4'000x dans l'eau de boisson donc une concentration maximale tolérée de 2.8 g/L de chlorate dans le concentré), des tests ont été réalisés dans différentes conditions avec l'électrolyseur WATA *standard*. Les résultats obtenus indiquent que la température du milieu réactionnel lors de l'électrolyse n'a que peu d'influence sur les chlorates formés durant la réaction. L'ajout d'hydroxyde de sodium en début de réaction ne permet pas de réduire la concentration en chlorate ni d'améliorer le rendement de l'électrolyse. Cependant, lors des tests effectués, la concentration en chlorates ne dépasse pas 232 mg/L dans le concentré de chlore ce qui est acceptable en vue d'une dilution de 4'000x dans l'eau de boisson.

Des échantillons de concentrés de chlore produits dans les locaux de Tinkisso avec l'électrolyseur *maxi-WATA* montrent des concentrations en chlorates élevés d'environ 2'500 ppm (2.5 g/L) mais toujours inférieurs à la limite fixée par l'OMS. Cependant, comme les conditions de stockages ne sont pas définies pour ces échantillons, il est difficile d'identifier l'origine des chlorates présents et de déterminer si ces derniers sont formés durant l'électrolyse ou au cours de la dégradation de la solution. La concentration en chlore actif de ces échantillons est d'environ 6 g/L.

Les tests réalisés à différentes températures montrent qu'une basse température (environ 15°C) de réaction favorise la formation de chlore actif et améliore le rendement d'électrolyse ($\eta_{15C}^{2h} = 93\%$). Sans contrôle de la température, dans un environ de laboratoire avec l'électrolyseur *WATA standard* à une température initiale de 25°C, la température de la solution s'élève d'environ 8°C. Le rendement d'électrolyse ainsi obtenu est de 82% après 2h de réaction. Avec une température de réaction de 60°C, le rendement chute à 42% après 2h d'électrolyse. L'ajout d'hydroxide de sodium (pH du milieu réactionnel 11.5 après ajout de 4mL de NaOH 5M pour 2L de solution) ne permet pas d'améliorer le rendement d'électrolyse à 60°C ($\eta_{60C}^{2h} = 46\%$).

WataTest

Le dosage du chlore actif dans le concentré de chlore préparé à l'aide des électrolyseurs *WATA* avec le réactif *WataTest* permet une mesure rapide et fiable (± 0.5 g/L). Une étude sur l'efficacité d'un concentré de chlore serait cependant nécessaire afin de déterminer si cette erreur est acceptable pour le traitement de l'eau de boisson.

Selon les mesures réalisées sur le réactif, il semblerait que la solution puisse être conservée 3 ans dans des conditions standard (25°C et à l'abri de la lumière). Une étude plus approfondie est cependant nécessaire pour confirmer ces résultats.

La substitution de l'EDTA par l'acide citrique semble possible en vue des résultats obtenus en laboratoire. Cependant, comme l'importance d'un agent chélateur dans le réactif n'est pas identifiée, il est nécessaire de réaliser des tests sur le terrain avec les produits utilisés sur site.

VI. PERSPECTIVES

L'analyse de risque réalisée pour le site de production de Tinkisso en Guinée a permis d'identifier les sources de danger et d'établir une liste de recommandation afin d'améliorer la sécurité du site. Cependant, afin de garantir une sécurité optimale, il est nécessaire de réaliser des mesures sur site de la concentration en chlore et en hydrogène dans l'atmosphère de travail. L'étude réalisée est basée sur une analyse théorique du dégagement gazeux et considère une homogénéité parfaite des gaz dans les locaux. Il est fort probable que les concentrations soient supérieures aux valeurs estimées pour l'atmosphère proche des cuves d'électrolyses et il est nécessaire de définir les zones à risque selon le potentiel d'explosivité (zones Ex). Comme le chlore est un gaz lourd, son accumulation est plus que probable malgré la mise en place d'un système de ventilation et il est nécessaire de réaliser des mesures de sa concentration sur site à l'aide d'appareils adaptés.

Cette étude a été réalisée avec un électrolyseur *WATA standard* et extrapolée pour l'électrolyseur *maxi-WATA* en ne tenant compte que de l'augmentation du volume de production. Pour une meilleure analyse du procédé à large échelle, il est nécessaire de réaliser une étude complète avec l'électrolyseur *maxi-WATA*, sur site, pour tenir compte de tous les facteurs d'influence. Le design du procédé étant différent entre le *WATA standard* et le *maxi-WATA* (position des électrodes dans la cuve, hauteur de la solution au-dessus de l'électrolyseur, volume de solution, ...), il est probable que l'extrapolation du scale-up ne soit pas exploitable directement. L'élévation de la température de réaction durant l'électrolyse dépend du courant fourni à la solution et la température de l'environnement. La formation de chlorates dépend également du courant délivré.

Les tests réalisés sur le réactif *WataTest* laissent espérer une stabilité de la solution de 3

ans après la date de production. Cependant, comme ces tests ont été effectués sur des solutions dont les conditions de stockage n'ont pas été définies et qu'il n'est pas possible de retracer l'historique de ces échantillons, il est impossible de confirmer une période de validité. Des tests plus approfondis sont nécessaires pour établir une période d'utilisation du réactif ainsi que les conditions de stockage. Une étude sur plusieurs années (jusqu'à péremption de la solution) ainsi que pour différentes conditions de stockage (température, lumière, ...) doit être réalisée. Bien que les tests réalisés en laboratoire semblent indiquer une substitution possible de l'EDTA par l'acide citrique, il est nécessaire de réaliser cette étude sur le terrain avec les solutions préparées en utilisant les produits locaux (l'importance de l'EDTA n'a pas pu être clairement identifiée). L'utilisation de produits plus accessibles (pomme de terre pour l'amidon et citron pour l'acide citrique) devrait, à priori, être possible mais doit cependant être confirmée par une étude complète sur le terrain. Des tests similaires doivent être effectués pour le réactif *WataBlue*.

Comme les conditions de travail sont différentes entre les tests réalisés en laboratoire à l'école d'ingénieur de Fribourg et l'application sur le terrain en Guinée, il est très difficile de confirmer tous les résultats obtenus et il est nécessaire de réaliser une étude sur place pour tenir compte des facteurs d'influence (qualité des produits utilisés, température, lumière, conditions de stockage, qualité de la production, ...).

CONTACTS

Jérémy Salvi, MSc in Life Sciences, service civil, Fribourg

Dr. Jean-Pascal Bourgeois, Professeur, Ecole d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg

Pierre-Gilles Duvernay, Responsable R&D Eau potable et Coordinateur de programme, Fondation Antenna Technologies, Genève

REFERENCES

- [1] Severn Trent Services, *Chlorine Chemistry For Water and Waste Treatment.*, ref. 010.3670.1, 2007.
- [2] Antenna Technologies, *L'efficacité du chlore actif.*, <http://www.antenna.ch/recherche/eau-potable/chlore-description>, page consultée le 18 juillet 2012.
- [3] SUVA., *Prévention des explosions, principes, prescriptions minimales, zones.*, ref. 2153.f, 2011.
- [4] SUVA., *Valeurs limites d'exposition aux postes de travail 2012.*, ref 1903.f, 2012.
- [5] Nasser Abu Ghalwa & al., *Generation of sodium hypochlorite (NaOCl) from sodium chloride solution using C/PbO₂ and Pb/PbO₂ electrodes.*, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials Volume 19, Number 6, June 2012, Page 561.
- [6] Antenna Technologies, *Utilisation du concentré de chlore actif produit par WATA - Manuel d'utilisation.*, <http://www.antenna.ch/recherche/eau-potable/chlore-utilisation>, page consultée le 08 août 2013.
- [7] World Health Organization, *Chlorite and Chlorate in Drinking-water.*, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- [8] Gian Piero Ponzano, *Sodium Hypochlorite: History, Properties, Electrochemical Production, Disinfection by Sodium Hypochlorite: Dialysis Applications.*, 2007, vol 154, pp 7-23.
- [9] Antenna Technologies, *Production du réactif WataTest.*, 22 avril 2013.
- [10] Niels Bourquin, *Sécurisation des locaux de production de Tinkisso et documentation de la production de la solution 'Chlore concentré'.*, Juin 2013.
- [11] INERIS, *Emission accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère, chlore.*, ref. DRC-08-94398-10645A, 2005.