

Introduction générale

A l'heure où la demande industrielle est grandissante, suite à l'accroissement rapide de la population mondiale, il y a une prise de conscience générale des effets nocifs et toxiques qu'induisent certains effluents industriels sur l'environnement. Les pressions tant législatives que sociales et environnementales sont de plus en plus importantes pour l'utilisation de « procédés à pollution zéro ».

Dans ce contexte, la technique électrochimique peut jouer un rôle important. En effet, l'électrochimie offre une approche prometteuse au niveau de la prévention de problèmes de pollution dans les processus industriels de par son avantage de compatibilité environnementale liée à la nature même du réactant mis en jeu : l'électron, « a clean reactant ». En effet, contrairement aux réactions faisant intervenir des réactifs chimiques, le transfert d'électrons n'induit, dans la grande majorité des cas, aucune production de sous-produits, alors que les réactifs chimiques habituels mis en jeu entraînent bien souvent des traitements ultérieurs. Cependant, il est à noter que le recours à cette technique implique le transfert d'électrons au niveau d'une surface (l'électrode), ce qui nécessite, si l'on ne veut pas rencontrer trop rapidement de limitation cinétique, le recours au développement technologique du design des électrodes et de la cellule d'électrolyse.

En outre, malgré que l'électrochimie induise, de par son réactif principal l'électron (et donc le courant), un coût énergétique ainsi qu'un investissement qui peut être important, cette technique offre par ailleurs de nombreux avantages :

- *souplesse d'emploi et polyvalence* : l'électrochimie peut être utilisée afin de réduire ou oxyder, directement ou indirectement, de nombreux polluants d'effluents liquides, gazeux et solides et ce dans une large gamme de capacité

de traitement. Elle peut en outre concentrer ou diluer ces polluants ;

- *rendement énergétique élevé* : les processus électrochimiques requièrent généralement des températures de travail inférieures à celles des procédés chimiques classiques. En outre, un choix judicieux du design de la cellule d'électrolyse et des électrodes ainsi que des conditions opératoires permet de minimiser l'inhomogénéité de distribution de courant, les surtensions et les réactions parasites, avec pour conséquence directe une diminution de la consommation énergétique ;
- *facilité d'automation* : les variables inhérentes à un système électrochimique, comme l'intensité du courant électrique ou la tension, sont particulièrement appropriées à l'automation et au contrôle du procédé.

L'électrochimie peut intervenir dans la stratégie de protection environnementale selon deux principes. En effet, la technologie électrochimique peut intervenir dans le cadre de la modification de procédés existants et du développement de nouveaux procédés ou produits ayant des effets moins nocifs sur l'environnement, c'est le cadre des « procédés intégrant la protection environnementale » ; ce qui inclut également le recyclage de matières valorisables. Par ailleurs, l'électrochimie peut également intervenir comme étape de purification de différents effluents industriels (gaz, liquide et solide) afin d'en diminuer les concentrations en composés toxiques. C'est dans ce dernier cadre que s'inscrit cette thèse et plus spécifiquement pour la destruction de composés organiques réfractaires.

Cette thèse a donc pour objectifs l'étude et l'optimisation d'un système d'électrolyse, permettant d'oxyder des composés organiques non biocompatibles, en vue de sa possible intégration dans le traitement d'effluents industriels. L'originalité du système d'électrolyse étudié réside dans le fait que les réactions d'oxydation

anodique sont couplées à un mécanisme d'oxydation indirecte cathodique. Les électrons transférés tant à l'anode qu'à la cathode sont donc utilisés essentiellement pour oxyder des composés organiques. De plus, les électrodes mises en œuvre sont des électrodes tridimensionnelles permettant, vu leur surface spécifique élevée et leur structure particulière, de travailler à des densités de courant plus élevées que ne le permettent les électrodes planes. Le passage de l'électrolyte au sein de l'électrode tridimensionnelle est assuré dans une cellule de type filtre-presse.

La thèse est divisée en 9 chapitres.

Les trois premiers chapitres traitent de la bibliographie. Le premier reprend les notions électrochimiques nécessaires à la compréhension de cette thèse. Le deuxième résume l'apport de la technologie électrochimique dans la résolution de problèmes environnementaux et plus spécifiquement pour le traitement d'effluents industriels aqueux. Quant au troisième chapitre, il consiste en une bibliographie détaillée des différents systèmes d'électrolyse susceptibles d'être appliqués pour la destruction de composés organiques.

Sur base de cette étude bibliographique, nous déterminerons dans le quatrième chapitre le procédé d'électro-oxydation couplée qui est étudié dans cette thèse : oxydation anodique sur une mousse de titane recouverte d'oxyde d'étain, couplée à l'oxydation indirecte cathodique par le mécanisme Electro-Fenton via la formation de peroxyde, par réduction d'oxygène sur une électrode RVC. Nous y détaillons, également, les différents schémas expérimentaux ainsi que les techniques d'analyse.

Le cinquième chapitre est consacré à l'électro-oxydation couplée du formol. Nous y montrons l'efficacité de la technique par rapport aux oxydations anodique et cathodique seules et nous proposons également, sur base des analyses en DCO, formol et acide

formique en cours d'électrolyse, le mécanisme réactionnel mis en jeu pour aboutir à la combustion du formol.

Les deux chapitres suivants se rapportent à l'électrodestruction du phénol. Dans le chapitre VI, a été étudiée l'influence, sur l'efficacité de l'électro-oxydation couplée du phénol et de la DCO associée, de divers paramètres opératoires : la densité de courant, la valence sous laquelle le fer est introduit dans l'électrolyte et sa concentration, le débit d'injection de l'oxygène, la zone de pH imposée, la conductivité de l'électrolyte. En outre, nous avons également examiné la biodégradabilité de solutions de phénol à différents stades de prédégradation électrochimique.

Suite aux résultats mis en évidence dans le chapitre IV, il nous a paru important d'étudier la seule électro-oxydation indirecte cathodique du phénol afin de comprendre de manière plus approfondie l'influence des différents paramètres sur l'efficacité de l'électro-oxydation. Les résultats de l'étude du mécanisme d'électro-oxydation indirecte cathodique du phénol ont été résumés, dans le chapitre VII, sur base des mêmes paramètres que ceux étudiés lors de l'électrolyse couplée et de deux éléments nouveaux, à savoir la vitesse de circulation du catholyte et l'épaisseur de la cathode RVC. Cette étude a conduit à une amélioration notable de l'efficacité de l'électrolyse.

Le chapitre VIII porte sur l'étude voltampérométrique des réactions à la surface du carbone vitreux. Elle a eu pour objets de vérifier et d'éclaircir certaines des hypothèses présentées aux chapitres VI et VII, relatives aux réactions engendrées à la surface du RVC.

Le système d'électro-oxydation couplée, étudié et optimisé, a été testé ensuite sur différents effluents industriels de concentration en DCO relativement élevée (~8-20 g/l) ou relativement faible (100-3000 mg/l). Les résultats obtenus sont présentés au chapitre IX. Au cours de ces études concernant l'objectif final de la thèse, nous avons mis en évidence l'influence notable de la vitesse de circulation de l'électrolyte sur les performances obtenues et avons en outre

déterminé les conditions générales, principalement la concentration en DCO de l'effluent et le positionnement de la technique d'électrolyse en aval ou en amont d'un traitement biologique, pour lesquelles l'électro-oxydation peut être réellement envisagée, tant scientifiquement qu'économiquement, pour détruire les composés organiques réfractaires des effluents.

Dans la conclusion finale, outre le résumé des principaux résultats obtenus lors de notre étude, un cahier des charges succinct est proposé pour analyser la possible application de la technique d'électro-oxydation pour la destruction des composés organiques réfractaires de tout effluent industriel. Ce cahier des charges contient une proposition de plan expérimental qui pourrait être appliqué afin de tester et optimiser l'application de la technique électrochimique sur l'effluent industriel visé.

