

Chapitre IV Schéma expérimental et caractérisation des électrodes utilisées dans le système électrochimique étudié

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les différents systèmes électrochimiques susceptibles d'oxyder des composés organiques. Sur base de cette étude bibliographique et d'essais préliminaires, nous avons déterminé le système d'électro-oxydation que nous allons étudier et optimiser dans le cadre de son application à la destruction de polluants organiques présents dans des effluents industriels.

Ce chapitre reprend donc le cheminement qui nous a conduits à la détermination du système électrochimique qui fait l'objet de cette thèse : l'électrodestruction couplée des composés organiques par électro-oxydation anodique directe sur une mousse de titane recouverte de SnO_2 et par électro-oxydation indirecte à la cathode indirecte via le mécanisme Electro-Fenton mettant en jeu, en présence d'ions Fe^{2+} , de l' H_2O_2 électrogénéré sur une cathode en RVC.

En outre, nous décrivons la méthode d'élaboration par imprégnation-calcination, du dopage par $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ d'anodes en mousse de titane. L'anode ainsi dopée et le RVC seront caractérisés non seulement physiquement mais également électrochimiquement grâce à la détermination des valeurs $k_m\lambda$, pour les deux électrodes, en fonction du débit de l'électrolyte. Ceci montrera clairement l'intérêt de recourir à l'utilisation d'électrodes tridimensionnelles qui permettent de travailler à des densités de courant plus élevées que les électrodes planes.

Pour les essais d'électrolyse, le passage de l'électrolyte à travers les électrodes tridimensionnelles a été assuré dans une cellule

de type filtre-presse. Cette cellule ainsi que les différents montages expérimentaux adoptés sont également présentés dans ce chapitre.

Enfin, nous présenterons les différentes techniques analytiques utilisées afin de suivre l'évolution de l'électro-oxydation des composés organiques. Nous expliquerons également la méthode de calcul du rendement faradique d'électrodestruction de la DCO, qui permet d'apprécier l'efficacité du courant électrique mis en jeu.

IV.1 Détermination du système d'électro-oxydation étudié dans la thèse

Comme déjà mentionné, l'objectif final de la recherche est l'étude et l'optimisation d'un système électrochimique susceptible de détruire par électro-oxydation les polluants organiques, principalement non biodégradables, d'effluents industriels. La possible utilisation industrielle du système d'électro-oxydation qui sera étudié dépendra naturellement des performances mais aussi des coûts d'investissement et de fonctionnement. Ces coûts sont directement liés, d'une part, à l'efficacité de courant qui sera obtenue pour l'électrodestruction des composés organiques et, d'autre part, à la simplicité technologique du traitement électrochimique choisi.

Pour maximiser l'utilisation du courant, nous avons évidemment décidé d'étudier un système d'électrolyse couplé où chacun des électrons transférés, que ce soit anodiquement ou cathodiquement, est finalement utilisé pour oxyder des composés organiques.

La détermination des processus anodique et cathodique étudiés a été établie dans une optique de traitement d'effluents industriels susceptibles, selon leur origine, de contenir une multitude (des centaines, voire des milliers) de composés organiques différents. Il est donc indispensable que les mécanismes d'électro-oxydation puissent

s'attaquer à l'oxydation d'un grand nombre de composés organiques, ce qui impose l'absence de « sélectivité » du procédé par rapport aux composés pouvant être oxydés. Pour cette raison, nous avons décidé de ne pas choisir des processus d'électro-oxydation conduisant à des mécanismes de conversion des composés organiques, sélectifs par rapport aux composés qu'ils peuvent oxyder. Ce choix nous a conduits à écarter, du côté cathodique, l'électro-oxydation indirecte par H_2O_2 électrogénéré en absence de fer en solution et, du côté anodique, les revêtements d'anodes en oxydes d'iridium ou de ruthénium qui, par ailleurs, ne favorisent la conversion des composés organiques qu'avec une faible efficacité de courant [cf. Chapitre III, IV.1-3].

Du côté cathodique, il devenait évident de tester l'électro-oxydation indirecte suivant le mécanisme Electro-Fenton où les composés organiques sont oxydés via des radicaux $\text{OH}^\bullet$ produits par réaction en solution entre du Fe^{2+} et du peroxyde, ce dernier étant électrogénéré par réduction d'oxygène sur une cathode en RVC.

Du côté anodique, le choix est plus complexe puisque les composés organiques peuvent être oxydés de manière directe ou indirecte.

Sur base de l'étude bibliographique, nous avons décidé de ne pas retenir l'électro-oxydation via l'ozone, vu les conditions opératoires très strictes imposées, qui restreignent très fort son champ d'application possible.

Le recours à l'ion hypochlorite ou à des couples médiateurs métalliques ne nous est pas apparu a priori intéressant car les désavantages de ces processus, respectivement la possible formation de substances organochlorées volatiles et/ou cancérigènes, et la récupération des intermédiaires rédox après le traitement électrochimique sont importants. Néanmoins, il faut reconnaître que ces procédés présentent l'avantage, si la concentration de l'intermédiaire réactionnel est suffisante, de ne pas subir une réaction

limitée par la diffusion des composés organiques à la surface de l'anode. De plus, en ce qui concerne l'oxydation indirecte par ClO^- , les effluents industriels contiennent très souvent des ions chlorures, pouvant être convertis in situ en ions hypochlorites.

Ces divers constats nous ont poussés dès lors à réaliser quelques tests avant de fixer définitivement notre choix.

L'électro-oxydation via le ClO^- a été étudiée à des pH supérieurs à 5, dans une cellule possédant une électrode DSA, avec des densités de courant de 200 et 500 A/m^2 . Une faible concentration en NaCl, 0.1 mol/l, a cependant été imposée afin de limiter tout traitement ultérieur de l'effluent avant son rejet. Il est à remarquer que cette concentration en NaCl est celle utilisée lors de l'électro-oxydation indirecte du NH_3 . Nos essais ont montré que cette concentration est nettement insuffisante pour oxyder le phénol puisque le pourcentage de dégradation obtenu atteint à peine 15 % après injection de 5.9 Ah par litre de solution. Suite à ce résultat très médiocre et compte tenu de la formation éventuelle d'espèces organochlorées volatiles et/ou cancérigènes, nous avons décidé d'orienter notre recherche sur un autre processus d'oxydation anodique.

Dans le cadre de l'électro-oxydation indirecte via des couples médiateurs (cf. III.1.2), nous avons testé les couples Fe(II)/Fe(III) et Co(II)/Co(III) pour la destruction anodique du phénol dans une cellule filtre-presse. Le couple Ce(III)/Ce(IV) étant plus coûteux que le couple cobalt, pour un pouvoir oxydant inférieur, n'a pas été testé. De même, le recours au couple Ag(I)/Ag(II) n'a pas été envisagé étant donné son coût pour un pouvoir oxydant de peu supérieur à celui du couple Co(II)/Co(III) et le faible produit de solubilité de l' AgCl .

Les expériences effectuées en présence du couple Fe(II)/Fe(III) ont rapidement mis en évidence l'inefficacité de ce couple pour oxyder le phénol (le choix du phénol comme réactif est

explicité à la section IV.4), du moins à température et pression ambiantes.

Les essais impliquant le couple Co(II)/Co(III), dont le pouvoir oxydant ($E^\circ = 1.82 \text{ V}_{\text{vs.SHE}}$) est de loin supérieur à celui du couple Fer(II)/Fer(III), exigent le recours à des conditions expérimentales sévères :

- une anode à forte surtension d'oxygène pour limiter la perte de courant suite à la réaction parasite d'oxydation de l'eau en oxygène ;
- la nécessité de travailler à un pH très acide pour stabiliser les ions Co^{3+} ;
- l'obligation de séparer les compartiments anodique et cathodique de la cellule pour éviter la réduction cathodique des ions Co^{3+} . A cet effet, une membrane monocationique CMX-S a été utilisée afin d'interdire toute migration des ions cobalt vers le compartiment cathodique de la cellule.

Les essais effectués avec une anode en platine ont montré l'influence favorable de l'augmentation de l'acidité, de la concentration en ions cobalt et de la température, sur la vitesse de dégradation du phénol. Plus précisément, à 500 A/m^2 et à température ambiante, la vitesse de destruction du phénol est doublée lorsque la concentration en cobalt passe de 0.1 M à 0.5 M . Par ailleurs, l'accroissement de la température à 50°C permet de travailler avec une concentration moindre en médiateur, 0.3 M au lieu de 0.5 M , sans perte d'efficacité. Il n'est pas certain, cependant, que l'économie de réactif compense la dépense d'énergie nécessaire à l'obtention des 50°C . Par ailleurs, à cette température, la membrane utilisée est déjà endommagée après seulement une heure d'électrolyse à 500 A/m^2 , ce qui a exclu, finalement, tout travail à température élevée.

Avec ce système, dans le meilleur résultat obtenu, pour une concentration initiale en phénol de 0.5 g/l et un volume traité de 300 ml, la concentration en phénol a été quasi totalement éliminée après le passage d'une charge électrique de 4 Ah/l, la concentration en cobalt et la densité de courant s'élevant respectivement à 0.5 M et 500 A/m². Malheureusement, la consommation énergétique atteint environ 23 kWh/kg de phénol dégradé, ce qui est élevé, d'autant plus que la combustion du phénol n'a pas été totale. Comme, de plus, vu la concentration importante d'ions cobalt, un traitement très efficace de l'effluent en vue de récupérer les ions médiateurs doit être mis en jeu, il a été décidé de ne pas poursuivre notre étude dans la voie de l'oxydation anodique indirecte des composés organiques via le couple médiateur Co(II)/Co(III).

Considérons à présent l'électro-oxydation anodique directe des composés organiques en ne prenant en compte, a priori, que les électrodes impliquant des mécanismes réactionnels conduisant à la combustion des composés organiques, soit les électrodes recouvertes de PbO₂, SnO₂ et le diamant synthétique.

Cependant, nous avons décidé de ne pas tester finalement l'efficacité du revêtement par l'oxyde de plomb car, selon la littérature, il présente un risque de dissolution aux hautes densités de courant ; en outre, un film polymérique se forme à sa surface pour des concentrations importantes de phénol [IV.5,6]. De plus, l'oxyde de plomb conduit à une vitesse de destruction des composés organiques inférieure à celle obtenue avec un recouvrement à l'oxyde d'étain ainsi qu'à une efficacité moindre à oxyder des composés organiques toxiques [IV.7,8].

De même, l'utilisation d'une électrode recouverte de diamant ne semble pas apporter, selon la littérature, d'amélioration importante alors que son coût est très conséquent [IV.3,9].

Sur base de ce qui a été développé ci-dessus, notre choix s'est porté sur une anode recouverte de SnO_2 [IV.1,8,10-13]. En effet :

- sa structure permet la formation de radicaux hydroxyles adsorbés à sa surface, ce qui la rend non sélective par rapport à la réaction d'oxydation et conduit à la combustion des composés organiques. L'électro-oxydation sur anode en SnO_2 est donc susceptible de s'appliquer au traitement d'effluents industriels contenant de nombreuses molécules organiques différentes, avec une efficacité de courant acceptable ;
- l'oxyde d'étain présente une surtension d'oxygène élevée (650 mV plus grande que celle observée sur le Pt [IV.5]), ce qui permet de travailler à un potentiel élevé pour éviter l'empoisonnement de l'électrode par polymérisation durant l'électro-oxydation, sans qu'il y ait une décomposition trop importante de l'eau, entraînant une perte d'efficacité du courant pour l'électro-oxydation des polluants organiques. Pour rappel, cette forte surtension de dégagement d'oxygène est attribuée à l'absence d'étape d'oxydation supérieur de l'ion métallique de l'oxyde SnO_2 , ce qui interdit toute stabilisation possible d'hydroxydes intermédiaires ;
- l'oxyde d'étain présente des stabilités chimique et électrochimique importantes. Une durée de fonctionnement de 800 h à 400 A/m^2 peut être atteinte pour un recouvrement réalisé dans des conditions optimales [IV.10,14].

Comme la conductivité du SnO_2 peut être considérablement améliorée par dopage au Sb_2O_3 [IV.3,5,15,16], on a réalisé des anodes recouvertes par un mélange SnO_2 et Sb_2O_3 ; et afin d'obtenir une surface électrochimique active très élevée, le recouvrement a été

effectué sur une structure tridimensionnelle, comme la mousse de titane. Pour rappel, le recours à une électrode tridimensionnelle permet, pour une même efficacité de courant, de travailler à des courants plus élevés que ne le permettent des électrodes planes, ce qui a pour conséquence d'induire une diminution de la taille de l'installation électrochimique, et dès lors l'investissement (cf. Chapitre 1).

En résumé, sur base de l'étude bibliographique présentée au chapitre III, de nos réflexions et pré-études, nous avons pu déterminer le système électrochimique qui sera étudié dans la thèse. Ce système est basé sur une électro-oxydation couplée où les composés organiques sont oxydés directement sur une anode en mousse de titane recouverte de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ et indirectement du côté cathodique selon un mécanisme Electro-Fenton grâce à la présence d'une électrode de RVC, d'injection d'oxygène et d'ions Fe^{2+} en solution.

Dans les sections suivantes, seront décrites la méthode de recouvrement par imprégnation-calcination de la mousse de titane par un dépôt de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ainsi que les caractéristiques physiques et électrochimiques de cette électrode et du RVC utilisé comme cathode.

IV.2 Préparation et caractérisation des électrodes utilisées pour l'électro-oxydation couplée de composés organiques

IV.2.1 Recouvrement de la mousse de titane par un dépôt $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

Le recouvrement a été effectué sur du titane car ce dernier présente une grande stabilité chimique aux solutions d'imprégnation très agressives et il est par ailleurs caractérisé par une conductivité élevée ; pour des raisons de prix, il a été préféré au tantale. En outre, le titane existe sous forme de mousse, électrode tridimensionnelle

(dont nous avons présenté les spécificités au chapitre I), présentant une grande porosité et une grande surface spécifique.

Les propriétés du revêtement $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ dépendront des conditions utilisées pour effectuer le recouvrement [IV.5,7,10,14-16,18-21]. Ce point important a dès lors justifié d'y consacrer quelque temps.

IV.2.1.1 Dépendance des propriétés de conductivité et de stabilité du revêtement de SnO_2 en fonction des conditions opératoires

Le SnO_2 pur est un semi-conducteur de type n à large bande dont la conductivité ne devient suffisante qu'à haute température. L'introduction, dans sa structure, d'éléments susceptibles d'intervenir, selon leur position dans le tableau de Mendeleïev, comme donneur ou accepteur, permet toutefois d'augmenter fortement la conductivité du film [IV.5,16]. Ainsi, l'ajout de quelques pour-cent d'oxyde d'antimoine dans le revêtement permet de réduire nettement la résistivité du film, sans entraîner de diminution importante de la surtension de dégagement de l'oxygène ni de variation importante du coefficient angulaire de la droite de Tafel, comme le montrent les courbes de la figure IV.1 [IV.5]. On peut estimer que l'ajout d'environ 3 % d'antimoine dans le revêtement permettra de réduire la consommation énergétique, grâce à l'accroissement de la conductivité.

D'une manière générale, la conductivité du revêtement $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ sur des substrats de titane varie nettement en fonction de la température (figure IV.2) mais aussi en fonction de l'épaisseur du dépôt par suite, selon la littérature [IV.5], de la formation d'une couche plus ou moins épaisse d'oxyde, TiO_2 , non conductrice, à l'interface avec le substrat.

Figure IV. 1 : Variation de la surtension pour le dégagement d'oxygène et du coefficient de la droite de Tafel en fonction de la teneur en antimoine de revêtement d'oxyde d'étain sur un substrat de titane. (électrolyte 0.1 N H_2SO_4 , densité de courant 1 A/m²) [IV.5]

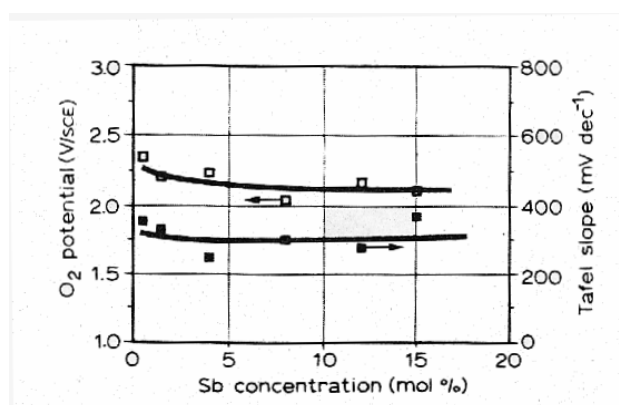
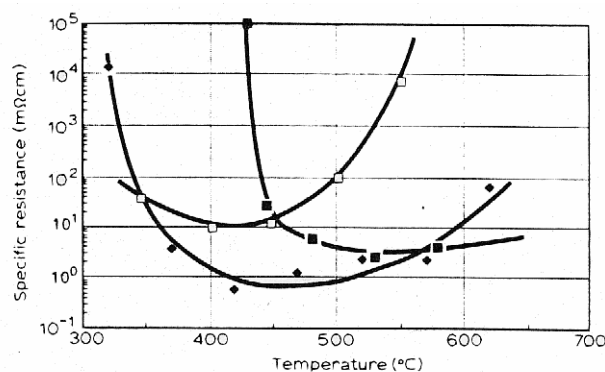


Figure IV. 2 : Influence de la température de dépôt sur la conductivité de film d'oxyde d'étain dopé (□ : chlorures, ■ : antimoine, ♦ : fluor) (dépôt par spray pyrolysis sur un substrat de quartz) [IV.5]



Par ailleurs, la stabilité du film d'oxyde d'étain dépendra essentiellement des conditions de préparation du revêtement ainsi que de son épaisseur. Il est notamment important que la couche de TiO_2

qui se forme à la surface du substrat, lors du processus de recouvrement de l'oxyde SnO_2 , soit de faible épaisseur afin d'éviter tout détachement du revêtement d'oxyde d'étain [IV. 10,16,19]. Une augmentation de la durée et de la température du processus de déposition favorise la formation de la couche d'oxyde de titane à l'interface Ti/dépôt [IV.16,19]. Plus précisément, la température maximale atteinte lors du processus de recouvrement ne peut dépasser 570°C car, au-delà de cette température, la vitesse de formation de la couche de TiO_2 devient élevée, ce qui induit une faible adhérence de la couche de SnO_2 [IV.16]. Notons toutefois que pour assurer une bonne conductivité de la couche de SnO_2 dopée par le Sb, la température de déposition doit être au moins de 500°C , comme le montre la figure IV.2. Ceci impose que la température de déposition soit comprise entre 500°C et 550°C [IV.5, IV.16].

En outre, la stabilité de l'électrode est aussi fonction de l'épaisseur de la couche de SnO_2 . En effet, en cours d'électrolyse, un accroissement de l'épaisseur de la couche isolante d'oxyde de titane peut être observé [IV.19]. Cette passivation peut faire suite à un contact direct entre l'électrolyte et le substrat de titane dû à une faible épaisseur de la couche de SnO_2 (plus faible que $\sim 1\ \mu\text{m}$) ou à une certaine porosité de cette couche de SnO_2 [IV.19]. La stabilité de l'électrode peut donc être assurée en augmentant l'épaisseur de la couche d'oxyde d'étain, ce qui requiert la réalisation d'un nombre de cycles de déposition plus important [IV.10,19].

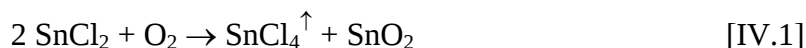
IV.2.1.2 Technique utilisée pour le recouvrement SnO_2 dopé au Sb : imprégnation-calcination

De nombreuses méthodes existent pour effectuer le recouvrement d'un fin film d'oxyde d'étain sur des supports : « Spray pyrolysis [IV.16], Reactive sputtering [IV.15], Dépôt par sel fondu [IV.22], Dip coating [IV.14] ». Pour des raisons de facilité de mise en œuvre et de coût, la dernière technique a été mise en œuvre.

Le recouvrement de type « Dip coating », par *imprégnation-calcination* (figure IV.3), est une technique en deux étapes. Dans un premier temps, un sel d'étain est déposé sur la surface du support tridimensionnel ; c'est l'étape d'*imprégnation*. Ces espèces sont ensuite décomposées thermiquement en oxyde durant la phase de *calcination*.

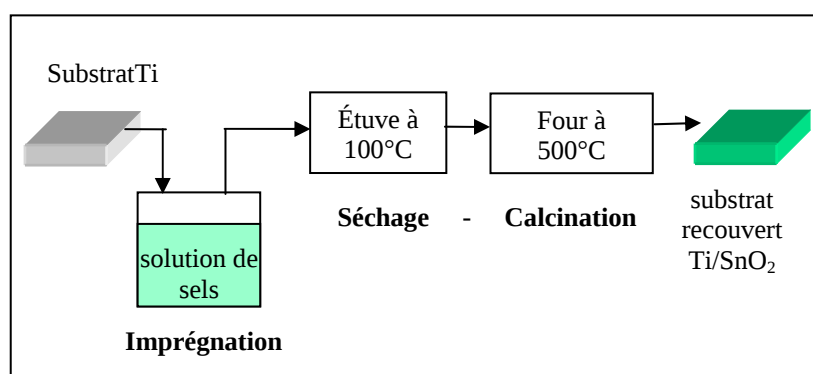
La première étape, l'étape d'*imprégnation*, est réalisée par trempage de la mousse de titane dans un excès de solution type concentrée en précurseurs, durant un temps suffisant pour qu'il y ait remplissage total de la porosité. Le solide poreux ainsi que la solution qui lui adhère sont ensuite séchés. Lors de la deuxième étape, après séchage, les espèces déposées sont transformées en espèces électroactives par *calcination* dans un four à haute température sous atmosphère d'air. Cette dernière étape est réalisée dans des conditions parfaitement contrôlées, assurant la formation de la couche d'oxyde d'étain ainsi que l'intégrité du support.

Plus précisément, lors de l'étape de calcination, le précurseur SnCl_2 est hydrolysé sur le substrat en SnO_2 et en partie volatilisé sous forme de SnCl_4 suite à la réaction suivante [IV.14,16,25] :



Pour arriver à un recouvrement homogène d'une épaisseur souhaitée, il faut répéter le cycle d'imprégnation-calcination 15 à 20 fois.

Figure IV. 3 : Schéma de la technique « imprégnation-calcination »



Plus précisément, la procédure adoptée dans notre cas, et schématisée à la figure IV.3, se réalise à l'aide d'une solution d'imprégnation « type » recommandée dans la littérature pour le recouvrement de substrat de titane [IV.15]. Cette solution contient 80 g d'isopropanol, 20 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.2 g de SbCl_3 . Les différentes conditions opératoires des étapes du processus peuvent être résumées comme suit :

- a) Immersion de la mousse de titane dans la solution d'imprégnation pendant 4 heures sous ultrasons de manière à bien remplir la porosité. Quatre heures semblent être une durée minimale car jusque là, on observe un dégagement gazeux consécutif à la libération de l'air emprisonné dans les pores. Cette immersion sous ultrasons ne sera réalisée que lors de la première opération car les ultrasons provoqueraient un décollement du revêtement posé lors d'une étape antérieure.

- b) Séchage à l'étuve à 100°C pendant 20 minutes afin d'évaporer l'excès d'alcool.
- c) Calcination à 500°C sous air pendant 10 minutes afin de former thermiquement la couche d'oxyde SnO₂ dopée au Sb.
- d) Vingt cycles supplémentaires, comprenant une immersion dans la solution d'imprégnation pendant 1 minute, un séchage de 20 minutes à 100°C et une calcination durant 10 minutes à 500°C, sont ensuite réalisés.
- e) A la fin de la procédure, la mousse de titane est recuite dans un four à 500°C pendant 4 heures de manière à accroître la tenue du recouvrement.

IV.2.2 Caractérisation physique du dépôt SnO₂, dopé à l'antimoine, obtenu par la technique d'imprégnation-calcination

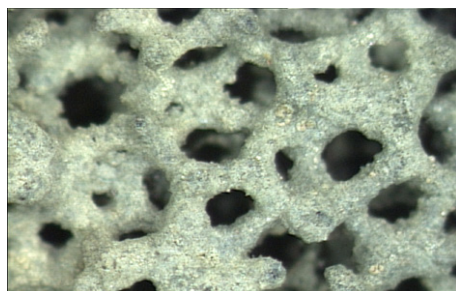
La mousse de titane utilisée, fournie par Astro Met Inc. (Cincinnati, OHIO), est obtenue par frittage de billes métalliques.

Nous avons principalement travaillé avec des mousses de titane de 40 ppi (pores per linear inch); le diamètre approximatif des pores est alors d'environ 0.5 mm et la surface spécifique, calculée à partir de la modélisation de la mousse métallique par un réseau de segments cylindriques, est de 2600 m²/m³. La densité de telles mousses varie entre 0.2 à 0.4 g/cm³, ce qui correspond, compte tenu de la densité théorique du titane qui est de 4.51 g/cm³, à une porosité comprise entre 90 % et 95 %. L'aspect au microscope optique des mousses de titane avant dopage est montré à la figure IV.4 a).

Figure IV. 4 : Observation au microscope optique, en surface, de la mousse de Ti 40 ppi (a) avant et (b) après le dopage au $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ par la technique d'imprégnation-calcination.



a) 1 mm

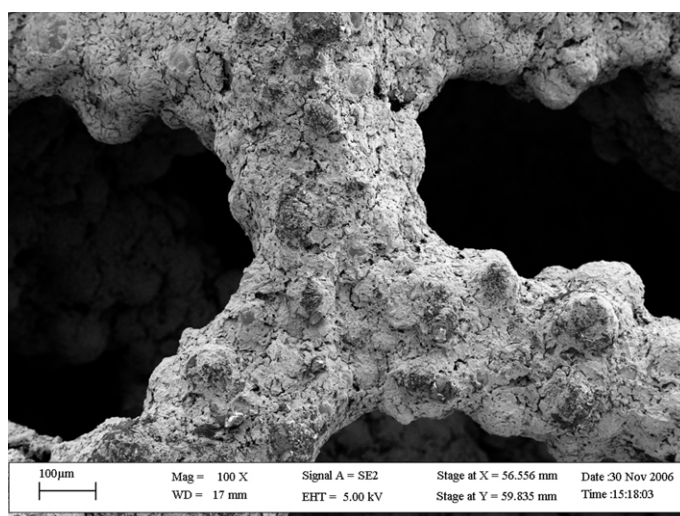


b) 1 mm

Au cours du processus de recouvrement, on observe la disparition de la structure en billes frittées de la mousse de titane au profit d'un recouvrement d'oxyde d'étain homogène sur toute la surface, comme le montre la micrographie b) de la figure IV.4. L'analyse au microscope à balayage électronique, figure IV.5, confirme un recouvrement complet du substrat, le dépôt présentant une structure en plaquettes légèrement craquelées. Ce dernier est

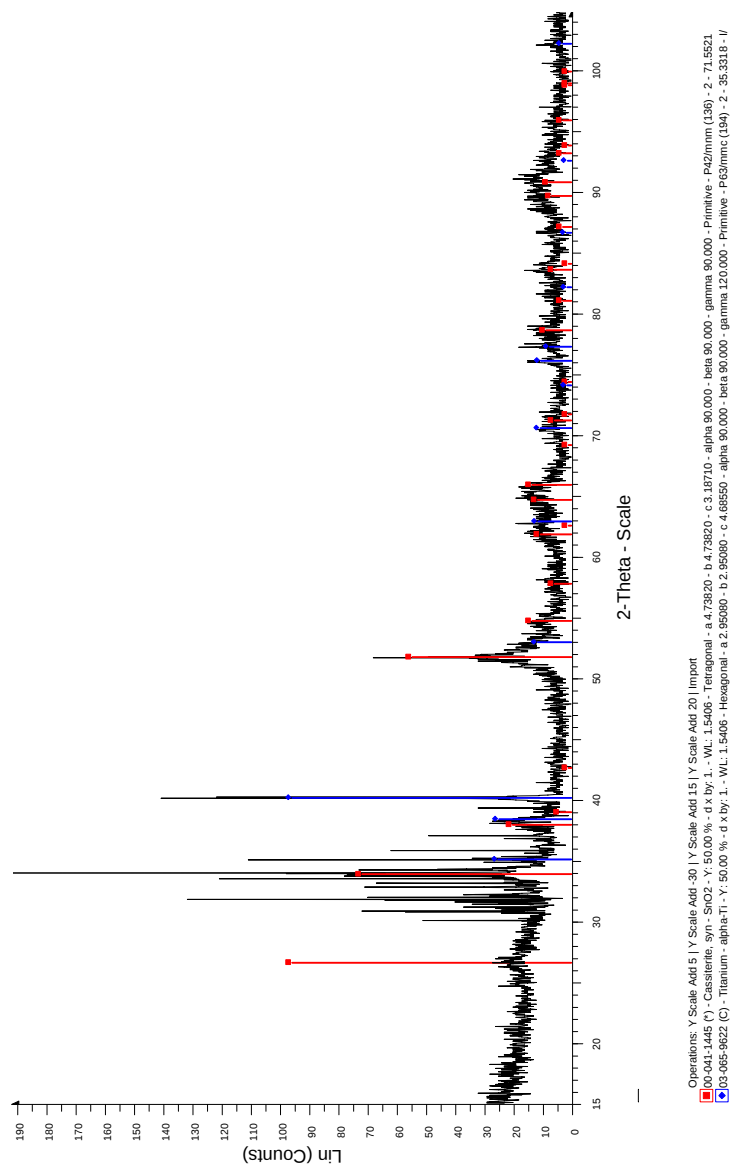
essentiellement du SnO_2 , comme le confirme le spectre RX de la figure IV.6.

Figure IV. 5 : Observation au microscope à balayage électronique du recouvrement $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ sur une mousse de Ti 40 ppi, réalisé par la technique d'imprégnation-calcination.



L'épaisseur moyenne de dépôt d'oxyde d'étain obtenu selon la technique d'imprégnation calcination peut être estimée sur base de l'augmentation du poids de la mousse de titane après recouvrement. Deux mousses de titane identiques, ayant pour dimension 30 mm x 33 mm x 4.5 mm et de porosité 40 ppi ($2600 \text{ m}^2/\text{m}^3$), ce qui correspond à une surface développée de 116 cm^2 pour une surface projetée de 10 cm^2 , ont présenté, après recouvrement par un dépôt $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ selon 21 cycles d'imprégnation-calcination, une augmentation de poids de 0.825 g et 0.792 g.

Figure IV. 6 : Analyse RX du recouvrement d'oxyde d'étain sur la
mousse de Ti.



Cela correspond à un dépôt moyen de 70 g/m^2 . Etant donné que la densité de l'oxyde d'étain, SnO_2 , est de $\sim 7 \text{ g/cm}^3$ [IV.14], l'épaisseur moyenne du dépôt est de $10 \mu\text{m}$. Cette valeur peut être comparée à l'épaisseur de $2.8 \mu\text{m}$ trouvée par Lipp et Pletcher après dopage d'un fil de titane [IV.7]. Il est tout à fait normal que l'épaisseur du dépôt soit plus élevée sur la mousse de titane car cette dernière retient la solution imprégnante dans sa porosité lors du passage de l'étape d'imprégnation à celle de calcination.

IV.2.3 *Caractérisation physique du RVC*

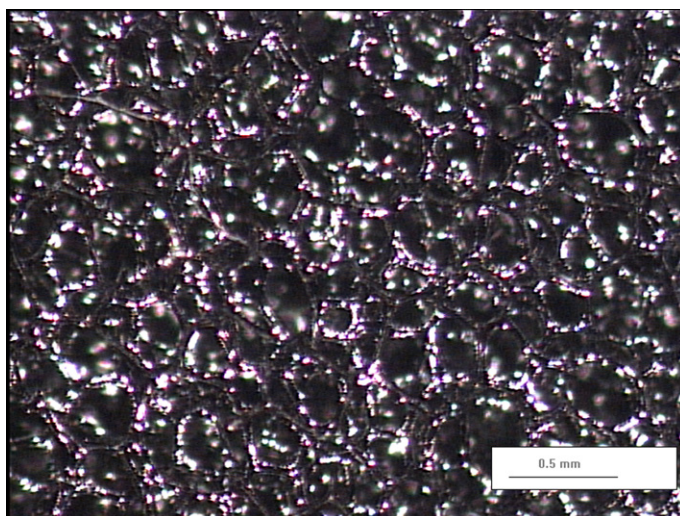
Du côté cathodique de la cellule électrochimique, nous utilisons comme cathode du RVC, carbone vitreux réticulé [IV.26-30]. Le RVC est une mousse de carbone vitreux à porosité ouverte. Ce carbone, aussi appelé « glassy carbon », est une forme de carbone amorphe, à l'état de verre. Il combine certaines des propriétés du verre et du graphite. Le RVC présente une densité relative exceptionnellement basse (3 %), il résiste à de hautes températures dans un milieu non oxydant et à la plupart des agents corrosifs ; de plus, il conduit remarquablement la chaleur et l'électricité (résistivité de $50 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$) et présente une grande rigidité géométrique. Il offre une surface spécifique élevée ainsi qu'une faible perte de charge pour un débit de fluide donné.

Ces propriétés font du RVC un matériel de choix pour une électrode électrochimique, d'autant plus qu'il a été montré dans la littérature (chap. III) que le carbone vitreux est un matériau à la surface duquel la réduction de l'oxygène produit du peroxyde d'hydrogène avec une grande efficacité.

Dans le cadre de notre recherche, nous avons utilisé du RVC 100 ppi, présentant une surface spécifique de $\sim 6600 \text{ m}^2/\text{m}^3$, fourni par ERG, Materials and Aerospace Corporation [IV.26,27]. La figure IV.7, relative à une photo au microscope optique de la mousse de

RVC 100 ppi, montre très clairement la très grande porosité du matériau.

Figure IV. 7 Observation au microscope du RVC 100 ppi.



IV.2.4 Caractérisation électrochimique de la mousse de Ti 40 ppi dopée au $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ et du RVC 100 ppi : détermination du produit $k_m\lambda$

Comme rappelé au premier chapitre, la vitesse maximale à laquelle pourra être effectuée une réaction électrochimique dépend de la surface de l'électrode sur laquelle se déroule la réaction. Dans le cas d'électrodes tridimensionnelles, ces paramètres interviennent comme suit :

$$I_l = n \cdot F \cdot \lambda \cdot A_p \cdot k_m \cdot C_i^0 \quad [\text{IV.2}]$$

où I_l est le courant limite de diffusion ;
 n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique ;
 F est la constante de Faraday ;
 $k_m = D_i/\delta$ est le coefficient de diffusion D_i de l'espèce réactive i divisé par l'épaisseur de la couche limite δ ;
 λ est le rapport entre la surface réelle de l'électrode tridimensionnelle et sa surface projetée ;
 A_p est la surface projetée de l'électrode tridimensionnelle sur le collecteur de courant plan ;
 C_i^0 est la concentration en réactifs i dans le cœur de la solution.

D'un point de vue pratique cependant, la surface électrochimiquement active d'une électrode est difficile à déterminer de manière intrinsèque. Le produit $k_m\lambda$ peut cependant être calculé de manière assez directe par une mesure du courant limite de diffusion dans un système où les autres paramètres sont déterminés. Cette valeur sera toutefois dépendante de l'épaisseur de la couche limite de diffusion et donc de la vitesse de passage de l'électrolyte dans l'électrode tridimensionnelle. C'est donc l'évolution de ce coefficient $k_m\lambda$, en fonction de la vitesse de passage de l'électrolyte, qui sera utilisée pour caractériser les électrodes utilisées.

La procédure consiste à créer une limitation diffusionnelle au niveau de la surface de l'électrode de travail (dans notre cas, l'anode pour Ti/SnO₂ ou la cathode pour le RVC) dans des conditions où il n'y a pas de limitation au niveau de la contre-électrode. Concrètement, le courant est mesuré en accroissant progressivement la tension aux bornes de la cellule. Au potentiel d'équilibre, le courant traversant la cellule est nul ; ensuite, lorsque la tension augmente, le courant croît

jusqu'à l'obtention d'un palier dont la hauteur donne l'intensité du courant limite de diffusion, I_l .

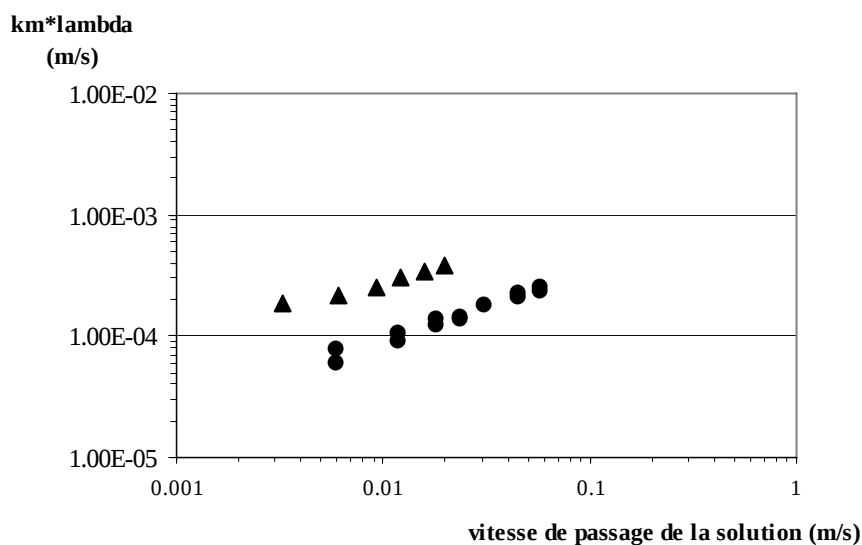
Ces mesures ont été effectuées dans une cellule type filtre-presses semblable à celle qui sera utilisée pour les essais de dégradation de composés organiques (cf. section IV.3). Dans ce type de cellule, il n'est pas toujours aisé d'installer une électrode de référence à proximité de l'électrode de travail pour mesurer le potentiel d'électrode, même si des systèmes de type capillaire de Luggin existent. Aussi, avons-nous adopté la mesure de la tension globale de la cellule, dans des conditions où la réaction à la contre-électrode sera effectivement non limitante d'un point de vue diffusionnel. A cette fin, on a utilisé un grand excès d'une espèce réagissante à une contre-électrode classique. Cette méthode présente l'avantage de ne pas devoir introduire un capillaire de Luggin dans la cellule et de ne pas modifier, même partiellement, l'hydrodynamique à proximité de l'électrode. Toute erreur de la mesure du courant limite est ainsi évitée.

De manière pratique, un électrolyte unique est pompé dans les compartiments anodique et cathodique. Cet électrolyte est une solution de Na_2SO_4 , à laquelle sont ajoutés du $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et du $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ selon un rapport de concentration cinq fois plus important pour l'espèce réagissant à la contre-électrode (ex : $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 5 * [\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lors de l'étude de la mousse de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$). La concentration en Na_2SO_4 s'élevait à 0.5 M et les concentrations en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ont atteint respectivement 0.5 mM à 5 mM vu la surface spécifique des électrodes de travail, de manière à garder un courant limite compris dans la gamme de travail du galvanostat – potentiostat (EG & G 273A) utilisé. Le couple $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, possédant un potentiel d'équilibre de 0.69 V, a été spécialement choisi car la réversibilité de la réaction d'oxydoréduction qui y est associée permet d'avoir simultanément une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode, ce qui permet de

garder constante, tout au long de l'expérience, la concentration en solution de l'espèce réactive.

La figure IV.8 reprend les valeurs de $k_m\lambda$ obtenues pour la mousse de Ti 40 ppi recouverte de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ et le RVC 100 ppi en fonction de la vitesse de passage de l'électrolyte dans le compartiment anodique ou cathodique de la cellule filtre-presse. La vitesse de passage de l'électrolyte a été déterminée sur base de la section d'entrée de l'électrolyte dans chacun des compartiments.

Figure IV. 8 : Evolution du $k_m\lambda$ en fonction de la vitesse de passage de l'électrolyte pour une mousse de titane 40 ppi recouverte de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ d'une épaisseur de 5 mm (●) et un RVC 100 ppi d'une épaisseur de 10 mm (▲)
[en collaboration avec Fockedey E., IV.25]



Nous observons, pour la mousse de titane 40 ppi dopée au $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$, un $k_m\lambda$ évoluant entre $7 \cdot 10^{-5}$ à $1.8 \cdot 10^{-4}$ m/s pour une vitesse de passage, v , passant de 0.5 à 3 cm/s. Pour le RVC 100 ppi, le $k_m\lambda$ passe de $1.9 \cdot 10^{-4}$ à $3.8 \cdot 10^{-4}$ m/s pour une vitesse de passage qui augmente de 0.3 à 2 cm/s. Des valeurs similaires ont été trouvées dans la littérature [IV.23].

Par ailleurs, ces résultats peuvent être corrélés empiriquement selon l'expression suivante [IV.70-73] :

$$k_m \cdot \lambda = a \cdot v^b \quad [\text{IV.3}]$$

Plusieurs chercheurs s'accordent pour affirmer qu'un exposant, b , compris entre 0.3 et 0.5 serait significatif d'un écoulement laminaire alors que des valeurs plus élevées, 0.45 à 0.8, seraient trouvées pour les phénomènes turbulents.

Pour nos électrodes, la corrélation aboutit à un exposant de 0.53 et 0.41, selon un coefficient de corrélation R^2 de 0.99 et 0.98, et ce respectivement pour la mousse de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 40 ppi et le RVC 100 ppi. Ces valeurs tendraient à prouver l'existence d'un écoulement transitoire laminaire-turbulent, leur caractère laminaire étant plus marqué.

L'écoulement au sein de ces électrodes est en réalité très complexe puisqu'il est triphasique. En effet, sont à considérer pour caractériser l'écoulement, les éléments suivants : l'électrode même qui est solide, l'électrolyte qui est un liquide ainsi que des bulles de gaz, gaz produits à la surface des électrodes (H_2 à la cathode et O_2 à l'anode) ou préalablement introduit dans l'électrolyte, comme cela est le cas dans notre dispositif expérimental (voir section IV.3). Selon ces caractéristiques, il est vraisemblable que l'écoulement serait de type laminaire non-stationnaire.

En outre, il est à noter que des essais de pertes de charge réalisés lors du passage d'eau, sans imposition de courant, à travers les électrodes de RVC et de mousse de titane recouverte de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ont révélé une évolution des pertes de charge en fonction de la vitesse de circulation de l'eau caractéristique d'un écoulement à prédominance laminaire.

Par ailleurs, il est important de mettre en évidence que ces électrodes tridimensionnelles permettent de développer un $k_m\lambda$ largement supérieur à celui obtenu au moyen d'une électrode plane. En effet, pour une électrode plane, Lipp et Pletcher ont mesuré, pour une vitesse de passage de l'électrolyte de 3 cm/s, un coefficient de transfert de masse de $4.5 \cdot 10^{-6}$ m/s [IV.24] Cette dernière valeur est donc approximativement 100 fois plus petite que celles obtenues pour nos électrodes tridimensionnelles.

Il est intéressant d'affiner la comparaison de ces coefficients de transfert de masse, en éliminant la composante volume des électrodes tridimensionnelles. Ainsi, pour le RVC qui présente une surface spécifique de $6600 \text{ m}^2/\text{m}^3$, l'épaisseur de l'électrode utilisée pour déterminer l'évolution du $k_m\lambda$ en fonction de la vitesse de passage de l'électrolyte étant de 10 mm, la surface développée par cette électrode tridimensionnelle pour une épaisseur infinitésimale est de $66 \text{ m}^2/\text{m}^2$. Suivant le même raisonnement, nous trouvons une valeur de $13 \text{ m}^2/\text{m}^2$ pour la mousse de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Si nous multiplions, par ces deux derniers rapports, le coefficient de transfert de masse obtenu pour une électrode plane ($4.5 \cdot 10^{-6}$ m/s), nous obtenons les valeurs suivantes : $3 \cdot 10^{-4}$ m/s et $6 \cdot 10^{-5}$ m/s. Nous constatons que ces deux dernières valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les $k_m\lambda$, respectivement pour le RVC et pour la mousse de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Cette observation laisse supposer que la nette augmentation (rapport de 100) du coefficient de transfert de masse relatif à nos électrodes tridimensionnelles par rapport à une électrode plane a pour cause principale l'accroissement de la surface développée par ces électrodes. Ces dernières ont donc un effet principalement

géométrique et non d'agitation au niveau de l'amélioration du transfert de masse.

D'un point de vue application, selon les valeurs obtenues, le recours à une électrode tridimensionnelle permettant de multiplier le coefficient de transfert de masse par un rapport 100, la densité de courant limite de diffusion augmentera dès lors selon le même rapport (cf. équation [IV.2]).

Notons que si les électrodes tridimensionnelles permettent en électrolyse l'application d'un courant plus élevé, il faut veiller à utiliser des conditions expérimentales d'électrolyse telles que les répartitions du potentiel et du courant soient les plus homogènes possibles sur toute l'épaisseur de l'électrode.

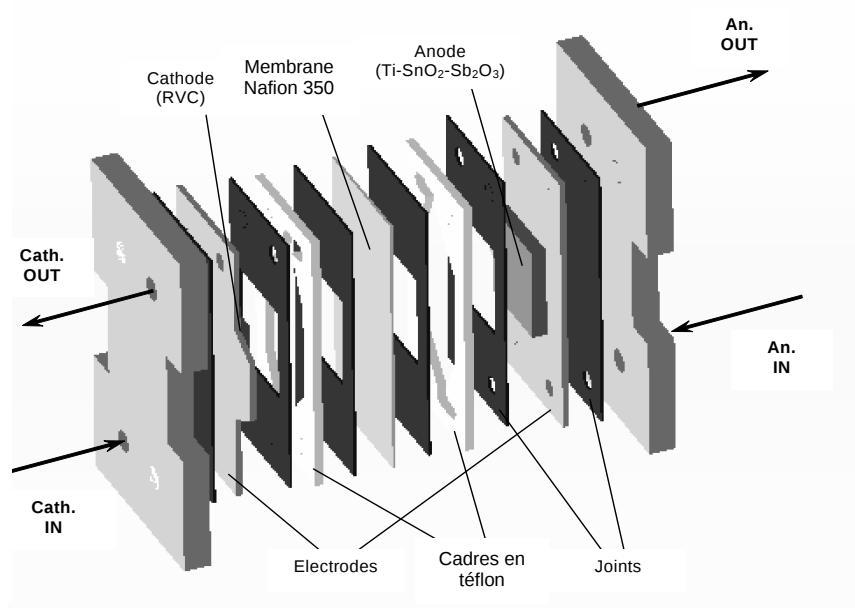
IV.3 Description technique des dispositifs expérimentaux d'électrolyse

Les expériences ont été réalisées dans une cellule électrochimique de type filtre-presse Micro Flow Cell de Electro Cell AB, schématisée à la figure IV.9. Cette cellule est en fait une cellule d'électrodialyse modifiée dont la géométrie particulière permet de forcer le passage de l'électrolyte dans les structures tridimensionnelles utilisées comme électrodes. En outre, la géométrie est telle que le flux de courant est perpendiculaire par rapport au flux de l'électrolyte.

Les électrodes tridimensionnelles sont collées à l'aide d'une colle conductrice à base d'argent, Loctite 3880, sur des plaques conductrices en inox coté cathodique et en titane coté anodique. La surface plane d'électrode tridimensionnelle est de 10 cm^2 ; des séparateurs en téflon, d'épaisseurs différentes, permettent d'ajuster l'ensemble à l'épaisseur de l'électrode tridimensionnelle. Des joints assurent l'étanchéité de la structure. Une membrane échangeuse d'ions sépare les deux compartiments de la cellule et assure le passage

des ions d'un compartiment à l'autre afin de boucler le circuit électrique. Pour la plupart des essais, on a choisi une membrane cationique Nafion 350, principalement pour ses qualités de résistance chimique et de résistance mécanique. Pour certains essais, cependant, cette membrane cationique a été remplacée par un diaphragme en Daramic (séparateur polymérique microporeux constitué principalement de polyéthylène à haut poids moléculaire, de silice amorphe et d'hydrocarbures).

Figure IV. 9 : Schéma de la cellule filtre- presse Micro Flow Cell de Electro Cell AB



Avec cette cellule filtre-presse, nous avons adopté les dispositifs expérimentaux représentés aux figures IV.10, IV.11 et IV.12 selon que l'on visait la destruction cathodique, anodique ou couplée des composés organiques.

Figure IV. 10 : Schéma du dispositif expérimental d'électrolyse cathodique de composés organiques

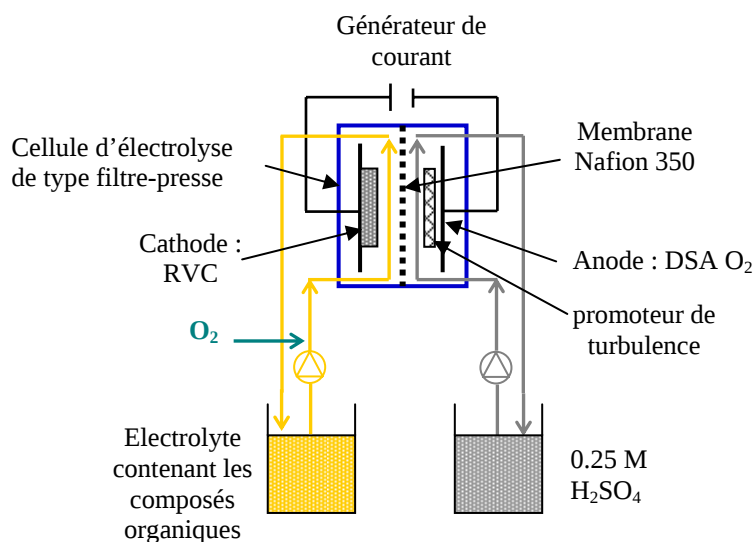
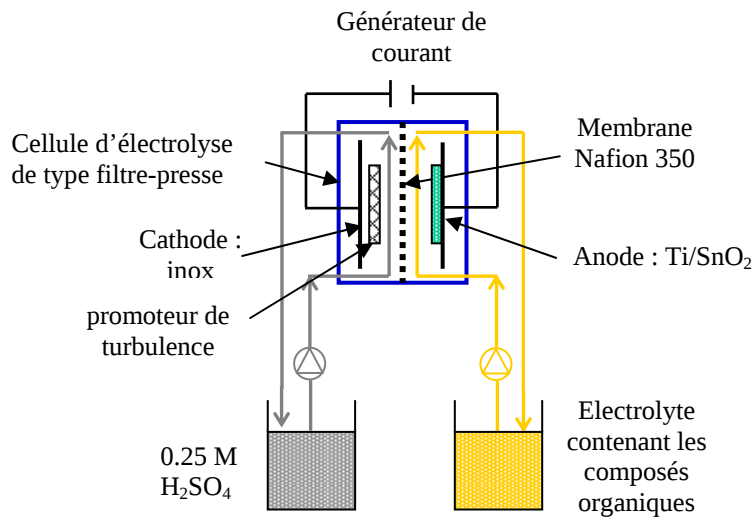


Figure IV. 11 : Schéma du dispositif expérimental d'électrolyse anodique de composés organiques

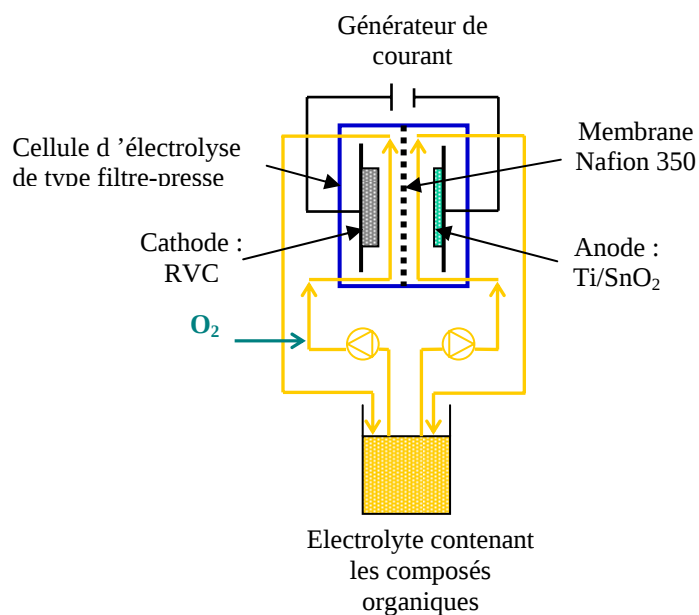


Remarquons aux figures IV.10 et IV.11 que, pour les essais d'électrodestruction cathodique ou anodique de composés organiques, deux électrolytes sont nécessaires.

Dans le cas de la destruction anodique, l'électrolyte contenant les composés organiques à oxyder circule dans le compartiment anodique de la cellule et l'électrolyte circulant dans l'autre compartiment est une solution H_2SO_4 0.25 M. La réaction à la contre-électrode, cathode en inox, est la production de H_2 .

Lorsque c'est l'électrodestruction cathodique qui est étudiée, la réaction à la contre-électrode engendre la production de O_2 sur une anode DSA- O_2 , présentant une faible surtension de dégagement d'oxygène. On utilise pour catholyte la solution à traiter et du côté anodique la solution à 0.25 M H_2SO_4 .

Figure IV. 12 : Schéma du dispositif expérimental d'électrolyse couplée de composés organiques



La diffusion dans les compartiments contenant des contre-électrodes est favorisée par un promoteur de turbulence.

Quel que soit le dispositif adopté, les électrolytes circulent de bas en haut de manière à faciliter le dégagement des bulles de gaz produites par certaines réactions électrochimiques aux électrodes. Les pompes utilisées sont des pompes à palettes à moteur Masterflex, System model N°7553-77, 6-600 rpm, Cole Parmer Instrument Company, munies d'un modular contrôleur L/S ; les têtes de pompes sont fournies par Micropump sous la référence Mode P/N 10134. Un agitateur magnétique avec puce agitatrice permet l'homogénéisation des électrolytes avant leur pompage dans la cellule d'électrolyse.

Les essais ont été réalisés à courant constant, ce qui est le mode de fonctionnement habituel en industrie ; le générateur utilisé est un générateur de type EA PS 2032-050 dont les limites d'utilisation sont 0-32 V en tension et 0-5 A en courant. Le générateur dispose d'un voltmètre et d'un ampèremètre. La tension aux bornes du générateur correspond quasiment à celle trouvée aux bornes de la cellule, les chutes ohmiques dans les câbles et raccords étant négligeables.

L'oxygène, O₂ « premier » (900 %_v O₂) fourni par Air product, est introduit dans le circuit cathodique à l'aide d'un débitmètre à flotteur Krohne DK800/R muni d'une vanne à pointeau à sa sortie. Ce débitmètre est précédé d'un régulateur de précision, Bellofram type R70.

La régulation du pH est effectuée automatiquement grâce à un contrôleur Consort R305, relié à une sonde de pH Hamilton 238-000, actionnant une des deux pompes de type Prominent Gamma/4 0216 véhiculant une solution acide (H₂SO₄) ou basique (NaOH) de manière à maintenir le pH dans la gamme désirée.

Le potentiel et la concentration en oxygène des électrolytes ont été mesurés, respectivement avec une électrode de référence Ag/AgCl

et un oxymètre Consort Z921 muni d'une électrode galvanique Zn/Ag ou Pb/Ag.

Les évolutions de la tension de cellule, du pH et du potentiel de l'électrolyte ont été suivies en continu à l'aide d'une acquisition de données via un ordinateur muni d'une carte Keithley DAS-801.

Toutes les solutions synthétiques ont été préparées à base d'eau dé-ionisée et à l'aide de réactifs de pureté analytique.

IV.4 Choix des composés organiques sur lesquels seront effectuées l'étude et l'optimisation du système d'électro-oxydation couplée

L'étude et l'optimisation du système d'électrolyse couplée, via une oxydation anodique directe sur une mousse Ti/SnO₂ et une oxydation indirecte à la cathode indirecte Electro-Fenton, pourraient être réalisées sur un effluent industriel. Cependant, vu les fluctuations très fréquentes et parfois importantes de la composition de tels effluents en fonction des conditions de production, il nous a semblé plus efficace, dans un premier temps, de travailler avec une solution synthétique contenant un composé organique réfractaire bien défini. Dans un second temps, le système électrochimique d'électro-oxydation couplée sera testé sur des effluents industriels, une fois que les mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires auront été compris.

Dans cette optique, nous avons décidé d'étudier l'électrodestruction de deux composés organiques : le formaldéhyde et le phénol. Ces deux composés n'ont pas été choisis au hasard. En effet, tous deux sont des produits assez largement utilisés, pouvant induire des problèmes environnementaux vu leur toxicité. De plus, leur destruction a déjà été étudiée, dans la littérature, selon différents systèmes électrochimiques [IV.6,7,9,11-13,25,31-55]. Les résultats de

ces différentes études nous aideront ainsi notamment pour la compréhension du système d'électro-oxydation couplée et nous permettront de comparer l'efficacité de ce dernier par rapport à celle d'autres systèmes d'électrodestruction.

Le formaldéhyde, CHOH , appelé communément formol, est un produit désinfectant bien connu dans le secteur hospitalier. Il est également utilisé dans diverses industries chimiques comme composé de base pour la polymérisation, agent de synthèse, agent de tannerie, bactéricide, conservateur. La production annuelle, aux Etats-Unis, du formaldéhyde est supérieure à 6 millions de tonnes. Malheureusement, le formaldéhyde peut causer des effets polluants très néfastes, même à faibles concentrations. Il induit ainsi des dommages à l'environnement aquatique pour une concentration de 1 mg/l. Chez l'homme, le formaldéhyde est aisément absorbé par les poumons et l'appareil gastro-intestinal et, dans une moindre mesure, par la peau. Des études récentes suggèrent d'ailleurs que le formaldéhyde pourrait être cancérigène. Sa valeur limite du seuil TLV ("threshold-limit", valeur qui se réfère à la concentration maximale en dessous de laquelle il est estimé que tout travailleur peut être exposé de manière répétée sans aucun effet nocif pour sa santé) est de 0.3 ppm [IV.56]. Comme le formaldéhyde est toxique pour la majorité des micro-organismes, il est donc indispensable de réduire sa concentration dans les effluents par une technologie autre que le traitement biologique classique [IV.43,46,48].

Le phénol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, est aussi utilisé largement en chimie organique industrielle. Sa capacité de production mondiale, en 2005, était de $8\,800\,10^3$ t/an. Environ 2 millions de tonnes de phénol sont utilisées dans l'Union Européenne pour induire toute une gamme de produits : des résines phénoliques (fabrication de peinture, d'adhésif, de lubrifiants), du bisphénol A, de l'oxyde de polyphénylène (pour résines epoxy et polycarbonate), des intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone) intervenant dans la fabrication du nylon, et de l'aniline. En outre, le phénol sert en chimie

fine à la fabrication de nombreux produits, qui ne sont pas synthétisés en grande quantité, mais dont l'importance est grande : acide salicylique pour la synthèse de l'aspirine, acétylparaaminophénol pour le paracétamol, chlorophénols pour les herbicides, hydroquinone et dérivés pour la photographie et l'alimentation. [IV.6,41,57,58]

Le phénol, réactif intermédiaire dans la fabrication de nombreux produits chimiques, se retrouve en tant que polluant dans divers effluents industriels produits et principalement dans les secteurs de l'industrie pharmaceutique, du raffinage pétrolier, du traitement de l'acier et de métaux, de la fabrication du papier et du bois.

Or, parmi les différents polluants, le phénol est un composé particulièrement nocif pour le biotope. Il est toxique pour les poissons à un niveau de concentration de 2 ppm et est considéré comme létal pour la majorité de la faune et de la flore aquatique exposée à des concentrations en phénol de 10 à 100 ppm, pendant 96 heures [IV.11].

Chez l'homme, les effets nocifs rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées et, dans les cas les plus sévères, des corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose. Par ailleurs, les vapeurs de phénol sont absorbées de 70 à 80 % par l'homme après une exposition de 6 heures si sa concentration dans l'air est comprise entre 1.6 et 5.2 ppm. Après absorption, le phénol est rapidement distribué dans tous les tissus, principalement le cerveau et les reins. Notons que le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie 3 : substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets mutagènes. La valeur limite du seuil TLV du phénol est de 5 ppm [IV.59,60]. En outre, la directive CEE de 1980 impose une concentration maximale admissible en phénol dans l'eau destinée à la consommation humaine inférieure ou égale à 0.5 µg/l [IV.61]. Il est utile de noter que bien que le phénol soit biodégradable, il ne l'est que sous certaines conditions très strictes et pour des effluents à faible concentration en phénol [IV.6,11].

Différentes technologies peuvent être appliquées pour minimiser les concentrations du formol ou du phénol dans les effluents industriels. Elles peuvent être classées en deux catégories : les techniques récupératrices qui recyclent le composé récupéré dans le procédé ou permettent sa mise en décharge et les techniques destructrices qui éliminent définitivement le polluant. [IV.6,58]

Parmi les méthodes récupératrices, l'extraction par solvant et l'adsorption sur résine échangeuse d'ions peuvent être appliquées à la récupération du phénol. Néanmoins, ces techniques impliquent un procédé complet de régénération du solvant et de la résine. De plus, les solvants utilisés pour extraire le phénol ont une solubilité non négligeable dans l'eau, ce qui implique, après le processus d'extraction, une étape supplémentaire d'élimination de ce solvant des effluents. Dans le cas du traitement de l'effluent contenant du phénol par résine échangeuse d'ions, la concentration en phénol adsorbé sur la résine dépend fortement de sa concentration dans l'effluent : il est donc très difficile d'éliminer totalement le phénol.

Une autre technique de récupération possible est l'adsorption des composés organiques sur du carbone activé, les produits captés étant ensuite récupérés par stripping caustique. Dans certains cas, ce système ne suffit pas et plusieurs étapes plus coûteuses sont nécessaires : le stripping à la vapeur ou la réactivation thermique du carbone dans un four où la matière organique est décomposée en CO_2 .

Comme méthodes destructrices, on notera essentiellement les traitements chimiques. Pour les effluents contenant du formaldéhyde ou du phénol, le chlore, le permanganate de potassium, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, avec ou sans ajout de fer dans l'effluent, peuvent être utilisés. Cependant, le recours à certains de ces réactifs présente quelques inconvénients : la combustion des polluants organiques n'est pas toujours complète, le chlore engendre des composés organochlorés carcinogènes, le permanganate, assez coûteux, génère des boues à traiter (MnO_2).

L'incinération peut également être utilisée pour détruire des composés organiques mais son coût est élevé, et ce d'autant plus que l'effluent contenant les composés organiques est moins concentré. De plus, leur incinération peut entraîner l'émission, dans les gaz de combustion, de composés très toxiques si elle n'est pas effectuée dans des conditions fortement contrôlées.

Récemment, des processus d'oxydation poussée ont été étudiés (O_3 , O_3/H_2O_2 , UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , O_3 /UV/ H_2O_2 , Fe^{2+}/H_2O et photocatalyse). Dans le cas du phénol, il semble qu'aucun des processus combinés d'ozonation n'améliore sa vitesse de dégradation par rapport à un simple processus d'ozonation, un faible effet inhibiteur a même été observé. Pour les processus UV, par contre, la vitesse de destruction du phénol peut être cinq fois plus rapide si on fait appel au processus combiné UV/ H_2O_2 par rapport à ce qui est observé lorsque l'UV est utilisé seul. Le procédé impliquant la réaction de Fenton est de loin cinétiquement le plus favorable, 40 fois plus que les processus UV et de photocatalyse et 5 fois plus que l'ozonation [IV.40].

IV.5 Description des méthodes analytiques utilisées pour le suivi de l'électrodestruction des composés organiques et calcul du rendement faradique de dégradation de la DCO

Pour évaluer les performances de l'électro-oxydation couplée du formol, du phénol et de composés organiques d'effluents industriels, il est nécessaire de pouvoir déterminer les concentrations de divers composés en solution en cours d'électrolyse.

Ainsi, lors des essais d'électrodestruction du phénol ou du formol, des échantillons ont été prélevés régulièrement en cours d'expérimentation et analysés par spectrophotométrie d'absorption pour les concentrations en phénol ou en formaldéhyde et par

chromatographie ionique pour la concentration en acide formique, l'un des composés de dégradation du formol.

Dans tous nos essais, nous avons suivi l'évolution de la DCO par spectrophotométrie d'absorption. La DBO, demande biologique en oxygène, a également été analysée par la méthode manométrique OxiTop, dans certains cas.

Lors de la destruction cathodique selon le mécanisme Electro-Fenton, la concentration en fer total des solutions a été mesurée par spectrophotométrie d'émission, tandis que les concentrations en ions ferreux et ferriques ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption.

Les principes des différentes techniques analytiques précitées sont rappelés ci-après. Nous avons également repris ici la méthode de calcul du rendement faradique de destruction de la DCO, critère essentiel pour évaluer l'efficacité de l'électrodestruction.

IV.5.1 Description des méthodes d'analyse utilisées

IV.5.1.1 La spectrophotométrie d'absorption

La spectrophotométrie d'absorption [IV.62,64-66] est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer aussi bien qualitativement que quantitativement des ions ou des molécules présents dans une solution, sans la modifier ou l'altérer. Cette technique utilise la propriété de ces ions ou molécules de pouvoir passer de l'état fondamental à un état excité par absorption d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate.

La spectrophotométrie d'absorption mesure en fait les variations d'intensité d'un faisceau lumineux lors de la traversée

d'une solution (figure IV.13). Pour une longueur d'onde donnée, λ , le nombre de photons absorbés dépend de l'espèce chimique présente en solution, de sa concentration (C) et de l'épaisseur (l) de solution traversée par le faisceau incident. Beer (1850), reprenant les travaux de Lambert, a proposé la formule suivante pour décrire l'absorption en solution peu concentrée:

$$A = \log (I_o(l) / I(l)) = \varepsilon_l l C \quad [\text{IV.3}]$$

où A est l'absorbance ;

$I_o(l)$ représente l'intensité du faisceau avant traversée de la cuve ;

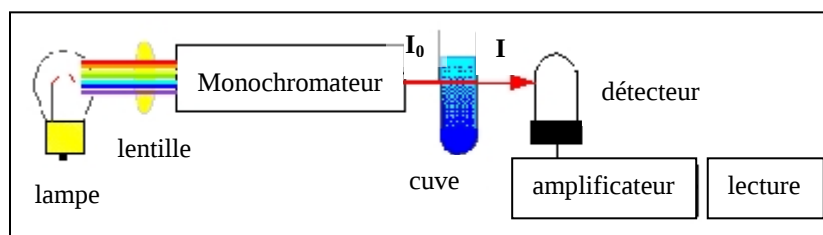
$I(l)$ représente l'intensité du faisceau après traversée de la cuve ;

ε_l est un coefficient caractéristique de la substance (pour un solvant donné), appelé coefficient d'extinction molaire ;

Le spectrophotomètre est schématisé à la figure IV.13, il est constitué :

- d'une source lumineuse polychromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène) ;
- d'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde à partir de la lumière blanche. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche, la sélection se faisant à l'aide d'une fente ;
- d'une cuve contenant un échantillon de solution de l'espèce que l'on étudie ;
- d'une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit ;
- d'un détecteur électronique dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse. L'affichage la donne en pourcentage de transmission $T (\%) = I / I_o \times 100$ et/ou en absorbance A (ou densité optique DO) $= \log (I_o / I)$.

Figure IV. 13 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption



Connaissant le spectre d'absorption d'une espèce chimique, on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde, les variations d'intensité d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur de solutions de concentrations diverses. Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe $A = f(C)$ reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée (à λ et l constantes). Cette courbe est une courbe d'étalonnage qui sera utilisée ensuite pour déterminer la concentration inconnue de cette substance en solution par simple mesure de son absorbance et report de la valeur sur la courbe $A = f(C)$.

Les concentrations en phénol, formaldéhyde et en ions ferreux et ferrique, ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption.

Pour le dosage du phénol, on a utilisé un spectrophotomètre *HACH DR/4000U* muni du logiciel *Spectro*. Le spectre du phénol est caractérisé par deux pics, l'un à 234 nm et l'autre à 288 nm. Les analyses pour ces deux pics sont réalisées, les valeurs correspondant au pic qui présente la meilleure superposition permet de déterminer la concentration en phénol.

Le formaldéhyde a été dosé, après réaction avec l'acide chromotropique, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda20, à la longueur d'onde de 570 nm.

Les analyses d'ions ferreux et ferriques par spectrophotométrie d'absorption sont un peu plus complexes. Pour l'ion ferreux, préalablement à la mesure au spectrophotomètre, il s'agit de le faire réagir avec la 1,10-Phénanthroline pour produire le complexe $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ caractérisé par une coloration rouge-orange. La concentration de ce complexe, et donc de l'ion ferreux, sera ensuite déterminée, à l'aide du spectrophotomètre *HACH DR/4000U*, par mesure de l'absorption à la longueur d'onde de 515 nm. Pour l'ion ferrique, ce dernier doit être mis en présence d'un large excès de thiocyanate pour obtenir le complexe $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ qui est dosé à la longueur d'onde 480 nm [IV.63,64].

IV.5.1.2 La spectrophotométrie d'émission

La spectrophotométrie d'émission [IV.62,64] a pour objet l'analyse d'un échantillon de la solution par la mesure de l'intensité du rayonnement émis lorsque cet échantillon est excité par une énergie suffisante. Le spectrophotomètre va alors décomposer optiquement le rayonnement émis en le faisant passer dans un système optique, qui séparera les raies caractéristiques de tous les éléments présents dans l'échantillon, l'intensité lumineuse de chaque raie étant directement liée à la concentration chimique de l'élément.

Le spectrophotomètre d'émission utilisé est un Thermo Jarrel Ash Iris advantage. L'excitation de l'échantillon est réalisée au moyen d'une torche à plasma (Inductively Coupled Plasma : ICP). Le plasma est créé par un flux d'argon soumis à des champs magnétique et électrique à haute fréquence.

Les concentrations en fer, étain et antimoine dans l'électrolyte ont été déterminées aux longueurs d'onde respectives de 259 nm, 189 nm et 217 nm.

IV.5.1.3 La chromatographie ionique

La chromatographie ionique [IV.67-69] est basée sur les propriétés de résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions, conditionnée dans une colonne chromatographique, circule en permanence un éluant. On injecte une très faible quantité de la solution à analyser et les ions à doser se fixent sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant circulant en permanence, les ions sont ensuite progressivement désorbés en fonction de leur taille, leur charge, leur polarisabilité et leur degré d'hydratation. La colonne permet ainsi de séparer les différents ions en fonction de leurs temps de rétention respectifs.

Les espèces ioniques quittant la colonne sont détectées par conductimétrie, cette mesure étant directement proportionnelle à leur concentration. L'identification de l'espèce ionique est assurée par la comparaison des temps de rétention des différents pics observés avec ceux de standards ; quant à la hauteur ou à la surface des pics, elles permettent leur détermination quantitative.

L'acide formique a été dosé par chromatographie ionique, à l'aide d'un chromatographe Dionex DX300, sur colonne anionique Dionex AS14. L'éluant utilisé est constitué d'une solution de Na_2CO_3 3.5 mM et de NaHCO_3 1 mM.

IV.5.1.4 Méthode manométrique de détermination de la DBO

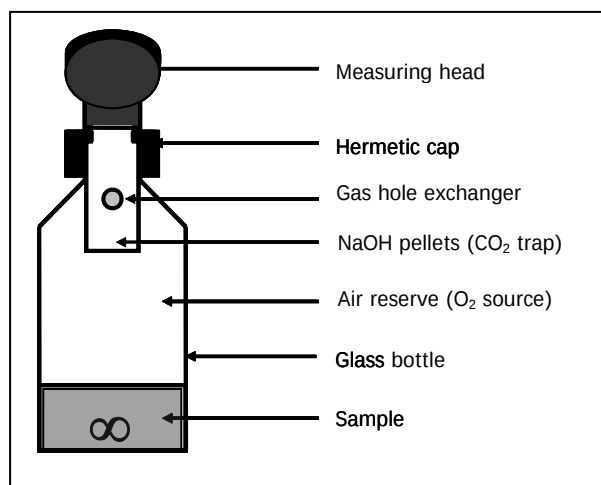
La DBO, demande biologique en oxygène, peut être mesurée pour suivre l'influence de l'électro-oxydation sur la biodégradabilité de l'effluent traité. La mesure de DBO est effectuée par la méthode manométrique OxiTop.

La DBO correspond à la quantité d'oxygène consommée à 20°C et dans l'obscurité, dans un flacon fermé contenant un volume déterminé d'air, permettant d'assurer l'oxydation, par voie biologique, des matières organiques présentes dans l'effluent. Généralement, sa mesure dure cinq jours. Cette DBO₅ n'est normalement représentative que de la pollution organique carbonée biodégradable.

La mesure de la DBO par méthode manométrique OxiTop (figure IV.14) repose sur la mesure d'une différence de pression dans une bouteille OxiTop. Les micro-organismes consomment de l'oxygène et rejettent du dioxyde de carbone. Comme ce dernier est piégé dans une pastille de soude, il y a création d'une dépression qui est alors mesurée.

L'effluent dont la DBO est à analyser est mis dans une bouteille OxiTop. Si nécessaire, des nutriments minéraux sont ajoutés (NH_4Cl , K_2HPO_4) de manière à obtenir des rapports COD/N/P de 100/5/1. Ensuite, l'échantillon est inoculé à l'aide d'une boue activée (2 % v/v) qui a été préalablement lavée avec une solution de sel et concentrée trois fois. Pour éviter toutes interférences, la nitrification est inhibée par ajout de quelques gouttes (fonction du niveau de DCO) de NTH 600 (N-Allylthiourea $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$). L'analyse est effectuée alors sous agitation contrôlée, dans l'obscurité et à 20°C, le pH de la solution ayant été préalablement ramené à 7.

Figure IV. 14 : Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO par mesure manométrique



Les résultats peuvent également être exprimés en terme de biodégradabilité, définie comme le rapport de la DBO par la DCO de l'échantillon, soit la fraction de la DCO qui est biodégradable.

IV.5.2 Suivi de la DCO et calcul du rendement faradique d'électrodestruction de la DCO

Le suivi de la destruction des composés organiques, comme le formaldéhyde et le phénol, peut être assuré en déterminant l'évolution de leur concentration en solution en cours d'électrolyse. Cependant, cette valeur ne permet pas de savoir si la disparition des composés par oxydation n'entraîne pas la formation de produits secondaires. Pour intégrer ceux-ci, nous avons aussi suivi la DCO ou demande chimique en oxygène. Cette dernière correspond à la quantité d'oxygène

nécessaire pour oxyder chimiquement toutes les espèces oxydables en solution. Elle est exprimée en gramme O_2 par litre.

IV.5.2.1 Détermination de la DCO par spectrophotométrie d'absorption

La détermination de la DCO est basée sur une mesure par spectrophotométrie d'absorption à l'aide du spectrophotomètre *HACH DR/4000U* et de tubes Hach. Dans ces tubes, une réaction redox, précédant la mesure par spectrophotométrie [IV.64], est réalisée entre les composés responsables de la DCO et un oxydant puissant, l'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) qui sera réduit en ion chromique (Cr^{3+}).

Lors de cette réaction redox, le chrome passe de l'étage d'oxydation 6+ à l'étage d'oxydation 3+, deux espèces colorées différemment et absorbant dans le spectre visible sur des longueurs d'onde différentes : l'ion chromate absorbe fortement les longueurs d'onde dans la région des 400 nm, de manière sélective vis-à-vis de l'ion chromique, alors que ce dernier absorbe fortement les longueurs d'onde proches de 600 nm, région où l'absorption de l'ion dichromate est quasi nulle.

La DCO sera déterminée de manière indirecte par la mesure de la concentration en ions chromique ou dichromate. Plus précisément, par mesure colorimétrique, pour la gamme de DCO comprise entre 0 et 150 mg/l, la quantité de dichromate non consommée est déterminée ; pour les gammes ayant une DCO de 0-1500 et 0-15000 mg/l, c'est la quantité de Cr^{3+} produit qui est mesurée.

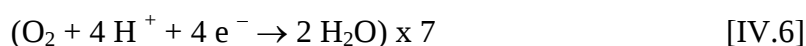
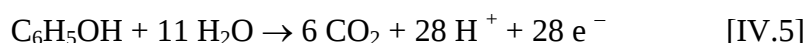
Le réactif contenu dans les tubes Hach contient également des sels d'argent et de mercure. L'argent est un catalyseur tandis que le sel de mercure est utilisé pour complexer l'ion chlorure, susceptible d'être présent en solution, et empêcher son oxydation qui pourrait interférer avec celle des molécules responsables de la DCO.

IV.5.2.2 Détermination du rendement faradique d'électrodestruction de la DCO

Avant de définir le rendement faradique de destruction de la DCO, voyons d'abord comment calculer la DCO, en prenant comme exemple l'oxydation complète du phénol :



Cette équation peut être décomposée en deux demi-équations redox :



On peut en déduire qu'à 1 g/l de phénol correspond dès lors une DCO de 2.38 g/l.

Si nous considérons x grammes de DCO, la charge électrique théoriquement nécessaire pour les dégrader, Q_{th} , peut être calculée à l'aide de l'équation de Faraday :

$$Q_{th} = t \cdot I = \frac{n \cdot F \cdot x}{MM} \quad [\text{IV.7}]$$

avec Q_{th} : la charge électrique théorique (C) ;
 t : le temps (s) ;
 I : le courant (A) ;
 n : le nombre d'électrons échangés c'est-à-dire 4 ;
 F : la constante de Faraday (96485 C/mol) ;
 x : la masse de DCO dégradée (g) qui est calculée sur base des concentrations en DCO et du volume de l'électrolyte tout au long de l'expérience, tout en tenant compte de la prise d'échantillons ;

MM : la masse molaire de l'élément considéré, ici 32 (g/mol).

En rapportant cette valeur de charge électrique théorique à la valeur de la charge électrique réellement fournie au système, Q_r , pour dégrader ces x grammes de DCO, nous pouvons calculer le rendement faradique de destruction de la DCO :

$$\eta = \frac{Q_{th}}{Q_r} \cdot 100 \quad [IV.8]$$

Ce rendement faradique permet d'évaluer l'efficacité de la réaction électrochimique ; il peut être instantané, en le calculant entre deux prises d'échantillon, ou global. C'est essentiellement ce dernier qui a été pris en considération pour interpréter nos résultats.

Par ailleurs, les variations de volume de l'électrolyte en cours d'essai, variation due essentiellement à la régulation de pH, ainsi que les échantillons prélevés ont été pris en compte pour le calcul du rendement faradique.