

Chapitre VII Etude détaillée de la destruction électrochimique cathodique du phénol

Comme expliqué précédemment, nous avons décidé d'étudier en profondeur l'influence de divers paramètres opératoires importants sur la seule électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol. Il s'agit de : la densité de courant, du débit d'injection de l'oxygène, de la concentration fer du catholyte, de sa conductivité, du pH, du débit de circulation du catholyte et de l'épaisseur du RVC.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le dispositif expérimental présenté à la figure IV.10 du chapitre IV. Pour rappel, dans ce cas, deux électrolytes différents sont nécessaires : un catholyte, contenant le phénol, qui circule dans le compartiment cathodique, et un anolyte, constitué d'une solution à 0.25 molaire d' H_2SO_4 . Dans le compartiment anodique, l'anode utilisée est une anode à faible surtension de dégagement d'oxygène, soit une DSA O_2 , afin de minimiser la tension de cellule globale et la puissance énergétique. La cathode est une électrode de RVC 100 ppi ayant, pour la majorité des essais, une épaisseur de 10 millimètres. La membrane permettant la jonction entre les deux compartiments a toujours été une membrane cationique Nafion 350.

Notons que tous ces essais ont été effectués avec un catholyte titrant 0.5 g/l de phénol (1.2 g/l de DCO) afin de pouvoir mener les essais durant 7 heures. La suppression de l'oxydation anodique de la DCO entraîne, en effet, une diminution sensible des performances, ce qui aurait nécessité, pour une concentration en phénol du catholyte de 0.75 g/l, la poursuite des électro-oxydations cathodiques durant parfois 10 à 15 heures pour parvenir à bien mettre en évidence l'impact de la seule électro-oxydation indirecte à la cathode.

VII.1 Influence de la densité de courant

VII.1.1 Influence de la densité de courant sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol

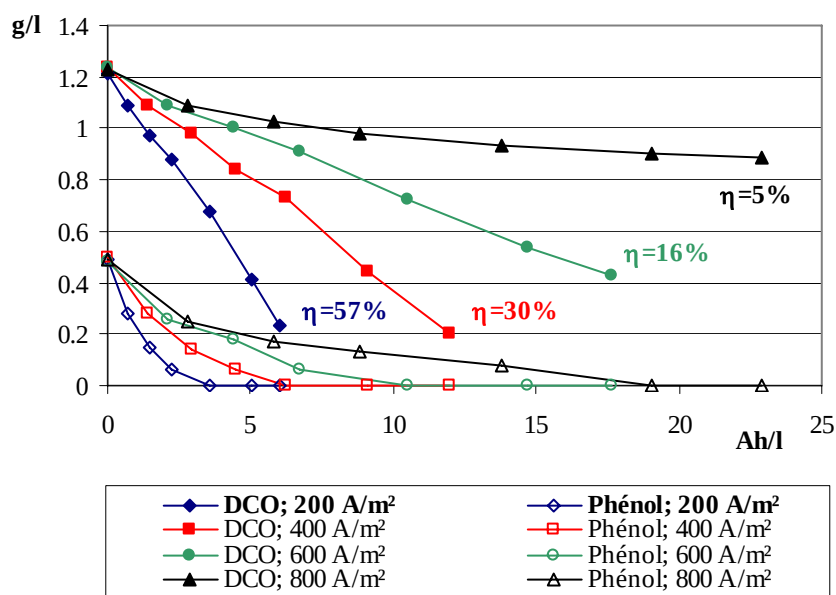
Cette étude a démarré par l'examen de l'influence d'une densité de courant variant entre de 200 et 800 A/m². Lors des essais, les conditions opératoires standards ont été choisies sur base des résultats des essais d'électro-oxydation couplée du phénol. Cependant, la conductivité des solutions a été portée à 29 mS/cm (35.5 g/l Na₂SO₄) au lieu de 8 mS/cm (8.3 g/l Na₂SO₄). Les conditions opératoires utilisées sont reprises au tableau VII.1.

Tableau VII. 1 : Conditions opératoires générales des essais portant sur l'étude de l'influence de la densité de courant, lors de l'électrodestruction cathodique du phénol

Anode	DSA O ₂
Anolyte	H ₂ SO ₄ 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de Phénol à 0.5 g/l, (conductivité 29 mS) + 80 mg/l Fe + 0.25 M Na ₂ SO ₄
Séparateur	Nafion 350
Débit de l'anolyte	300 ml/min
Débit du catholyte	300 ml/min
Débit d'oxygène	30 ml/min
Stabilisation pH	2.75-3.25
Température	Ambiante
Durée	7 heures

La figure VII.1 montre, pour ces essais, les évolutions de la concentration en phénol et de la DCO du catholyte en fonction de la charge électrique fournie. On y a repris, en outre, au regard de chaque valeur de DCO atteinte, le rendement faradique de destruction de la DCO correspondant.

Figure VII. 1 : Influence de la densité de courant sur l'évolution de la concentration en phénol et de la DCO en fonction de la charge électrique fournie lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol



Commentons ces résultats :

- A 200 A/m^2 , 2.3 Ah/l suffisent pour abaisser la concentration en phénol de 0.5 g/l à 0.06 g/l alors qu'à 400 et 600 A/m^2 , il faut injecter dans le circuit, respectivement 4.5 et 6.7 Ah/l pour arriver à une même concentration en phénol. Entre 200 et 600 A/m^2 , la quantité de courant nécessaire à la destruction d'une même quantité de phénol augmente de manière proportionnelle à l'accroissement de la densité de courant imposée. Il en résulte que le temps requis pour passer d'une concentration en phénol de 0.5 g/l à 0.06 g/l reste constant, quelle que soit la densité de courant imposée.
- Si la densité de courant atteint 800 A/m^2 , l'évolution de la concentration en phénol en cours d'essai devient différente : après injection de 5.8 Ah/l , la concentration en phénol diminue plus lentement, et pour arriver à 0.08 g/l de phénol, il faut utiliser 13.8 Ah/l , ce qui est plus du double de la quantité de courant injectée à 400 A/m^2 . La destruction quasi totale du phénol exige dès lors un temps d'électrolyse bien plus important si la densité de courant est portée à des valeurs proches de 800 A/m^2 au lieu de 200 à 600 A/m^2 .
- L'influence de la densité de courant sur la vitesse de dégradation de la DCO est encore plus marquée. Ainsi, pour des électrolyses réalisées à des densités de courant comprises entre 200 et 600 A/m^2 , la DCO diminue de manière linéaire en fonction de la charge électrique fournie mais selon une pente devenant de moins en moins négative au fur et à mesure que la densité de courant augmente. Cette évolution est quasi inversement proportionnelle à l'accroissement de la densité de courant entre 200 et 400 A/m^2 , comme le confirment les rendements calculés, 57% et 30% , en fin d'essai pour une même concentration résiduelle en DCO. A 600 A/m^2 , cette proportionnalité n'est plus respectée, la pente de la droite

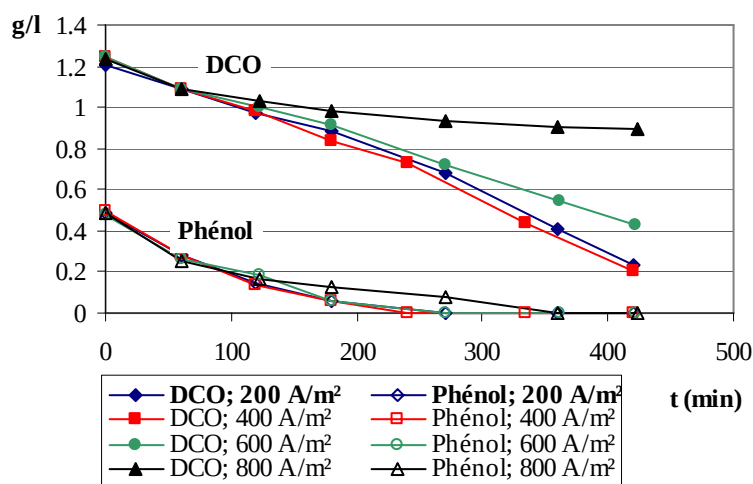
devenant nettement plus faible. Il en résulte que si 6 Ah/l suffisent pour amener la DCO résiduelle à environ 220 mg/l lorsque la densité de courant est de 200 A/m² ; à 600 A/m², la DCO résiduelle s'élève environ à 430 mg/l, après injection de 18 Ah/l, ce qui correspond à un rendement faradique ne dépassant pas 16 %.

- A une densité de courant de 800 A/m², la courbe montrant l'évolution de la DCO devient tout à fait différente : elle tend rapidement, de manière asymptotique, vers une valeur de 0.9 g/l et après injection de 23 Ah/l, le rendement faradique de destruction de la DCO atteint seulement 5 %.

Ces observations mettent en évidence un transfert de masse limitatif. En effet, le doublement de la densité de courant, de 200 à 400 A/m², a pour conséquence la réduction de moitié du rendement faradique. Il est à noter qu'il aurait été intéressant de réaliser des essais d'électro-oxydation à des densités de courant inférieures à 200 A/m². Visant à terme des objectifs de productivité élevée, ces essais à base densité de courant n'ont pas été réalisés.

Pour les densités de courant de 600 et 800 A/m², un effet supplémentaire est à prendre en compte pour expliquer la diminution plus marquée de l'efficacité de l'électro-oxydation telle qu'observée clairement à la figure VII.2, en exprimant les évolutions des concentrations en phénol et DCO en fonction du temps d'électrolyse pour les différentes densités de courant.

Figure VII. 2 : Influence de la densité de courant sur l'évolution de la concentration en phénol et de la DCO en fonction du temps d'électrolyse lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol



Cette figure permet de mettre directement en évidence que :

- comme déjà mentionné sur base du graphique VII.1, les vitesses respectives de destruction du phénol et de la DCO sont indépendantes de la densité de courant imposée, lorsque cette dernière est de 200 ou 400 A/m². En effet, pour ces deux densités de courant, les évolutions des concentrations, d'une part, en phénol, et d'autre part, en DCO, en fonction du temps d'électrolyse se superposent. Ceci signifie que toute énergie supplémentaire injectée au-delà de 200 A/m² n'est pas utilisée pour les réactions visées mais est convertie en réactions parasites. Le rendement de dégradation de la DCO diminue d'ailleurs de 57 % à 30 % lorsque la densité de courant passe de 200 à 400 A/m² ;

- à 600 A/m², l'évolution de la DCO au cours du temps s'éloigne sensiblement, après 300 minutes d'électrolyse, de celle observée à plus faibles densités de courant. A 800 A/m², l'écart observé est bien plus important encore et il apparaît nettement, déjà après seulement 200 minutes d'électrolyse.

On notera en outre, au tableau VII.2, qu'à ces densités de courant élevées, la concentration en fer du catholyte diminue de manière significative au cours du temps. Elle atteint ainsi 26 mg/l après 270 minutes d'électrolyse à 600 A/m² et 17 mg/l dès 120 minutes de traitement à 800 A/m².

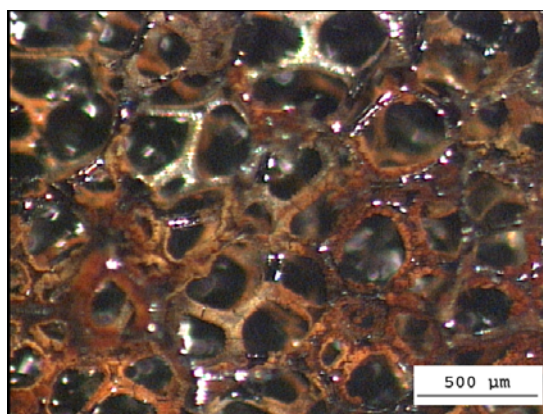
A ces densités de courant élevées, on arrive donc, plus ou moins rapidement, à des valeurs de concentration en fer inférieures à 30 mg/l, insuffisantes pour maintenir une cinétique optimale à la réaction de Fenton ; alors qu'à 200 ou 400 A/m², la concentration en fer reste constante en cours d'électrolyse.

Tableau VII. 2 : Evolution de la concentration en fer en cours d'électrolyse à 600 et 800 A/m²

	Electrolyse à 600 A/m ²	Electrolyse à 800 A/m ²
Temps (min)	[fer] (mg/l)	[fer] (mg/l)
0	80	80
60	54	36
120	41	17
180	36	8.7
270	26	3.2
360	17	1.4
420	14	4.2

Cet abaissement de la concentration fer est lié à la formation d'un précipité d'hydroxyde de fer à la surface du RVC, clairement observé lors du démontage de la cellule (figure VII.3). Cette précipitation du fer dans le compartiment cathodique provient en fait de la réaction parasite principale de réduction des protons qui a pour conséquence d'augmenter le pH. Le dépôt se fixe à la surface du RVC, à proximité de la membrane, car, à cet endroit, la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte est la plus élevée, la densité de courant locale y est donc la plus grande et donc la réaction de réduction des H^+ y est favorisée, ce qui accroît d'avantage le pH.

Figure VII. 3 : Photographie au microscope optique du RVC 100 ppi après l'essai d'électro-oxydation indirecte à la cathode à $800 A/m^2$.



Il est intéressant d'observer en outre, qu'à $800 A/m^2$, la concentration en fer devient déjà inférieure à $5 mg/l$ (tableau VII.2) après 270 minutes d'électrolyse. Or, à partir de ce moment, la DCO stagne autour de $0.9 g/l$. Ceci prouve qu'avec une telle concentration de fer dans le catholyte, la réaction de Fenton produisant les radicaux hydroxyles, très efficaces pour détruire la DCO relative au phénol, n'est plus assurée. De plus, vu la précipitation d'hydroxyde du fer à la

surface du RVC, la production de peroxyde d'hydrogène, susceptible d'oxyder le phénol (cf. chapitre VI, sections VI.3.5.2 et VI.3.5.3), ne peut plus se produire dans des conditions optimales.

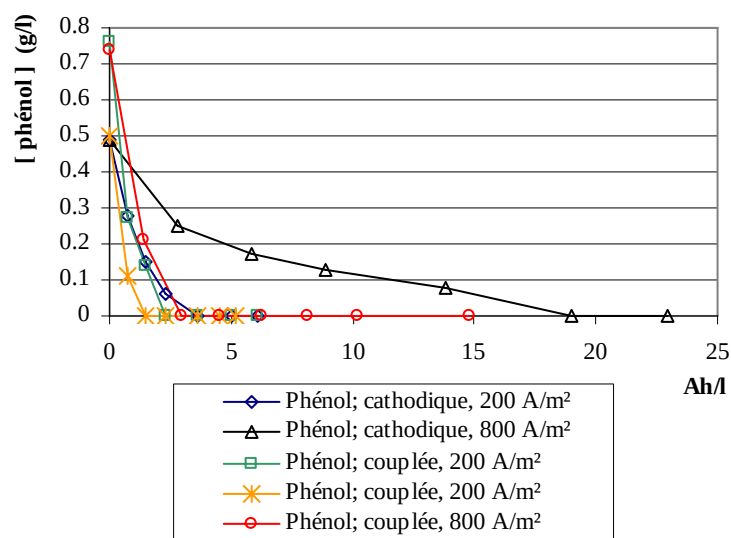
VII.1.2 Comparaison de l'influence de la densité de courant sur l'efficacité d'électrodestruction couplée ou cathodique du phénol

Lors des essais antérieurs d'électrodestruction couplée, réalisés sur un électrolyte titrant 0.75 g/l de phénol (section VI.3.3.), nous avons conclu qu'une augmentation de la densité de courant au-delà de 200 A/m² permettait toujours de détruire quasi totalement le phénol et la DCO mais pour des rendements faradiques de moins en moins bons par suite de l'intervention de réactions parasites.

Afin d'affiner cette conclusion, il nous a paru utile de la comparer à celle relative à la seule électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol. A cet effet, on a pris en compte uniquement ce qui se passe lorsque la densité de courant est de 200 A/m² ou 800 A/m². Pour ces essais, les figures VII.4 et VII.5 reprennent respectivement les évolutions des concentrations en phénol et en DCO, en fonction de la charge électrique fournie au système. Les rendements faradiques globaux de destruction de la DCO sont de plus donnés à la figure VII.5, à côté des courbes d'évolution de la DCO associée.

Pour rappel, ces essais ont été réalisés durant 7 heures selon les dispositifs expérimentaux des figures IV.10 et IV.12, pour respectivement l'électro-oxydation indirecte à la cathode et l'électro-oxydation couplée. Les solutions électrolysées titraient 0.5 g/l ou 0.75 g/l de phénol.

Figure VII. 4 : Comparaison de l'influence de la densité de courant sur l'efficacité de destruction du phénol lors de l'électro-oxydation couplée ou cathodique du phénol

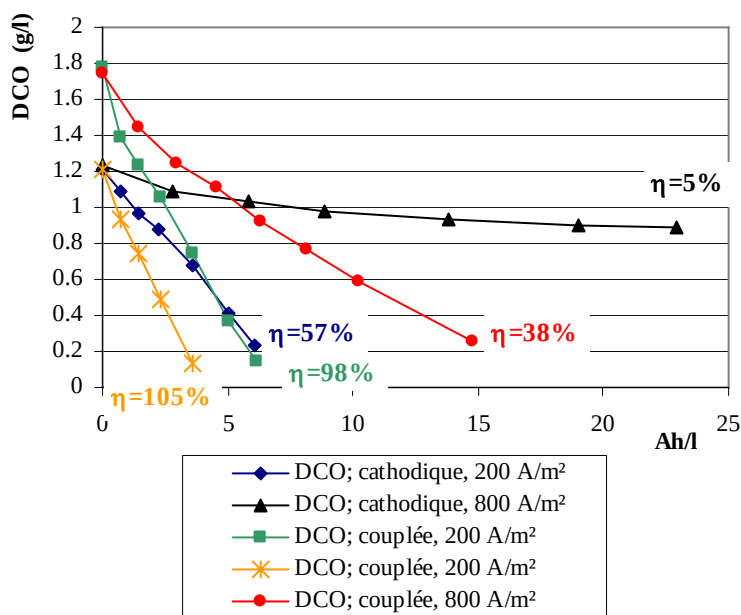


Les évolutions de la concentration en phénol en fonction de la charge électrique fournie mettent clairement en évidence que :

- si la densité de courant est limitée à 200 A/m², l'électro-oxydation couplée du phénol est cinétiquement sensiblement plus favorable que l'électro-oxydation indirecte à la cathode, que la concentration initiale de phénol soit de 0.5 ou 0.75 g/l ;
- à 800 A/m², par contre, la différence de comportement entre ces deux types d'électro-oxydation est fortement significative. En effet, pour atteindre une concentration en phénol quasi nulle, il faut utiliser, lors de l'électrolyse couplée, pour une concentration initiale en phénol de 0.75 g/l, seulement 2.9 Ah/l, alors que pour

l'électro-oxydation indirecte à la cathode, sur une solution titrant 0.5 g/l de phénol, il faut injecter dans le circuit près de 20 Ah/l.

Figure VII. 5 : Comparaison de l'influence de la densité de courant sur l'efficacité de destruction de la DCO lors de l'électro-oxydation couplée ou cathodique du phénol



En ce qui concerne la DCO associée au phénol (figure VII.5), on observe que :

- la différence de comportement entre les deux types d'électro-oxydation est, à nouveau, bien plus importante lorsque la densité de courant atteint 800 A/m². En effet, à cette densité de courant, par électro-oxydation indirecte à la cathode, la concentration en DCO correspondant à la présence initiale de 0.5 g/l de phénol, descend uniquement de 1.2 à 1 g/l après mise

en jeu de 8 Ah/l et reste ensuite stabilisée à 0.9 g/l, et cela même après injection de 23 Ah/l. Par contre, lors de l'électro-oxydation couplée, sur un électrolyte titrant initialement 1.79 g/l de DCO, cette dernière peut être abaissée à 260 mg/l après mise en jeu de 15 Ah/l, le rendement faradique correspondant étant alors de 38 % ;

- à 200 A/m², quel que soit le type d'électro-oxydation, la DCO évolue de manière linéaire en fonction de la charge électrique fournie suivant une pente plus négative pour l'électrolyse couplée que pour l'électrolyse cathodique, suite à l'apport de l'oxydation anodique. Ainsi, en partant de 1.2 g/l, la DCO sera détruite avec un rendement faradique de 57 % et 105 % pour une DCO abaissée respectivement à 0.23 g/l pour l'électrolyse cathodique et à 0.13 g/l pour l'électrolyse couplée.

A ce stade de l'étude, il nous paraît encore utile de faire observer que, pour les électro-oxydations couplées effectuées à 200 A/m², si nous translatons horizontalement la courbe relative à la destruction du phénol présent initialement sous une concentration de 0.5 g/l sur celle relative à une concentration en phénol initiale 0.75 g/l, il y a quasi superposition de ces deux courbes (figures VII.4). Une constatation similaire peut également être faite pour les évolutions de la DCO associées aux électrolyses couplées effectués également à 200 A/m² et pour des concentrations initiales en DCO de 1.2 g/l et 1.79 g/l (figure VII.5).

Les vitesses de destruction du phénol et respectivement de la DCO associée sont donc, pour une même concentration en phénol ou en DCO, quasi identiques, qu'il y ait ou non déjà oxydation partielle du phénol initialement présent et donc qu'il y ait ou non déjà formation de produits de dégradation. On peut en conclure que les vitesses d'électrodestruction du phénol et de la DCO sont indépendantes de la présence ou non des produits de dégradation : ces derniers n'ont donc aucun effet inhibiteur ou catalytique sur la

cinétique de destruction du phénol ou de la DCO lors d'une électrolyse couplée. En particulier, nous pouvons conclure qu'aucun composé d'électro-oxydation du phénol n'est adsorbé de manière préférentielle et empoisonnante à la surface du RVC.

Plus précisément, on notera, lors des électro-oxydations couplées à 200 A/m² (figure VII.5), que la DCO liée au phénol diminue linéairement en fonction de la charge électrique injectée dans le système, pour des valeurs de la DCO comprises entre 1.4 et 0.15 g/l. Ce constat nous a poussés à réaliser une analyse cinétique de la dégradation de la DCO. Pour ce faire, nous avons exprimé graphiquement la concentration en DCO en fonction du temps d'électrolyse, figure VII.6, en y éliminant les valeurs relatives aux premières minutes d'électrolyse afin de neutraliser l'impact de légères adsorptions sur le RVC ainsi que les valeurs inférieures à 150 mg/l, la vitesse devenant nécessairement plus lente à ces niveaux suite à l'effet normal d'une concentration devenant de plus en plus faible. Nous observons clairement une dépendance linéaire de l'évolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse, ce qui signifie que la vitesse d'électro-oxydation de la DCO est indépendante de la concentration en DCO. La vitesse de la réaction d'électrodestruction de la DCO répond donc à un ordre zéro par rapport à la concentration en DCO, elle peut être exprimée suivant l'expression cinétique suivante :

$$r = -\frac{d[DCO]}{dt} = k \cdot [DCO]^{\beta} \quad [\text{VII.1}]$$

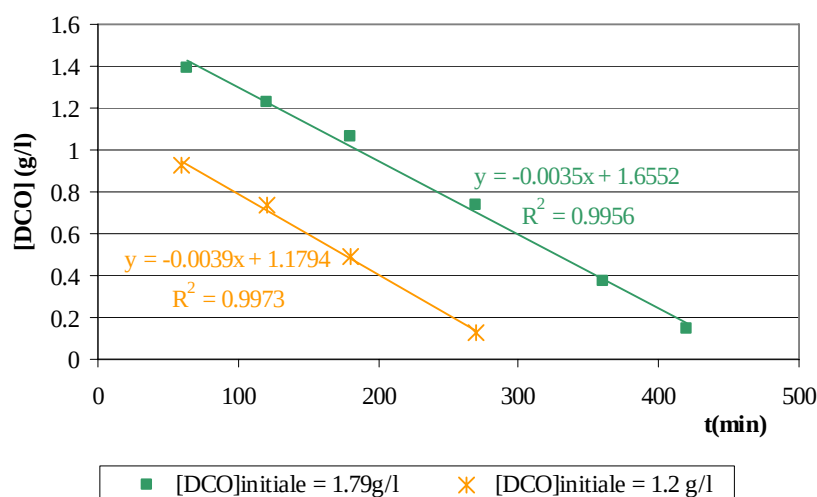
où β vaut zéro. Nous obtenons donc l'expression de vitesse :

$$r = -\frac{d[DCO]}{dt} = k \quad [\text{VII.2}]$$

Par interpolation linéaire, nous trouvons rapidement que les constantes de vitesse k sont similaires, 0.0035 et 0.0039 g.l⁻¹.min⁻¹, pour une

électrolyse couplée portant sur une solution ayant une [DCO] initiale de respectivement 1.79 et 1.2 g/l.

Figure VII. 6 : Analyse cinétique de l'électrodestruction couplée de la DCO : vérification de l'ordre zéro et détermination de la constante cinétique (Electrooxydations couplées effectuées à 200 A/m²).



L'étude cinétique conduit donc à un pseudo ordre zéro qui confirme, comme déjà énoncé précédemment, la limitation par un phénomène de transfert de masse, qui suivant le mécanisme d'oxydation Electro-Fenton, est très certainement le transfert de masse de l'oxygène de la phase gazeuse en oxygène dissous ou/et le transfert de masse de ce dernier vers la surface du RVC.

En outre, ces résultats confirment bien l'implication d'un même mécanisme réactionnel d'oxydation pour tous les composés réactionnels intermédiaires formés lors de la combustion du phénol

par électrolyse couplée et de l'absence d'un ou de plusieurs composés non oxydés dans les conditions opératoires utilisées ici.

En conclusion de cette étude de l'influence de la densité de courant sur l'efficacité de l'électrooxydation, on retiendra surtout que, dans les conditions générales adoptées ici, d'un point de vue énergétique, il est inutile de réaliser l'électro-oxydation du phénol au delà d'une densité de courant de 200 A/m^2 car tout apport supplémentaire de courant sera utilisé pour des réactions parasites. De plus, aux densités de courant élevées, une partie importante du fer précipite dans le compartiment cathodique, ce qui ralentit nettement l'électrodestruction du phénol et surtout de la DCO.

Il est évident, toutefois, qu'on aurait intérêt à travailler à une densité de courant plus élevée pour réduire l'investissement ou garantir une capacité de traitement supérieure pour un investissement donné. Pour cette raison, après étude systématique de l'influence des autres paramètres opératoires, sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode, nous tenterons à nouveau de recourir à des densités de courant élevées, tout en jouant sur de nouveaux paramètres opératoires.

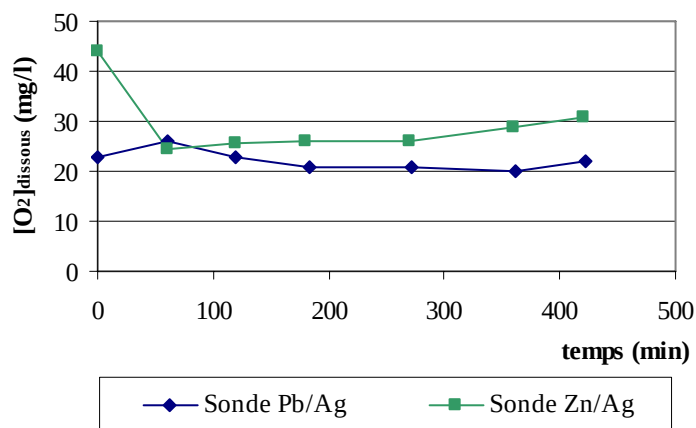
VII.2 Influence du débit d'injection de l'oxygène dans le compartiment cathodique

L'oxygène dissous est un paramètre clé dans l'électrodestruction cathodique du phénol et de la DCO. Dès lors, sur un plan fondamental, il est important de pouvoir suivre la concentration en oxygène dissous au cours de l'électro-oxydation, compte tenu d'un débit donné d'injection de l'oxygène gazeux dans le catholyte juste avant son entrée dans le compartiment cathodique de la cellule (figure IV.10).

Pour mesurer l'oxygène dissous en solution, nous avons eu recours à une sonde galvanique. Deux sondes ont été utilisées au cours de l'étude, une sonde galvanique Zn/Ag et ensuite une sonde Pb/Ag. Or, ces deux sondes conduisent à des résultats légèrement différents ainsi qu'en témoignent, à la figure VII.7, les valeurs d'oxygène dissous relevées au cours du temps, lors de deux essais d'électro-oxydation couplée réalisés sur 300 ml d'une solution 0.75 g/l de phénol, selon des conditions opératoires identiques : 0.25 M Na_2SO_4 , 80 mg/l Fe, 30 ml/min O_2 , pH : 2.75-3.25, 200 A/m^2 , 7 heures d'électrolyse, la vitesse de circulation de l'électrolyte étant de 300 ml/min.

Lors de ces deux essais, les résultats électrochimiques ont été identiques, tant au niveau des évolutions des concentrations en phénol et DCO que des rendements faradiques.

Figure VII. 7 : Mesures de la concentration en oxygène dissous en cours d'électrolyse selon une sonde Pb/Ag ou une sonde Zn/Ag



On notera que la sonde galvanique Pb/Ag donne, tout au long de l'essai, des valeurs d'oxygène dissous comprises entre 20 et 25 mg/l O₂ alors que la sonde Zn/Ag conduit à des valeurs moyennes plus élevées de 25 à 30 mg/l O₂. Ces différences nous paraissent cependant suffisamment faibles pour qu'on puisse interpréter valablement les résultats de tous nos essais, étant donné que ce type de mesure manque d'une réelle stabilité.

VII.2.1 Influence du débit d'oxygène sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol

Pour étudier l'influence du débit d'oxygène sur l'efficacité de destruction du phénol par électrolyse cathodique, nous avons fait varier ce paramètre entre 15 ml/min (4.8 kg(O₂)/h/m³) et 120 ml/min (38.4 kg(O₂)/h/m³) d'O₂ pur, toutes autres conditions opératoires restant inchangées. Ces conditions sont reprises dans le tableau VII.3.

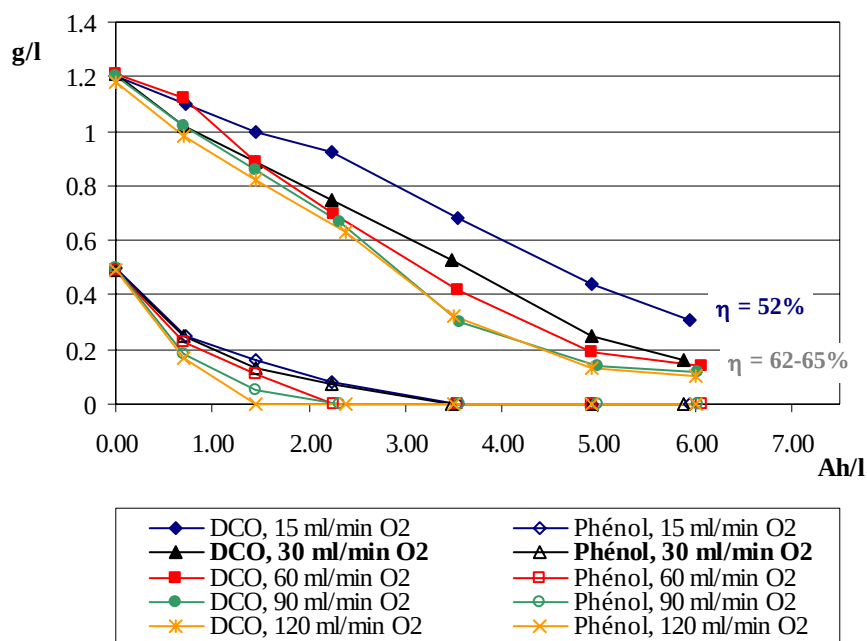
Lors de chaque essai, nous avons mesuré la concentration en oxygène dissous dans l'électrolyte lors des sept prises d'échantillons, ces derniers ayant permis de suivre également les concentrations en phénol, DCO et fer en cours d'électrolyse. Notons, dès à présent, que la concentration fer en solution est restée toujours constante, comprise entre 73 et 80 mg/l, quel que soit le débit d'injection de l'oxygène imposé.

Tableau VII. 3 : Conditions opératoires des essais portant sur l'influence du débit d'injection de l'oxygène lors de l'électrodestruction cathodique du phénol

Anode	DSA O ₂
Anolyte	H ₂ SO ₄ 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de Phénol à 0.5 g/l, (conductivité 29 mS) + 80 mg/l Fe + 0.25 M Na ₂ SO ₄
Séparateur	Nafion 350
Débit de l'anolyte	300 ml/min
Débit du catholyte	300 ml/min
Densité de courant	200 A/m ²
Stabilisation pH _{catholyte}	2.75-3.25
Température	Ambiante
Durée	7 heures

La figure VII.8 reprend, pour les divers débits d'oxygène, les évolutions de la concentration en phénol et DCO, en fonction du nombre d'Ah/l injectés dans la cellule. Les rendements faradiques globaux de destruction de la DCO associés y sont également donnés en regard des courbes relatives de la DCO.

Figure VII. 8 : Influence du débit d'injection de l'oxygène lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol



On remarquera essentiellement que :

- pour la destruction du phénol, après injection de 1.5 Ah/l, l'effet de l'accroissement du débit d'oxygène devient sensiblement plus favorable s'il est égal ou supérieur à 60 ml/min. Après injection de 2.3 Ah/l, le phénol est totalement détruit dès un débit d'oxygène de 60 ml/min alors que sa concentration résiduelle atteint environ 80 mg/l si le débit d'oxygène correspond à 15 ou 30 ml/min;
- la destruction de la DCO évolue assez linéairement et de manière relativement similaire en cours d'électrolyse, pour

autant que le débit d'oxygène atteigne 30 ml/min. Nous remarquons seulement, un effet favorable d'une augmentation du débit d'injection de l'oxygène sur l'efficacité de destruction cathodique de la DCO lorsque 3.5Ah/l sont injectés dans le système. En effet, pour cette charge électrique, les rendements faradiques sont de 68 %, 77 % et 85 % pour des débits d'oxygène respectifs de 30, 60 et 90 ml/min ; un débit d'oxygène de 120 ml/min ayant pour effet une efficacité identique que celle obtenue avec un débit de 90 ml/min. En fin d'électrodestruction, ces différences d'efficacité s'amenuisent et les rendements faradiques ont été compris entre 62 % et 65 % pour ces divers débits d'injection de l'oxygène, la concentration finale en DCO étant ramenée à 100-150 mg/l. Par contre, si le débit d'oxygène est abaissé à 15 ml/min, la destruction de la DCO est plus lente, sa concentration finale étant bloquée à 300 mg/l pour un η de 52 %. Dans cet essai, la concentration moyenne d'O₂ dissous n'a pas atteint 9 mg/l. Il s'agit là d'une valeur très significative car largement inférieure aux valeurs mesurées au cours des autres essais, 15 à 20 mg/l, pour un débit d'oxygène compris entre 30 et 120 ml/min.

En résumé, lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol en présence de 80 mg/l Fe et à 200 A/m², l'augmentation du débit d'injection de l'oxygène de 30 à 90 ml/min a pour conséquence, pour un abaissement de la DCO de 1.2 à 0.3 - 0.5 g/l (3.5 Ah/l), d'augmenter l'efficacité de l'électrodestruction cathodique, le rendement faradique étant accru de 17%. Ceci pourrait être lié au fait que l'électrolyte devient totalement saturé en O₂ à un débit d'injection de l'oxygène de 90 ml/min. Néanmoins, cet effet favorable de l'augmentation du débit d'injection de l'oxygène n'est plus significatif pour une diminution plus poussée de la DCO de 1.2 g/l à 150 mg/l vu qu'un débit d'oxygène de 30 ml/min (9.6 kg(O₂)/h/m³) semble suffisant pour assurer un rendement faradique global d'environ 65 %, la consommation d'oxygène étant alors de 64.4 kg(O₂)/kg_{DCO}. Toute

augmentation du débit d'oxygène au dessus de 30 ml/min ne permet pas, pour cet abaissement de la DCO jusqu'à 150 mg/l, d'amélioration le rendement faradique, et ce même s'il est porté à 120 ml/min. Tout ceci n'est sans doute pas étranger au fait qu'à pression atmosphérique, il y a peu de variations de la concentration d'oxygène dissous (15 à 20 mg/l) pour des différences de débits d'oxygène de 30 à 90 ml/min.

Pour un débit d'injection de O_2 de 15 ml/min ($4.8 \text{ kg}(O_2)/\text{h}/\text{m}^3$), par contre, le rendement faradique de destruction de la DCO diminue de 10 %. A ce moment, l'étape déterminante de la vitesse de réaction paraît bien être liée au transfert de masse de l'oxygène de la phase gazeuse à la phase aqueuse ; au-delà de 30 ml/min, l'étape cinétiquement déterminante sera liée à l'une des autres étapes du mécanisme réactionnel électrochimique (transfert au sein de la phase aqueuse à la surface de l'électrode, ...).

VII.2.2 Comparaison avec l'électrolyse couplée du phénol

Lors des essais de destruction du phénol par électrolyse couplée, nous avons également remarqué l'existence d'un débit minimum d'injection de l'oxygène de 30 ml/min ($9.6 \text{ kg}(O_2)/\text{h}/\text{m}^3$) au delà duquel les vitesses de dégradation de la DCO devenaient fort proches. Avec un tel débit d'oxygène ou un débit plus élevé, la DCO a pu être abaissée de 1.79 g/l à environ 0.1 g/l avec un rendement faradique de 100 % ; alors qu'un débit d'oxygène de 16 ml/min ($5.1 \text{ kg}(O_2)/\text{h}/\text{m}^3$), toutes autres conditions opératoires identiques, ne permet pas de descendre la DCO résiduelle en dessous de 0.28 g/l, le rendement faradique étant alors de 93 %.

Le débit d'injection de l'oxygène a donc une influence comparable sur l'efficacité de destruction du phénol et de la DCO, que l'électrodestruction soit réalisée en mode couplé ou cathodique. Néanmoins, il faut remarquer que pour les électrolyses couplées, dès que le débit d'oxygène devient supérieur à sa valeur critique de

30 ml/min ($9.6 \text{ kg(O}_2\text{)/h/m}^3$), l'indépendance de la vitesse de dégradation de la DCO en fonction du débit d'oxygène semble plus marquée que lors de la seule électro-oxydation indirecte à la cathode. Cette différence de comportement peut être corrélée avec les valeurs des concentrations moyennes en oxygène dissous en cours d'électrolyses ; ces valeurs ont été systématiquement proches de 30 mg/l dans le cas d'électrolyses couplées, pour 15 à 20 mg/l dans le cas d'électro-oxydation indirecte à la cathode. Cependant, il faut remarquer que cette différence de concentration en oxygène dissous est à relativiser. En effet, il faut prendre en compte que, dans ce premier cas, les mesures ont été réalisées avec une sonde Zn/Ag alors que pour les électro-oxydations cathodiques, c'est une électrode Pb/Ag qui a été utilisée. Or, il a été observé (figure VII.7), que pour deux électro-oxydations réalisées dans les mêmes conditions, au delà d'un temps d'électrolyse de 120 minutes, la mesure de l'oxygène dissous est systématiquement de 5 à 10 mg/l supérieure si elle est effectuée avec l'électrode Zn/Ag.

Néanmoins, il nous semble que c'est grâce à l'oxygène produit anodiquement lors de l'électrolyse couplée qu'il y a accroissement de la quantité d'oxygène dissous dans l'électrolyte. Par ailleurs, il est évident que la réaction anodique n'a pas ce seul effet puisque son apport via l'oxydation directe de composés organiques est bien net. Ces deux effets combinés ont pour conséquence d'augmenter de 35 %-40 % absolu l'efficacité de destruction de la DCO lorsque son électro-oxydation est réalisée de manière couplée par rapport à celle observée lors d'une simple électrolyse cathodique. Comme déjà observé dans le chapitre VI, c'est cependant la réaction cathodique qui participe de manière prédominante à la dégradation de la DCO.

En ce qui concerne le phénol, nous avons pu constater, antérieurement (figure VI.9) qu'il peut être totalement détruit lors d'une électrolyse couplée pour une injection de 1.5 à 2.3 Ah/l selon que les débits d'oxygène sont fixés à 67 ml/min ou à 30 ml/min. Ces valeurs d'Ah/l sont comparables à celles obtenues lors de la seule

électrodestruction cathodique du phénol (figure VII.8). Contrairement à ce qui est observé pour la DCO, le phénol est donc relativement peu dégradé dans le compartiment anodique de la cellule d'électrolyse, que la dégradation soit assurée par électrolyse couplée ou par la seule électro-oxydation anodique, comme cela a été constaté à la section VI.1 du chapitre VI.

En résumé, l'apport substantiel de la réaction cathodique lors de l'électrolyse couplée du phénol et de la DCO associée est bien confirmé tout comme l'existence d'un débit minimal d'injection de l'oxygène de 30 ml/min ($9.6 \text{ kg(O}_2\text{)/h/m}^3$), correspondant à une concentration en oxygène dissous de 20 mg/l, pour assurer un maximum d'efficacité à l'électro-oxydation du phénol effectuée à 200 A/m.

VII.3 Influence du pH

VII.3.1 Influence de la zone de pH imposée sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol

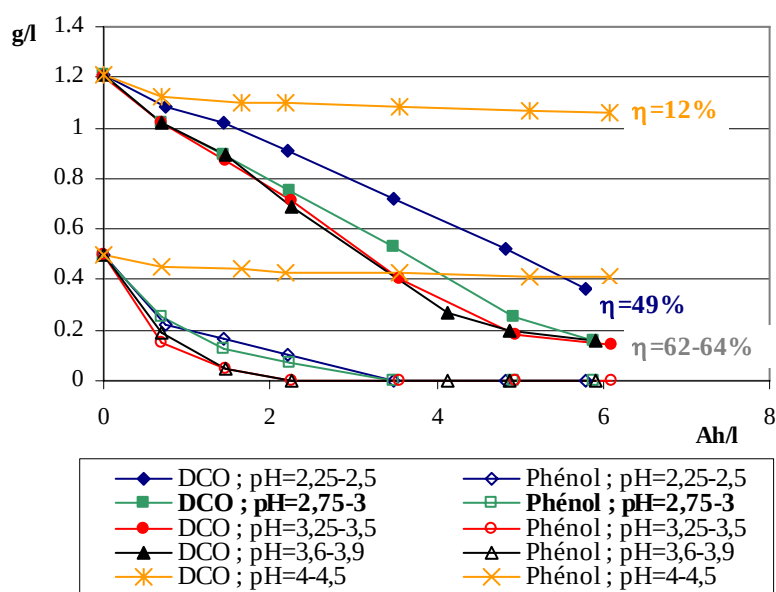
L'influence du pH sur les performances de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol a été étudiée sur base des résultats obtenus lors des essais couplés. Le pH a varié selon cinq gammes, comprises entre 2.25 et 4.5. Les autres conditions opératoires, reprises au tableau VII.4, ont été identiques d'un essai à l'autre.

Tableau VII. 4 : Conditions opératoires des essais portant sur l'influence du pH lors de l'électrodestruction cathodique du phénol

Anode	DSA O ₂
Anolyte	H ₂ SO ₄ 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de Phénol à 0.5 g/l, (conductivité 29 mS) + 80 mg/l Fe + 0.25 M Na ₂ SO ₄
Séparateur	Nafion 350
Débit de l'anolyte	300 ml/min
Débit du catholyte	300 ml/min
Densité de courant	200 A/m ²
Débit d'oxygène	30 ml/min
Température	Ambiante
Durée	7 heures

La figure VII.9 donne l'évolution des concentrations en phénol et DCO associée en cours d'électrolyse selon les gammes de pH testées et reprend les rendements faradiques d'oxydation de la DCO atteints en fin de traitement.

Figure VII. 9 : Influence du pH sur l'évolution de la concentration en phénol et de la DCO en fonction de la charge fournie lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol



Nous noterons que :

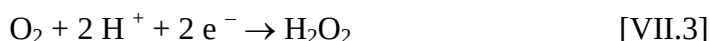
- pour les gammes de pH comprises entre 3.25-3.5 et 3.6-3.9, les courbes d'évolution, en cours d'électrolyses, de la DCO et de la concentration en phénol, se superposent parfaitement. L'injection dans le circuit de 2.25 Ah/l suffisent pour annuler la concentration en phénol, la DCO étant abaissée, après 7 heures d'électrolyse (6 Ah/l), à une concentration finale de 140-160 mg/l pour un rendement faradique global de 63-64 % ;
- aux gammes de pH plus acides, 2.25-2.5 et 2.75-3, les vitesses de destruction du phénol et de la DCO associée deviennent moins favorables. Pour le phénol, les résultats obtenus sont

équivalents, que le pH évolue entre 2.25 et 2.5 ou 2.75 et 3 ; par contre, la vitesse de dégradation de la DCO diminue d'autant plus sensiblement que le pH devient plus acide. Il résulte de ces observations que pour arriver à une concentration en phénol nulle, il faut injecter dans le circuit 3.5 Ah/l au lieu de 2.25 Ah/l. Pour la DCO finale, dans la gamme de pH 2.75-3, elle atteint 160 mg/l après injection de 5.9 Ah/l, le rendement faradique étant de 62 %, résultat identique à ceux obtenus pour un pH moins acide compris entre 3.25-3.5 et 3.6-3.9 ; mais, lorsque le pH est compris entre 2.25 et 2.5, elle ne descend pas en dessous de 360 mg/l pour une rendement faradique de 49 % malgré l'injection de 5.8 Ah/l dans le système. Cette diminution de l'efficacité de la réaction cathodique, à pH plus acide, s'explique par le fait que la diminution du pH favorise la réaction parasite de production d'hydrogène qui a pour conséquence de réduire la formation du peroxyde d'hydrogène et donc l'efficacité d'oxydation de la DCO via la réaction de Fenton ;

- si l'électro-oxydation indirecte à la cathode est conduite à un pH compris entre 4 et 4.5, la concentration en phénol et la DCO stagnent rapidement à des valeurs respectives supérieures à 0.4 et 1 g/l. Cette inefficacité marquée de l'électrodestruction des composés organiques provient de la précipitation, à ces pH, du fer, ce qui a été confirmé lors du contrôle analytique de la concentration en fer de l'électrolyte qui a été trouvée nulle dès la première prise d'échantillon, soit après une heure d'électrolyse. D'ailleurs, lors du démontage de la cellule, nous avons pu constater la présence d'un précipité d'hydroxyde de fer à la surface du RVC. La précipitation de la totalité du fer empêche évidemment la réalisation de la réaction de Fenton. De plus, suite à la formation du précipité à la surface du RVC, l'électrogénération de peroxyde d'hydrogène, par réduction de l'oxygène, est elle-même diminuée.

Notons que pour tous ces essais, la concentration d'oxygène dissous est restée à des valeurs assez constantes, proches de 15 mg/l, quelle que soit la gamme de pH. Ce paramètre n'a donc pas joué ici.

La variabilité de l'efficacité de la destruction cathodique du phénol et de la DCO selon le pH de travail, constatée lors de cette étude, peut être comparée à ce qui fut observé par Do et Chen lors de leurs essais de destruction du formaldéhyde sur une cathode en graphite [VII.1]. Ces auteurs ont montré également une nette dépendance du pH sur la production, avec efficacité, du peroxyde d'hydrogène. Ils ont observé notamment que le rendement faradique de production de l' H_2O_2 était maximum à pH 3, ce rendement diminuant ensuite aux pH plus acides ou plus basiques. Les auteurs expliquent cette dépendance en se basant sur la réaction de réduction cathodique de l'oxygène, en milieu acide :



Selon cette réaction, en effet, la production du peroxyde d'hydrogène est favorisée lorsque le pH diminue, au fur et à mesure que le pH passe de la neutralité aux pH acides. Cependant, lorsque le pH atteint pour valeur 2, il y a augmentation de la production d'hydrogène et donc une décroissance de production de l' H_2O_2 et dès lors, une moindre efficacité de l'oxydation indirecte à la cathode du formaldéhyde.

Pour ce qui concerne les résultats que nous avons obtenus aux pH variant de 3 à 3.9 et aux pH plus acides, ils sont en accord avec ceux constatés par Do et Chen. Par contre, lors des électrolyses réalisées dans une gamme de pH compris entre 4 et 4.5, les performances atteintes lors de nos essais sont de loin inférieures à celles obtenues par ces auteurs, qui ont observé un rendement faradique de production du peroxyde d'hydrogène de 67% pour une électrolyse à pH 4. L'absence d'efficacité de la réaction d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol et de la DCO associée, à

pH 4-4.5 est liée, dans notre cas, comme déjà expliqué, à la précipitation du fer à la surface du RVC qui a pour effet de bloquer la production de H_2O_2 et d'empêcher la réalisation de la réaction de Fenton suite à la disparition totale du fer en solution.

En outre, même si, selon nous, la précipitation du fer est la cause principale de perte d'efficacité de l'électrodestruction cathodique de la DCO à $\text{pH} > 4$, on ne peut négliger l'hypothèse avancée par Gallard, de Laat et Legube [VII.2]. Selon ces auteurs, la réaction du peroxyde d'hydrogène sur le fer ferreux ne conduirait pas directement à la formation de radicaux hydroxyle, réaction généralement adoptée par la plupart des auteurs, mais à la formation d'un intermédiaire réactionnel qui peut, soit libérer des $\text{OH}^\bullet$ et du Fe^{III} , cette réaction étant favorisée à $\text{pH} < 4$, soit former des espèces beaucoup moins réactives que le radical hydroxyle.

En conclusion de cette analyse, il est clair que la gamme de pH permettant de maximiser l'efficacité de l'électrodestruction cathodique du phénol et de la DCO est bien comprise entre 3.25 et 3.9, valeurs pour lesquelles la réaction de production du peroxyde d'hydrogène en milieu acide est favorisée et valeurs trop élevées pour favoriser la production d'hydrogène au dépens de celle de H_2O_2 . Par ailleurs, de tels pH permettent d'assurer la solubilité du fer, élément indispensable à la réalisation de la réaction de Fenton produisant des radicaux hydroxyle, ces derniers permettant l'oxydation effective du phénol et de la DCO.

VII.3.2 Comparaison de l'influence du pH lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode ou couplée du phénol

L'interprétation des résultats des essais d'électrodestruction cathodique en fonction de la variation du pH confirme et permet même d'affiner les conclusions formulées lors de l'étude de

l'influence du pH sur l'efficacité de l'électro-oxydation couplée du phénol et de la DCO associée (section VI.3.6).

Pour expliquer ce point de vue, il y a lieu de comparer les graphiques reprenant, pour les différentes gammes de pH, les évolutions de la DCO et de la concentration en phénol en fonction de la charge électrique fournie, lors d'essais d'électro-oxydation indirecte à la cathode (figure VII.9) et couplée (figure VI.13) ainsi que les rendements faradiques globaux de destruction de la DCO, repris dans le tableau VII.5.

Tableau VII. 5 : Influence du pH sur la diminution de la DCO et sur le rendement faradique de dégradation de la DCO qui y est associé

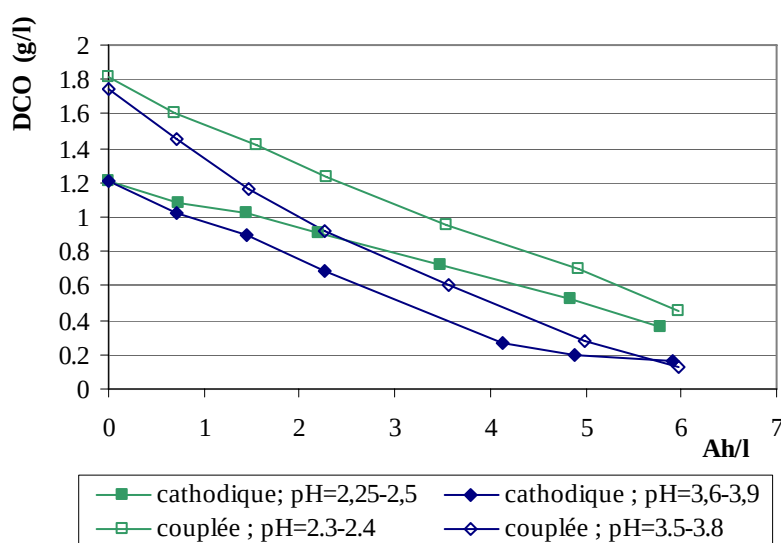
200 A/m ² ; débit électrolyte : 300 ml/min ; 30 ml/min O ₂ ; 80 mg/l Fe ; 28 mS/cm ; 7 h d'électrolyse					
Electro-oxydation indirecte à la cathode			Electro-oxydation couplée		
Gamme de pH	Diminution de la DCO (g/l)	η (%)	Gamme de pH	Diminution de la DCO (g/l)	η (%)
-	-	-	1.9-2.1	1.7-0.38	76
2.25-2.5	1.21-0.36	49	2.3-2.4	1.81-0.45	80
2.75-3	1.21-0.16	62	2.4-2.7	1.72-0.33	83
3.25-3.5	1.2-0.14	63	2.75-3.25	1.74-0.10	99
3.6-3.9	1.21-0.16	64	3.5-3.8	1.74-0.13	97
4-4.5	1.21-1.07	12	5-5.5	1.76-1.39	25

Commentons d'abord les rendements faradiques du tableau VII.5. On peut observer que la gamme de pH imposée exerce un même effet (positif ou négatif), au cours de l'électrolyse, sur la vitesse de destruction de la DCO et donc sur le rendement faradique de destruction de la DCO, que l'électro-oxydation soit exclusivement cathodique ou couplée.

Très clairement, les meilleures efficacités de destruction de la DCO ont été atteintes pour un pH compris entre 2.75 et 3.9, les rendements faradiques obtenus s'élevant alors à 62-64% ou à 97-99% selon que l'électro-oxydation est respectivement cathodique ou couplée. Le couplage permet donc un accroissement absolu du rendement faradique d'environ 33 % ; cela résulte, comme déjà expliqué, d'une part, d'une certaine efficacité de l'oxydation de la DCO dans le compartiment anodique, et d'autre part, de la production d'oxygène à l'anode. On remarque, en outre, que pour la zone de pH 2.25-2.7, une même augmentation de 33% absolus du rendement faradique est atteinte. Dans la mesure où l'effet de la réaction anodique reste constant, il est clair que c'est bien au niveau de la seule oxydation indirecte à la cathode que le pH (dans ces gammes de valeurs) joue un rôle essentiel et identique, que l'électrodestruction ait lieu par simple oxydation indirecte à la cathode ou par voie couplée.

L'apport constant de la réaction anodique, quelle que soit la zone de pH imposée, peut être visualisé en principe, sur base des figures VII.9 et VI.13. Ce constat n'est cependant guère aisé vu le nombre de courbes. Aussi, avons-nous repris, à la figure VII.10, l'évolution de la DCO en cours d'électrolyse pour, d'une part, les électrodestructions cathodiques réalisées dans des gammes de pH de 2.25-2.5 et 3.6-3.9 et, d'autre part, pour les électrodestructions couplées effectuées à un pH compris entre 2.3-2.4 et 3.5-3.8.

Figure VII. 10 : Comparaison de la dépendance d'efficacité de destruction de la DCO lors de l'électro-oxydation couplée ou cathodique du phénol en fonction de la gamme de pH imposée



Nous remarquons avec intérêt qu'il y a, selon la gamme de pH, une nette similarité dans les écarts des évolutions de la concentration en DCO que l'électrolyse soit cathodique ou couplée : quel que soit le pH, il y a bien une participation constante de l'électro-oxydation anodique à l'efficacité du couplage électrochimique.

L'indépendance de l'efficacité d'électro-oxydation anodique à l'aide d'une électrode dopée au SnO_2 en fonction du pH, constatée lors de notre étude, a également été observée par Stucki et Kötz [VII.3]. Ces auteurs ont en effet montré que les vitesses d'oxydation de l'acide benzoïque, à l'aide d'une anode dopée au SnO_2 sont quasi identiques, que le pH soit de 1 ou 12.

Notons encore que, pour ce qui concerne l'évolution de la concentration en phénol (comparaison des graphiques VII.9 et VI.13), une même dépendance de l'efficacité des électrolyses cathodiques et couplées en fonction du pH est constatée.

A la vue de l'ensemble de ces résultats, il apparaît clairement que le pH joue un rôle très important sur les performances de la destruction cathodique du phénol et de la DCO, que l'électro-oxydation soit simplement cathodique ou couplée. La gamme de pH 2.75-3.9 permet clairement d'optimiser l'efficacité de l'électrodestruction des polluants.

VII.4 Influence de la concentration en fer

VII.4.1 Influence de la concentration en fer sur l'efficacité d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol

L'influence de la concentration en fer lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol a été étudiée dans des conditions opératoires standards, reprises dans le tableau VII.6. On y remarquera que la gamme de pH et la densité de courant optimales ont été imposées. Pour le débit d'injection de l'oxygène, bien que les essais antérieurs aient montré que 30 ml/min suffisaient, nous avons opté pour un débit d'injection d'une valeur supérieure, 60 ml/min, afin de permettre, le cas échéant, d'accroître la production de peroxyde suite à une augmentation des concentrations en solution d'oxygène dissous et de fer. Pour ces essais, nous avons fait varier la concentration initiale en fer de 20 à 150 mg/l.

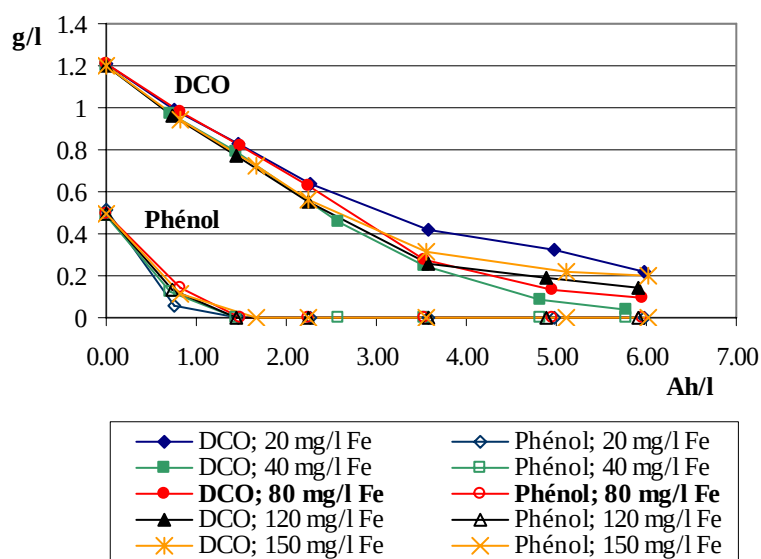
Tableau VII. 6 : Conditions opératoires des essais portant sur l'influence de la concentration en fer lors de l'électrodestruction cathodique du phénol

Anode	DSA O ₂
Anolyte	H ₂ SO ₄ 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de Phénol à 0.5 g/l, (conductivité 29 mS) + 0.25 M Na ₂ SO ₄
Séparateur	Nafion 350
Débit de l'anolyte	300 ml/min
Débit du catholyte	300 ml/min
Densité de courant	200 A/m ²
Débit d'oxygène	60 ml/min
pH _{catholyte}	3.25-3.6
Température	Ambiante
Durée	7 heures

Notons que, lors de ces essais, la concentration en fer diminue très légèrement, décroissance inférieure à 10 %, en début d'électrolyse. Ensuite, la concentration en fer reste constante durant toute l'électrolyse.

Pour ces essais, les évolutions des concentrations en phénol et DCO, en fonction du nombre d'Ah/l injectés dans le système, sont reprises à la figure VII.11.

Figure VII. 11 : Influence de la concentration en fer sur l'évolution de la concentration en phénol et de la DCO en fonction de la charge fournie lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol



Nous observons que :

- en ce qui concerne le phénol, toutes les courbes se superposent : quelle que soit la concentration initiale en fer en solution, la vitesse de destruction cathodique du phénol est donc la même. Après injection de 1.5 Ah/l, sa concentration devient déjà nulle. Cette performance, supérieure à ce que nous avons déjà pu observer lors des essais d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol, confirme le bon choix des valeurs de pH, de densité de courant et de débit d'injection d'oxygène ;
- entre 40 et 150 mg/l de fer en solution, la DCO diminue linéairement selon une même pente, en fonction du nombre d'Ah/l injecté dans la cellule, jusqu'à 3.5 Ah/l. Au delà de cette valeur, la

vitesse de décroissance de la DCO s'amenuise et ce de manière légèrement plus marquée si la concentration fer en solution est plus élevée. Il en résulte qu'en fin d'électrolyse, les rendements faradiques globaux de destruction de la DCO sont de 70.7, 67.4, 64.9 et 62 % pour des DCO finales s'élevant à respectivement 40, 100, 140, 200 mg/l, correspondant à des concentrations fer initiales de 40, 80, 120, 150 mg/l ;

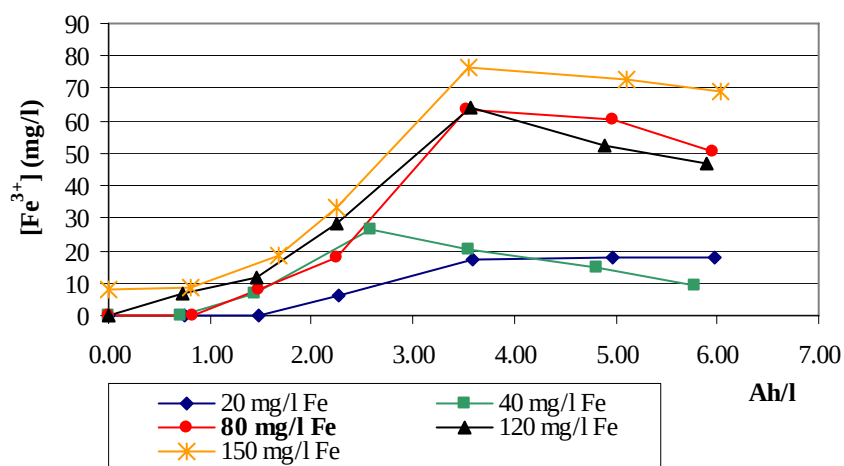
- si l'électro-oxydation est réalisée avec une concentration fer initiale de 20 mg/l, la vitesse de décroissance de la DCO en fonction de la charge électrique injectée dans la cellule est sensiblement plus lente. Ainsi, après injection de 3.5 Ah/l, la DCO résiduelle est d'environ 420 mg/l, valeur à comparée aux 250 à 310 mg/l atteints avec des concentrations fer plus élevées. Au-delà d'une injection de 3.5 Ah/l, la cinétique devient tout à fait normalement plus lente, mais est paradoxalement légèrement plus rapide que ce qui est observé aux concentrations fer comprises entre 80 et 150 mg/l. Le rendement faradique de destruction de la DCO pour une concentration de 20 mg/l en fer atteint ainsi 60.7 % pour une concentration résiduelle en DCO de 220 mg/l, ce qui est fort similaire à la DCO finale (200 mg/l) et au rendement faradique (62 %) obtenus lors de l'électrolyse effectuée avec une concentration en fer de 150 mg/l. Par contre, ces résultats sont nettement moins favorables que ceux obtenus lorsqu'il y a 40 mg/l de fer en solution (rendement faradique de 70.7 % pour une DCO finale de 40 mg/l).

Ces observations permettent de conclure que le seuil optimal de concentration en fer pour l'électrodestruction cathodique correspond à 40 mg/l.

Au cours de cette recherche, il nous a paru utile d'affiner nos observations en déterminant, pour ces essais d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol, les évolutions de la concentration en

ions ferriques en solution au cours de l'électrolyse. Celles-ci sont données à la figure VII.12.

Figure VII. 12 : Evolution de la concentration en ions ferriques lors des essais d'électrooxydation indirecte à la cathode du phénol, selon la concentration initiale en fer en solution



Commentons ces résultats :

- en début d'électrolyse, jusqu'à l'injection de 1 Ah/l, la concentration en Fe^{3+} est nulle pour les essais réalisés avec une concentration initiale en fer inférieure ou égale à 80 mg/l ; elle est inférieure à 10 mg/l pour des concentrations en fer de 120 et 150 mg/l ;
- au delà de 1 Ah/l, les concentrations en Fe^{3+} augmentent régulièrement jusqu'à la mise en jeu de 3.5 Ah/l, pour un catholyte titrant initialement 80, 120 ou 150 mg/ , les valeurs atteintes étant respectivement de 65 mg/l ou 76 mg/l selon que

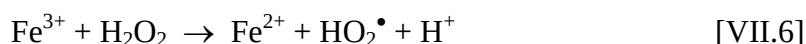
les concentrations initiales en fer s'élèvent à 80 et 120 mg/l ou 150 mg/l. Si la dose initiale de fer est de 40 mg/l, il y a également un accroissement de la concentration en Fe^{3+} jusqu'à une valeur maximale de 27 mg/l, atteinte toutefois dès l'injection dans le circuit de 2.6 Ah/l ; à 3.5 Ah/l, la concentration en Fe^{3+} descend à 20 mg/l. Enfin, pour une dose initiale de fer en solution limitée à 20 mg/l, la concentration en Fe^{3+} sera à nouveau maximale, 18 mg/l Fe^{3+} , après la mise en jeu de 3.5 Ah/l ;

- au-delà de 3.5 Ah/l, il y a dans tous les cas, sauf pour le catholyte titrant initialement 20 mg/l de fer, une légère diminution de la concentration en Fe^{3+} .

Il apparaît donc que la dépendance de l'efficacité de l'électrodestruction de la DCO, en fonction de la concentration initiale en fer en solution, discutée précédemment sur base de la figure VII.11, peut être corrélée avec l'évolution des concentrations en ions ferriques (figure VII.12) et dès lors en ions ferreux en cours d'électrolyse car, comme déjà mentionné, la concentration en fer total en solution reste quasi constante en cours d'électrolyse.

Selon ces constats, en début d'électro-oxydation et jusqu'à injection de 3.5 Ah/l, la grande cinétique de destruction de la DCO, observée à la figure VII.11, pour des concentrations fer en solution supérieures ou égales à 40 mg/l, serait liée à la présence en solution de Fe^{2+} en quantité suffisamment élevée pour assurer la réaction de Fenton. On peut observer en effet qu'à 3.5 Ah/l, il y a encore, pour des concentrations initiales en fer respectives comprises entre 40 et 150 mg/l, de 20 à 75 mg/l de Fe^{2+} . Par contre, avec 20 mg/l de fer présent initialement dans l'électrolyse, la concentration en Fe^{2+} devient déjà inférieure à 10 mg/l dès la mise en jeu de 2.7 Ah/l, ce qui explique la cinétique de destruction de la DCO moins favorable, observée à la figure VII.11.

Au delà de 3.5 Ah/l, la concentration d'ions ferreux diminue légèrement du moins lorsque la concentration en fer atteint 40 mg/l. La décroissance de la vitesse d'oxydation de la DCO au-delà de l'injection de 3.5 Ah/l, observée à la figure VII.11, peut alors être expliquée, selon nous, par les réactions suivantes :



Ces réactions font partie des différentes réactions prises en compte par Gallard et de Laat dans leur étude du modèle cinétique d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [VII.2].

Ainsi, dans notre étude, lorsque la charge injectée dans le système atteint 3.5 Ah/l, la DCO est déjà abaissée en dessous de 300 mg/l et, dans ces conditions, les radicaux $\text{OH}^\bullet$, produits par la réaction de Fenton, peuvent réagir avec les ions ferreux selon l'équation VII.4 ou avec le peroxyde d'hydrogène selon l'équation VII.5. De plus, les ions Fe^{3+} , présents en concentration plus élevée, pourront également interférer avec l' H_2O_2 selon l'équation VII.6. Il résulte de ces réactions que du peroxyde d'hydrogène et des radicaux $\text{OH}^\bullet$, très actifs vis-à-vis de l'oxydation de la DCO, sont consommés par des réactions parasites. Même si certaines de ces réactions conduisent à la formation de $\text{HO}_2^\bullet$ qui est aussi un oxydant, la cinétique de dégradation de la DCO diminuera car ce radical $\text{HO}_2^\bullet$ est bien moins actif que le radical $\text{OH}^\bullet$. On notera, en outre, que la diminution de l'efficacité de l'électro-oxydation de la DCO sera d'autant plus marquée que la concentration en fer, et donc en Fe^{3+} , en solution sera élevée, comme observé à la figure VII.11, la réaction VII.4 devenant d'autant plus concurrentielle.

Nous pouvons donc conclure, de l'étude de l'influence de la concentration en fer sur l'efficacité de l'électrodestruction cathodique du phénol, que la vitesse d'oxydation du phénol est indépendante de la concentration en fer en solution dès que cette dernière atteint 40 mg/l. Cette valeur constitue donc la concentration minimale pour assurer, avec une grande efficacité, la réaction de Fenton. Sous cette condition, pour un catholyte titrant 0.5 g/l de phénol, ce dernier est détruit totalement après injection de 1.5 Ah/l pour une consommation énergétique de 3.18 kWh/m³.

Pour la DCO, le même seuil de concentration minimale de fer en solution (40 mg/l) a été également observé. Il conduit à une cinétique de destruction élevée jusqu'à une concentration résiduelle en DCO de 300 mg/l. Lorsque l'on désire abaisser celle-ci en dessous de cette valeur, la cinétique décroît nettement, suite à des réactions concurrentielles (VII.4-6) qui induisent une diminution de la concentration en radicaux OH[•], oxydants très actifs vis-à-vis des composés organiques. Il en résulte une chute du rendement faradique en fin d'essai, d'autant plus marquée que la concentration en fer est élevée : pour des concentrations en fer respectives de 40 et 200 mg/l, ce rendement passe en effet de 70.7 % à 62%. Notons qu'avec la concentration optimale en fer de 40 mg/l, la DCO peut être abaissée de 1.2 g/l à 40 mg/l, en 7 heures d'électrolyse à 200 A/m², pour une consommation énergétique de 10.12 kWh/kg de DCO dégradée, soit 12.31 kWh/m³.

VII.4.2 Comparaison de l'influence de la concentration en fer lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode et l'électro-oxydation couplée du phénol

Lors des essais d'électrodestruction couplée du phénol (cf. section VI.3.5), effectués à une densité de courant de 200 A/m², nous avons également mis en évidence que l'efficacité de la destruction du

phénol était indépendante de la concentration en fer dans l'électrolyte à condition qu'elle atteigne au minimum 40 mg/l, soit la valeur également confirmée ci-dessus par l'étude de la réaction cathodique.

En ce qui concerne l'élimination de la DCO par électro-oxydation couplée, nous avons montré que le seuil optimal de concentration en fer conduisant à la cinétique la plus élevée était de 80 mg/l, pour un débit d'injection de l'oxygène de 30 ml/min. Ce seuil correspondait, suivant les observations effectuées ici, à ce qui est nécessaire pour obtenir un rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ capable d'assurer les conditions optimales de formations des radicaux $\text{OH}^\bullet$ selon la réaction de Fenton.

Cette concentration en fer est supérieure à celle trouvée comme optimale lors de nos essais d'électro-oxydation indirecte à la cathode, à savoir 40 mg/l, pour un débit d'injection de l'oxygène (60 ml/min) susceptible de favoriser la production de H_2O_2 .

Ce constat n'est pas inquiétant. Nous pensons en effet que l'accroissement de la valeur optimale de concentration en fer observée lors des essais d'électro-oxydation couplée, par rapport à celle obtenue lors des tests d'électro-oxydation indirecte à la cathode, provient du fait qu'une partie des ions Fe^{2+} réagissent, lors de l'électro-oxydation couplée, avec l'anode où ils sont oxydés en Fe^{3+} , ce qui limite finalement la quantité d'ions Fe^{2+} pouvant participer à la réaction de Fenton.

Par ailleurs, lors de l'analyse des résultats des essais d'électrolyse couplée, nous avons fait remarquer que tout ajout supplémentaire de fer, par rapport à la concentration optimale de 80 mg/l, était préjudiciable. Plus précisément, nous avons observé, sur les courbes d'évolution de la DCO au cours de ces électrolyses (figure VI.12) réalisées avec 80, 120 ou 200 mg/l de fer, pour des charges électriques injectées supérieures à 3 Ah/l, une diminution d'efficacité de la destruction de la DCO lorsque la concentration en

fer en solution croît. On avait noté qu'en passant de 80 à 120 ou 200 mg/l de fer en solution, le rendement faradique passait de 99 % à 90 %, en fin d'essai, pour des DCO résiduelles respectives de 100 et 270 mg/l. Dans le cas de l'électro-oxydation indirecte à la cathode, nous avons également observé, qu'après injection de 3,5 Ah/l, la cinétique de destruction de la DCO diminue quand la concentration initiale en fer est portée de 40 à 150 mg/l, le rendement faradique final de destruction de la DCO passe alors de 70.7 % à 62 %. Nous obtenons donc une diminution similaire, de 9 %, de l'efficacité de l'électro-oxydation, que cette dernière soit exclusivement cathodique ou couplée, lorsque la concentration en fer en solution est augmentée de sa valeur optimale à une valeur supérieure à 120 mg/l.

VII.5 Influence de la conductivité

VII.5.1 Influence de la conductivité du catholyte sur l'efficacité d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol

Dans les essais précédents, le sulfate de sodium était présent en solution à raison de 35.5 g/l, afin d'assurer une bonne conductivité au catholyte (27 mS/cm). Cette concentration est élevée ; aussi, avons-nous examiné dans quelle mesure une diminution de la conductivité du catholyte pourrait interférer sur l'efficacité de l'électrodestruction du phénol et de la DCO.

Comme pour l'étude de l'électro-oxydation couplée, nous avons réalisé quatre essais d'électrodestruction cathodique du phénol en faisant varier la concentration en sulfate de sodium et donc la conductivité, comme précisé dans le tableau VII.7. Les autres conditions opératoires restées inchangées sont reprises dans le tableau VII.8.

Tableau VII. 7 : Conductivité du catholyte en fonction de la concentration en Na_2SO_4

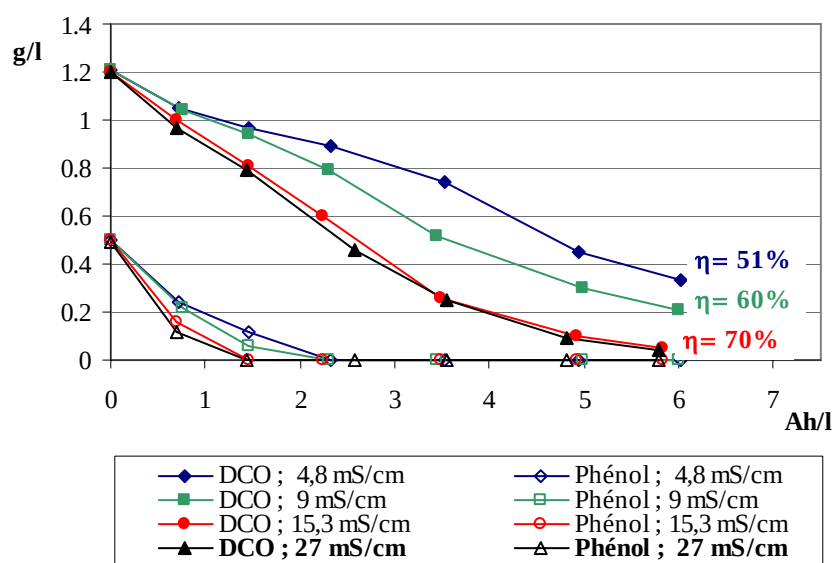
$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (g/l)	Conductivité (mS/cm)
4.2	4.8
8.3	9
16	15.3
35.5	27

Tableau VII. 8 : Conditions opératoires des essais portant sur l'influence de la conductivité du catholyte lors de l'électrodestruction cathodique du phénol

Anode	DSA O_2
Anolyte	H_2SO_4 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de Phénol à 0.5 g/l
Séparateur	Nafion 350
Débit de l'anolyte	300 ml/min
Débit du catholyte	300 ml/min
Densité de courant	200 A/m ²
Débit d'oxygène	60 ml/min
$[\text{Fe}]_{\text{catholyte}}$	40 mg/l
$\text{pH}_{\text{catholyte}}$	3.25-3.6
Température	Ambiante
Durée	7 heures

La figure VII.13 reprend les évolutions des concentrations en phénol et DCO au cours des électrolyses pour les diverses valeurs de la conductivité de l'électrolyte.

Figure VII. 13 : Influence de la conductivité sur l'évolution de la concentration en phénol et de la DCO en fonction de la charge fournie lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol



Lorsque la conductivité du catholyte varie de 4.8 à 15.3 mS/cm, on observe une amélioration de l'efficacité de l'électrodestruction du phénol et de la DCO. Par contre, au-delà du seuil de 15.3 mS/cm, correspondant à une concentration en sulfate de sodium de 16 g/l, les vitesses de destruction du phénol et de la DCO deviennent indépendantes de la conductivité de la solution. Une conductivité de 15.3 mS/cm est donc suffisante, dans nos conditions, pour assurer une bonne distribution du potentiel, et dès lors du courant, au sein de l'électrode de type massique.

Nous reviendrons sur ce graphique dans la section VII.7.2 où nous examinerons plus en détail, par le biais du calcul de la chute de

potentiel sur l'épaisseur du RVC, le lien entre la distribution du potentiel et la conductivité du catholyte.

Suivant les conditions opératoires reprises dans le tableau VII.8 et pour une concentration en sulfate de sodium correspondant au seuil optimal de 16 g/l, pour une densité de courant de 200 A/m², l'électro-oxydation indirecte à la cathode permet de détruire la DCO de 1.2 à 0.05 g/l en 7 heures avec un rendement faradique de 70 %. La consommation énergétique s'élève alors à 10.2 kWh par kg de DCO dégradée.

VII.5.2 Comparaison de l'influence de la conductivité sur l'efficacité d'électrodestruction couplée et cathodique du phénol

Lors des essais d'électrodestruction couplée du phénol, présent en solution à une concentration de 0.75 g/l, nous avons observé que, dans les conditions opératoires non optimisées, l'efficacité maximale de l'électro-oxydation couplée était déjà atteinte pour une conductivité de 8.1 mS/cm (8.3 g/l de Na₂SO₄). Cette valeur est inférieure à celle qui a été constatée ici lors des essais d'électro-oxydation indirecte à la cathode réalisés dans des conditions expérimentales optimisées, pour une solution titrant 0.5 g/l de phénol.

L'effet bénéfique de l'augmentation de la conductivité de 8 à 16 mS/cm dans le cas de l'électro-oxydation indirecte à la cathode résulte du fait que, tous les autres paramètres opératoires ayant été optimisés, il était possible de mieux vérifier l'impact réel d'une meilleure conductivité ; cette dernière influant, pour rappel, sur la distribution du potentiel, et donc du courant, au sein de l'électrode massique. Cet aspect sera étudié plus en détail dans la section VII.7 de ce présent chapitre.

VII.6 Comparaison des performances obtenues avant et après optimisation de l'électrolyse cathodique

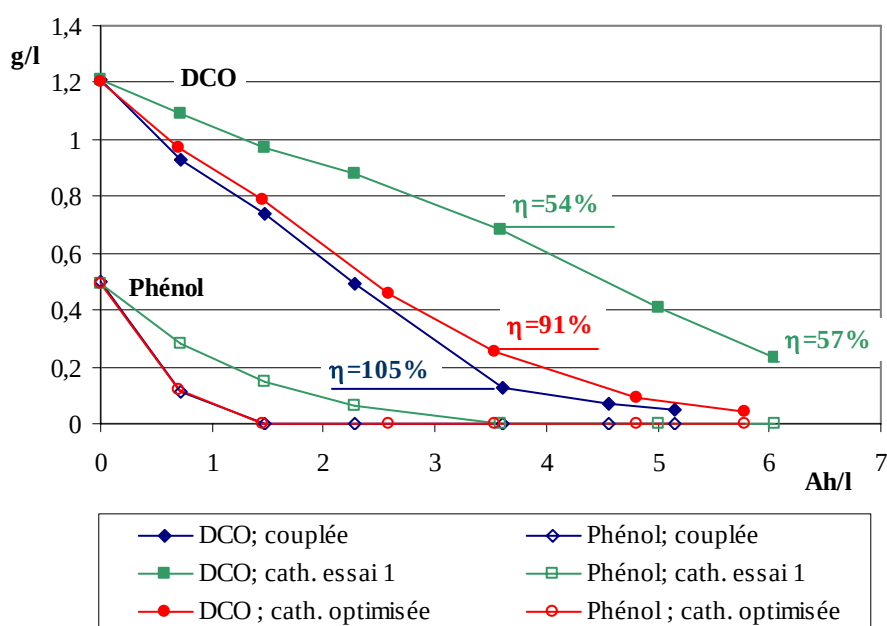
A ce stade de l'étude, il nous paraît utile de comparer les performances du premier essai réalisé au tout début de l'étude de la destruction cathodique, sur base des conditions opératoires les meilleures définies lors de l'étude de l'électro-oxydation couplée (chapitre VI), à celles atteintes lors du meilleur essai d'électro-oxydation indirecte à la cathode obtenu après optimisation des divers paramètres opératoires. Afin de pousser la comparaison, nous avons également pris en compte les résultats d'un essai de destruction couplée réalisé, sur un électrolyte à 0.75 g/l de phénol, selon des conditions opératoires optimisées au chapitre VI.

Le tableau VII.9 reprend les conditions opératoires de ces différents essais. La figure VII.14 montre les évolutions de la concentration en phénol et DCO en fonction de la charge électrique fournie.

Tableau VII. 9 : Conditions opératoires des essais portant sur la comparaison de l'efficacité d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol et de la DCO avant et après l'étude de la destruction cathodique

Electro-oxydation	Couplée	Cathodique ; essai 1	Cathodique optimisé
Anode	Ti/SnO ₂ 40 ppi, 5 mm d'épaisseur	DSA O ₂	DSA O ₂
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Anolyte	Phénol 0.5 g/l, 0.25 M Na ₂ SO ₄ (V=300ml)	0.25 M Na ₂ SO ₄	0.25 M H ₂ SO ₄
Catholyte		Phénol 0.5 g/l, 0.25 M Na ₂ SO ₄ (V=300ml)	Phénol 0.5 g/l, 0.25 M Na ₂ SO ₄ (V=300ml)
Densité de courant	200 A/m ²	200 A/m ²	200 A/m ²
[Fe]	80	80	40
pH	2.75-3.25	2.75-3.25	3.25-3.6
Débit d'oxygène	30 ml/min	30 ml/min	60 ml/min
Séparateur	Nafion 350	Nafion 350	Nafion 350
Température	ambiante	ambiante	ambiante
Débit de l'anolyte	300 ml/min	300 ml/min	300 ml/min
Débit du catholyte	300 ml/min	300 ml/min	300 ml/min
Durée	7 heures	7 heures	7 heures

Figure VII. 14 : Comparaison de l'efficacité d'électro-oxydation pour une densité de courant de 200 A/m², du phénol et de la DCO avant et après l'étude de la destruction cathodique



Sur base de ce graphique, nous observons l'amélioration très nette de l'efficacité d'électro-oxydation indirecte à la cathode entre le premier essai et l'essai optimisé. Pour le phénol, le nombre d'Ah/l nécessaire pour annuler sa concentration est diminué de plus de moitié : il passe de 3.6 à 1.4 Ah/l. Quant à la DCO, sa vitesse de dégradation cathodique est également fortement accélérée suite à l'optimisation des conditions opératoires de l'électrolyse cathodique. Ainsi, le nombre d'Ah/l nécessaire pour réduire la DCO de 1.2 g/l à environ 250 mg/l diminue quasi de moitié : il passe de 6 à 3.5 Ah/l avec des rendements faradiques respectifs croissant de 57 % à 91%, la consommation énergétique diminuant de 12 à 8 kWh par kilo de DCO

dégradée. Il est à noter que cette consommation énergétique est nettement inférieure à celle obtenue par Alvarez and al., 17.9 kWh par kilo de DCO détruite, dans leur étude portant également sur la destruction cathodique du phénol à l'aide d'un RVC et dont la description a été faite au chapitre III (figure III.5 et tableau III.2).

Les améliorations obtenues pour l'électro-oxydation indirecte à la cathode sont telles que les courbes relatives à l'électro-oxydation couplée du phénol et à sa simple oxydation indirecte à la cathode optimisée sont quasi confondues ; celles relatives à la DCO sont fort similaires. Ainsi, après injection dans le système de 3.5 Ah/l, la DCO est abaissée respectivement par électrolyse cathodique optimisée à 250 mg/l avec un rendement faradique de 91% et par électrolyse couplée à 130 mg/l pour un rendement faradique de 105 %. En fait, tout au long des sept heures d'électrolyse, le rendement de destruction de la DCO associé à l'essai d'électro-oxydation indirecte à la cathode diffère de celui relatif à l'électro-oxydation couplée de 10 % à 15 % seulement.

Tout ceci montre qu'en travaillant en électro-oxydation couplée selon les conditions opératoires optimales déterminées pour l'électro-oxydation indirecte à la cathode, on devrait pouvoir améliorer les performances de destruction du phénol et de la DCO associée par électro-oxydation couplée.

VII.7 Influence de l'épaisseur du RVC

Les essais qui viennent de précéder ont permis de mettre en évidence l'existence d'un certain seuil minimal de conductivité afin d'assurer l'efficacité de la destruction électrochimique de composés organiques. Il nous est apparu important d'approfondir la compréhension de cette dépendance et plus précisément le lien de cause à effet entre la conductivité du catholyte et la fraction de l'épaisseur du RVC réellement active vis-à-vis de l'électro-oxydation indirecte à la cathode [VII.4-11]. A cette fin, nous avons décidé

d'étudier l'influence de la variation de l'épaisseur du RVC sur l'efficacité de l'électrodestruction cathodique du phénol.

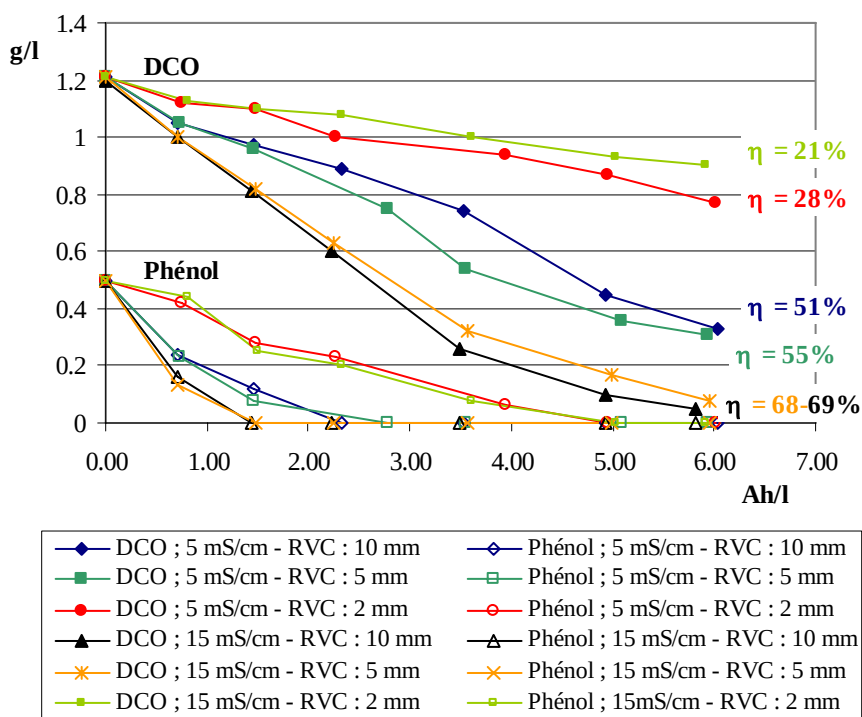
Trois épaisseurs de RVC, 2, 5 et 10 mm, ont été testées et ce pour deux valeurs différentes de conductivité du catholyte : environ 5 et 15 mS/cm. Toutes les autres conditions opératoires sont restées identiques ; elles sont résumées dans le tableau VII.10.

Tableau VII. 10 : Conditions opératoires des essais portant sur l'influence de l'épaisseur du RVC et de la conductivité du catholyte lors de l'électrodestruction cathodique du phénol

Anode	DSA O ₂
Anolyte	H ₂ SO ₄ 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 2, 5 ou 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de phénol à 0.5 g/l 4.17 ou 16 g/l de Na ₂ SO ₄
Séparateur	Nafion 350
Débit de l'anolyte	300 ml/min
Débit du catholyte	300 ml/min
Densité de courant	200 A/m ²
Débit d'oxygène	60 ml/min
[Fe] _{catholyte}	40 mg/l
pH _{catholyte}	3.25-3.6
Température	Ambiante
Durée	7 heures

Les résultats obtenus lors de ces essais sont exprimés à la figure VII.15 selon la procédure habituelle.

Figure VII. 15 : Influence de l'épaisseur du RVC et de la conductivité sur l'évolution de la concentration en phénol et de la DCO en fonction de la charge fournie lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol



Ces résultats seront commentés par étapes au cours des sections ci-après.

VII.7.1 Comportement de l'électrodestruction cathodique du phénol, avec un RVC de 2 mm d'épaisseur, selon la conductivité du catholyte

Les vitesses de destruction de la DCO, tant que celles du phénol, relatives aux électrodestructions effectuées avec un RVC d'une épaisseur de 2 mm sont nettement plus lentes par rapport à celles associées à des électrodestructions effectuées avec un RVC d'une épaisseur supérieure. Par ailleurs, pour les essais réalisés avec un RVC de 2 mm d'épaisseur, que la conductivité du catholyte atteigne 5 ou 15 mS/cm, les courbes d'évolution de la concentration en phénol sont superposées, le phénol étant seulement totalement détruit après injection de 5 Ah/l ; les évolutions de la DCO sont également fort semblables, les rendements faradiques atteints, après 7 heures d'électrolyse, étant respectivement de 28 % ou 21 % selon que la conductivité est de 5 ou 15 mS/cm.

Cette moindre efficacité de destruction du phénol et de la DCO lorsque l'épaisseur du RVC est de 2 mm, et ce quelle que soit la conductivité du catholyte, est liée à la surface développée plus faible de la cathode, ce qui induit une augmentation de la densité de courant réelle (rapportée à la surface développée) pour un même courant imposé de 0.2 A (même densité de courant par rapport à la surface projetée inchangée, 200 A/m²). Cette interprétation est confirmée par les valeurs des tensions de cellule observées lors de ces essais, reprises dans le tableau VII.11.

Tableau VII. 11 : Tension de cellule observée lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode et ce pour différentes épaisseurs de RVC et différentes conductivités du catholyte

	Epaisseur du RVC		
	2 mm	5 mm	10 mm
Conductivité du catholyte	Tensions de cellule observées		
5 mS/cm	3.2	2.5	2.6
15 mS/cm	2.7	2.2	2.2

On y remarque, en effet, une tension de cellule toujours supérieure lorsque l'épaisseur du RVC n'est plus que de 2 mm, que la conductivité du catholyte soit de 5 ou 15 mS/cm. Vu que toutes les autres conditions opératoires sont identiques, cette augmentation de la tension de cellule est le reflet d'un accroissement de la tension d'électrode en RVC. Or, une tension d'électrode plus élevée entraîne une plus grande proportion de réactions parasites, ayant pour conséquence directe une diminution de l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode des polluants.

VII.7.2 Efficacités comparées de l'électro-oxydation de la DCO selon que l'épaisseur du RVC est de 5 mm ou de 10 mm, la conductivité du catholyte étant limitée à 5 mS/cm

Nous tenons tout d'abord à faire remarquer que, pour une conductivité du catholyte de 5 mS/cm, l'essai réalisé avec un RVC de 5 mm d'épaisseur a conduit à des résultats déjà nettement meilleurs que ceux obtenus avec un RVC de 2 mm, ce qui est logique car la surface développée y est 2.5 fois plus grande, la densité de courant étant dès lors 2.5 fois plus petite. Il s'en suit que les réactions parasites

sont moindres, ce qui favorise l'efficacité de d'électrodestruction du phénol et de la DCO.

On notera ensuite que, pour une conductivité du catholyte de 5 mS/cm, en accroissant l'épaisseur du RVC de 5 mm à 10 mm, la cinétique diminue sensiblement entre 1.5 et 4.5 Ah/l, les valeurs de la DCO résiduelle atteintes, après 7 heures d'électrolyse, étant toutefois identiques. Ce comportement nous semble être le résultat de l'influence, sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode, d'une part, de la distribution du potentiel, et dès lors du courant, au sein de l'électrode, et, d'autre part, de la vitesse de circulation du catholyte qui influence le transfert de masse et donc le courant limite de diffusion. Explicitons, ci-après, ces réflexions.

a) Réduction de la densité de courant relative à la surface développée par l'électrode tridimensionnelle, i_{eff} , en fonction de l'augmentation de l'épaisseur du RVC

Tous les essais ont été effectués à une densité de courant, i , relative à la surface projetée de l'électrode tridimensionnelle perpendiculairement à la direction du courant de 200 A/m². En effet, le courant imposé était de 0.2 A pour une surface projetée d'électrode de 10 cm². Vu la surface spécifique du RVC 100 ppi de 6600 m²/m³, il en découle que les densités de courant effectives, i_{eff} , relatives à la surface développée par l'électrode tridimensionnelle sont de 3.3 et 6.6 A/m² pour des épaisseurs de RVC respectives de 10 et 5 mm.

b) Influence de la vitesse de circulation du catholyte, due à la variation de l'épaisseur du RVC, sur le courant limite de diffusion

Une deuxième influence à prendre en compte pour expliquer la dépendance d'efficacité de la dégradation de la DCO, lorsque l'épaisseur du RVC passe de 5 à 10 mm, concerne la vitesse de circulation du catholyte dans le RVC, et dès lors, les valeurs du courant limite de diffusion. Pour un même débit de catholyte, la vitesse de circulation du catholyte au sein du RVC diminue de moitié lorsque l'épaisseur du RVC est augmentée de 5 à 10 mm d'épaisseur. Plus précisément, dans nos essais, elles valent respectivement 3.33 à 1.7 cm/sec. Cette diminution de la vitesse de passage du catholyte a pour conséquence une diminution du coefficient de transfert de masse. En effet, selon la figure IV.8 du chapitre IV, qui montre l'évolution du facteur $k_m\lambda$ pour différentes électrodes massiques dont le RVC 100 ppi, le $k_m\lambda$ est de $4,5 \cdot 10^{-4}$ et $3,5 \cdot 10^{-4}$ m/s pour des vitesses de circulation respectives de 3.33 et 1.7 cm/s au sein d'une électrode RVC 100 ppi de 10 mm d'épaisseur. Cet abaissement du facteur $k_m\lambda$ induira, selon l'équation VII.7, une diminution du courant limite de diffusion I_L .

$$I_L = n \cdot F \cdot A_p \cdot \lambda \cdot k_m \cdot C_i^0 \quad [\text{VII.7}]$$

où

n est le nombre d'électrons échangés ;

F est la constante de Faraday (96485 C/mol) ;

λ est le rapport entre la surface réelle développée par l'électrode tridimensionnelle et sa surface projetée (m^2/m^2) ;

A_p est la surface projetée de l'électrode tridimensionnelle (m^2) ;

k_m est le coefficient de transfert (m/s) ;

C_i^0 est la concentration de l'espèce i au sein de la solution (mol/m³).

Sur base de cette équation, calculons le courant limite de diffusion pour la réaction de réduction de l'oxygène en peroxyde, sur une électrode de RVC 100 ppi de 10 mm d'épaisseur, pour une vitesse de passage de l'électrolyte de 1.7 cm/s. Dans les conditions opératoires de nos essais : n vaut 2, A_p vaut 10^{-3} m² et $k_m\lambda$ vaut $3,5 \cdot 10^{-4}$ m/s (valeur approximative avec le couple ferricyanure et ferrocyanure et non pour l'oxygène). La détermination de la concentration en oxygène dissous est plus délicate à établir. En effet, lors des différentes électrolyses réalisées, la concentration en oxygène dissous du catholyte a été mesurée dans le bécher, à l'extérieur de la cellule. Elle a toujours été de 20 à 25 mg/l. Ces valeurs doivent cependant être inférieures à celles du catholyte dans le compartiment cathodique de la cellule étant donné que l'oxygène est injecté dans le système juste avant ce compartiment cathodique. Comment choisir, alors, la concentration en oxygène dissous dans le catholyte au sein du compartiment cathodique ? Pour y parvenir, nous avons considéré la concentration en oxygène dissous correspondant à la solubilité de l'oxygène dans l'eau à la saturation sous un bar d'oxygène pur, à 25°C, soit 40 mg/l. Comme dans nos essais, nous avons introduit de l'oxygène pur à raison de 60 ml/min, nous pouvons supposer que la concentration en oxygène dissous dans le catholyte au sein du compartiment cathodique sera comprise entre 20-25 et 40 mg/l. Il paraît donc assez réaliste de poser l'hypothèse d'une concentration en oxygène dissous de 30 mg/l pour calculer la valeur de I_L qui sera alors de $6,3 \cdot 10^{-2}$ A, ce qui correspond dans nos conditions, à une densité de courant limite de diffusion par rapport à la surface projetée de l'électrode, i_L , de 63 A/m².

Si la vitesse de passage du catholyte dans le RVC 100 ppi est doublée, selon les données de la figure IV.8, le $k_m\lambda$ sera multiplié par un facteur 1.3, le courant limite de diffusion sera alors de 82 A/m².

Ainsi, la diminution de l'épaisseur du RVC de 10 à 5 mm a pour conséquence d'augmenter le courant limite de diffusion d'un facteur 1.3, ce qui permet de favoriser la production de peroxyde et donc l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte de la DCO selon le mécanisme Electro-Fenton à la cathode.

Par ailleurs, pour que la réaction de Fenton puisse avoir lieu, la présence d'ions ferreux est indispensable. Il faut donc également considérer la réaction de réduction à la cathode des ions ferriques, produits par la réaction de Fenton, en ions ferreux. Pour cette réaction de réduction, sur base de l'équation VII.7, en considérant une épaisseur du RVC de 10 mm, nous obtenons une densité de courant limite de diffusion i_L (par rapport à la surface projetée de l'électrode) de 48 A/m² ou de 24 A/m² selon que la concentration en fer dans la catholyte est de 80 ou 40 mg/l, en prenant pour hypothèse que tout le fer présent en solution soit régénéré sous sa forme ferreuse à la surface de la cathode. Ces valeurs sont à comparer au 63 A/m² obtenu pour la réaction de réduction de l'oxygène.

Nous obtenons donc, pour nos conditions opératoires, une densité de courant limite de diffusion pour la réaction de réduction Fe^{3+}/Fe^{2+} inférieure à celle de la réaction de réduction O_2/H_2O_2 . Or le fer ferreux et le peroxyde intervenant dans la réaction de Fenton à raison d'une mole pour une mole, il pourrait être intéressant d'imposer la concentration en fer dans l'électrolyte de telle manière que ces deux densités de courant limite de diffusion soit égales, soit une concentration en fer de 104 mg/l.

Or, lors de l'influence de la concentration en fer sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode (section VII.4), il a été mis en évidence qu'une concentration en fer de 80 ou 120 mg/l au lieu de 40 mg/l ne permet pas d'améliorer la cinétique de destruction de la DCO ; au contraire, pour des concentrations en DCO inférieures à 300 mg/l, une augmentation de la concentration en fer au dessus de

40 mg/l a pour effet de diminuer l'efficacité de l'électrodestruction cathodique suite à la compétition de réactions concurrentielles.

De plus, il ne faut pas oublier que le mécanisme de régénération du fer ferreux est nettement plus complexe que la simple réduction du fer ferrique en fer ferreux à la surface de la cathode étant donné que le Fe^{2+} peut être régénéré par différentes réactions en solution, présentées au chapitre III (équations III.24 à III.28).

c) Influence de l'épaisseur du RVC sur la distribution du potentiel, et donc du courant, au sein de l'électrode massive et donc sur la fraction réellement efficace du volume de l'électrode

Pour estimer la distribution du courant au sein de l'électrode massive, nous nous baserons sur la théorie de la distribution du potentiel d'électrode au sein du RVC, développée dans le chapitre I, section I.4.

Etant donné la différence entre la conductivité du catholyte, $\kappa = 5 \text{ mS/cm}$, et celle du RVC, $\sigma = 2 \text{ S/cm}$ [VII.12], nous pouvons confirmer l'hypothèse selon laquelle le potentiel de la matrice conductrice de l'électrode, ϕ_M , est constant au sein de l'électrode, hypothèse sur laquelle la théorie de distribution du potentiel d'électrode a été établie.

Sur base de cette théorie, l'augmentation de l'épaisseur du RVC de 5 à 10 mm aura pour conséquence d'accroître de manière marquée la chute du potentiel de solution, ϕ_s , tout au long de l'épaisseur de l'électrode, comme le montre la figure I.10 b, et dès lors d'augmenter l'inégalité de distribution du potentiel d'électrode (qui chute plus brutalement) ainsi que du courant. Il en résulte que l'électrode massive sera à un potentiel efficace pour la production du peroxyde sur une épaisseur plus petite lorsque son épaisseur globale

est de 10 mm, au lieu de 5 mm, son volume utile à des fins d'électro-oxydation de composés organiques devenant ainsi plus petit (figures I.9 et I.10 b).

Par ailleurs, il faut également tenir compte de l'influence de la vitesse de passage de l'électrolyte, au sein de l'électrode tridimensionnelle, sur la distribution du potentiel de solution, ϕ_s . Lors de nos essais, la vitesse de circulation du catholyte était de 1.7 cm/s pour un RVC de 10 mm d'épaisseur et de 3.33 cm/s pour un RVC de 5 mm d'épaisseur. L'augmentation de la vitesse de passage du catholyte, lorsque l'épaisseur du RVC diminue, a pour conséquence, comme le montre la figure I.10 a, d'entraîner une chute plus marquée du potentiel de solution, ϕ_s , sur l'épaisseur de l'électrode.

Dès lors, la diminution de l'épaisseur du RVC de 10 à 5 mm aura pour conséquence, vu l'augmentation de la vitesse de passage du catholyte, d'accroître l'inégalité de distribution du potentiel de l'électrode (figures I.10 a), effet inverse mais dans une moindre mesure que celui dû directement à la diminution de l'épaisseur du RVC qui conduit à une diminution de l'inégalité de distribution du potentiel d'électrode (figures I.10 b). Au global, il y aura une diminution de la chute de potentiel sur l'épaisseur de l'électrode lorsque cette épaisseur diminue, comme le confirme le calcul de cette chute de potentiel à partir de l'équation I.43, présentée au chapitre I, qui pour rappel est :

$$E(0,y) - E(x,y) = \frac{nFk_m A_e C_E}{2\kappa} \cdot (x^2 - 2Lx) \cdot \exp\left(-\frac{k_m A_e}{v} y\right) \quad [\text{VII.8}]$$

Sur base de cette équation, la chute de potentiel d'électrode sur toute l'épaisseur, L , de l'électrode, en fonction de la hauteur y , sera donnée par l'équation ci-après :

$$\begin{aligned}\Delta E(y) &= E(L, y) - E(0, y) \\ &= \frac{nFk_m A_e C_E L^2}{2\kappa} \cdot \exp\left(-\frac{k_m A_e}{v} y\right)\end{aligned}\quad [\text{VII.9}]$$

Quant à la chute de potentiel sur toute l'épaisseur, L , de l'électrode à l'entrée de la cellule, elle peut être calculée sur base de la relation suivante :

$$\Delta E(0) = \frac{n \cdot F \cdot k_m \cdot A_e \cdot C_E \cdot L^2}{2 \cdot \kappa} \quad [\text{VII.10}]$$

Cette dernière équation peut-être réécrite en prenant en considération l'équation I.33, qui pour rappel est :

$$I_l = n \cdot F \cdot V_e \cdot A_e \cdot k_m \cdot C_E \quad [\text{VII.11}]$$

et où $V_e = A_p \cdot L$.

Après remaniement, on obtient alors :

$$\Delta E(0) = \frac{I_l \cdot L^2}{2 \cdot \kappa \cdot A_p \cdot L} = \frac{i_l \cdot L}{2 \cdot \kappa} \quad [\text{VII.12}]$$

De cette dernière équation, il ressort qu'il faut connaître la densité de courant limite afin de calculer la chute de potentiel sur toute l'épaisseur, L , de l'électrode à l'entrée de la cellule. Or, dans la section précédente, nous avons calculé deux densités de courant limite de diffusion, l'une étant liée à la réduction de l'oxygène en peroxyde et l'autre étant associée à la réaction de réduction de l'ion ferrique en ion ferreux. Le peroxyde et l'ion ferreux étant tout deux indispensables pour la réaction de Fenton mais ne sachant pas quelle proportion d'ions ferriques est effectivement réduite à la cathode (par rapport à celle qui est réduite par réaction avec divers composés

présents dans l'électrolyte), nous avons décidé de calculer $\Delta E(0)$ pour deux cas extrêmes. Dans un premier temps, nous n'avons considéré que la densité de courant limite de diffusion liée à la réduction de l'oxygène. Ensuite, nous avons pris en compte la somme de la densité de courant limite de diffusion associée à la réduction de l'oxygène et de celle liée à la réduction des ions ferriques.

Pour une conductivité de l'électrolyte de 5 mS/cm, en considérant la densité de courant limite pour la réaction de réduction de l'oxygène en peroxyde de 63 A/m² pour une épaisseur de RVC de 10 mm (pour un débit du catholyte de 300 ml/min et donc une vitesse de circulation du catholyte de 1.7 cm/s), on trouve une chute de potentiel sur toute l'épaisseur de 10 mm de l'électrode, à l'entrée du compartiment cathodique, $\Delta E(0)$, de 630 mV, ce qui est non négligeable. En comparaison, pour une épaisseur de RVC de 5 mm, en tenant compte de l'augmentation de la vitesse de passage et donc du coefficient $k_m \lambda$ ainsi que de la réduction d'épaisseur et donc du volume de l'électrode massique, on arrive, pour une conductivité identique de 5 mS/cm, à une chute de potentiel $\Delta E(0)$ de seulement 227 mV.

Si l'on prend l'hypothèse que le courant limite est utilisé non seulement pour réduire tout l'oxygène dissous en peroxyde mais aussi pour réduire tous les ions ferriques en ions ferreux à la cathode, soit une densité de courant limite de diffusion de 87 A/m² (63+24), nous obtenons un $\Delta E(0)$ de 870 mV et 313 mV pour des épaisseurs de RVC respectives de 10 et 5 mm.

Ainsi, quelque soit l'hypothèse considérée au niveau de la densité de courant limite, la chute de potentiel, $\Delta E(0)$, est plus petite lorsque l'épaisseur du RVC est plus faible. La fraction de volume d'électrode non efficace pour la réaction de production du peroxyde d'hydrogène et ou d'ions ferreux, soit la zone où le potentiel d'électrode est insuffisant pour réaliser ces réaction et la zone où la surtension est telle que les réactions parasites comme celle de

production de H_2 sont importantes, devient plus petite lorsque l'épaisseur du RVC diminue.

Ceci montre bien que la distribution du potentiel sur l'épaisseur de l'électrode a une influence sur la fraction efficace du volume de l'électrode pour électrogénérer du peroxyde d'hydrogène et/ou des ions ferreux. Elle sera supérieure pour l'épaisseur de RVC de 5 mm par rapport à 10 mm.

Avant de clore ces discussions relatives à ce qui se passe lorsque l'épaisseur du RVC passe de 5 à 10 mm, pour une conductivité du catholyte de 5 mS/cm, il nous paraît encore utile d'analyser les deux points ci-après :

- influence de la répartition du fer au sein du RVC sur l'efficacité d'électro-oxydation de la DCO ;
- influence de la vitesse de passage de l'électrolyte dans le RVC sur la solubilisation de l'oxygène.

En ce qui concerne le premier point, il paraît utile de signaler que lors des expériences effectuées avec une conductivité du catholyte de 5 mS/cm, nous avons observé qu'une partie du fer diffuse du compartiment cathodique vers le compartiment anodique en cours d'essai. En fin d'électrolyse, 25% du fer initialement présent dans le compartiment cathodique se sont retrouvés dans le compartiment anodique. Etant donné la charge positive des ions ferriques, ferreux et de l'anode, cette diffusion ne peut s'expliquer que par l'existence d'un gradient de concentration. Les ions fer, en cours d'électrolyse, se retrouvent donc très probablement dans la zone du RVC proche de la membrane, soit là où le potentiel est le plus négatif. En d'autres termes, il s'agit de l'endroit où la différence de potentiel entre la cathode et la solution est la plus grande.

La réaction de Fenton, entre l'ion ferreux et le peroxyde pour produire le radical hydroxyle, est une réaction homogène se déroulant en solution. Etant donné, cependant, que la concentration en ions ferreux est maximale dans la zone du RVC proche de la membrane, la réaction ainsi que la destruction de la DCO par des radicaux hydroxyles seront favorisées à cet endroit.

Le second point à prendre en considération pour expliquer la dépendance d'efficacité de la dégradation de la DCO selon l'épaisseur du RVC, est la solubilisation de l'oxygène. En effet, lorsque l'épaisseur du RVC est diminuée de moitié, la vitesse de circulation du catholyte est doublée. Il s'en suit un accroissement de la turbulence lors de l'écoulement de type triphasique du catholyte et des bulles d'oxygène dans la structure de l'électrode en RVC. La solubilisation de l'oxygène sera facilitée au sein du catholyte, ce qui ne peut qu'avoir un effet positif sur la production de peroxyde et donc sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode de composés organiques.

d) Conclusions de ces divers constats

En résumé, la diminution de l'épaisseur du RVC de 10 à 5 mm a pour conséquence d'influer, via divers paramètres, sur l'efficacité de l'électro-oxydation de la DCO. On se rappellera notamment que pour une conductivité du catholyte de 5 mS/cm, avec un RVC de 5 mm d'épaisseur, la cinétique de destruction de la DCO est légèrement accrue. Cette meilleure efficacité s'explique par :

- une densité de courant effective plus élevée : 6.6 A/m² au lieu de 3.3 A/m²;
- une vitesse de passage de l'électrolyte plus élevée, ce qui permet, d'une part, d'accroître le courant limite de diffusion et dès lors d'améliorer la production de H₂O₂ et de Fe²⁺ et,

d'autre part, d'améliorer légèrement la solubilité de l'oxygène ;

- d'accroître la fraction de volume de l'électrode efficace pour la réduction de l'oxygène et la réduction des ions ferriques par suite d'une chute de potentiel du catholyte sur l'épaisseur du RVC nettement moins marquée pour une épaisseur d'électrode moindre, effet d'autant plus important que la conductivité du catholyte est faible.

VII.7.3 Influence de la conductivité de l'électrolyte sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol et de la DCO, dans le cas d'un RVC d'une épaisseur de 5 ou 10 mm

En premier lieu, notons qu'aucune diffusion de fer n'a été observée du compartiment cathodique vers le compartiment anodique à travers la membrane ionique lorsque la conductivité du catholyte a été portée à 15 mS/cm.

A la figure VII.15, on peut noter que si la conductivité du catholyte est de 15 mS/cm :

- les courbes traçant les évolutions, d'une part, de la concentration en phénol, et, d'autre part, de la DCO sont quasi identiques, que le RVC utilisé ait une épaisseur de 5 ou 10 mm ;
- les performances atteintes sont de loin supérieures à celles obtenues lorsque la conductivité du catholyte est limitée à 5 mS/cm. Ainsi, avec un RVC de 5 mm, lorsque la conductivité du catholyte est de 15 mS/cm au lieu de 5 mS/cm, il suffit d'injecter dans le circuit 1.5 Ah/l au lieu de 2.5 Ah/l pour détruire totalement le phénol, tandis qu'en fin d'essai,

après 7 heures d'électrolyse, la DCO résiduelle est abaissée à environ 50-80 mg/l pour un rendement faradique de 68 % alors qu'elle était encore de 310-330 mg/l si la conductivité était de 5 mS/cm, le rendement faradique ne dépassant pas, dans ce cas, 55 %.

Pour expliquer la quasi-indépendance de l'efficacité de l'électro-oxydation par rapport à l'épaisseur du RVC, que cette dernière soit de 5 ou 10 mm, lorsque la conductivité du catholyte est de 15 mS/cm, nous devons prendre en considération les mêmes paramètres que ceux pris en compte lors de l'interprétation des résultats obtenus lorsque la conductivité du catholyte était de 5 mS/cm, à la différence près que ces paramètres ne vont pas se manifester avec la même intensité.

Ainsi, l'augmentation de la conductivité du catholyte a pour conséquence directe, comme le montre l'équation VII.8, d'entraîner une diminution de la chute de potentiel sur l'épaisseur de l'électrode massive. A titre de comparaison, le tableau VII.12 reprend, pour différentes conductivités du catholyte, la chute de potentiel $\Delta E(0)$ sur toute l'épaisseur d'un RVC 100 ppi à l'entrée du compartiment cathodique, pour une épaisseur de RVC de 5 mm ou 10 mm, lorsque le débit de circulation du catholyte est de 300 ml/min, et ce pour trois densités de courants. En effet, nous avons considéré, d'une part, la densité de courant limite associée exclusivement à la réduction de tout l'oxygène dissous en peroxyde (* dans le tableau VII.12) et, d'autre part, la somme de cette dernière et de la densité de courant limite associée à la réduction de tous les ions ferriques en ions ferreux à la cathode (** dans le tableau VII.12). Nous y avons également repris les valeurs de la chute de potentiel $\Delta E(0)$ relatives à la densité de courant que nous avons imposée, 200 A/m².

Tableau VII. 12 : Valeurs de $\Delta E(0)$ sur l'épaisseur du RVC 100 ppi en fonction de l'épaisseur du RVC, de la conductivité du catholyte, et de la densité de courant (débit de circulation du catholyte 300 ml/min)

Catholyte		RVC de 10 mm d'épaisseur			RVC de 5 mm d'épaisseur		
[Na ₂ SO ₄] (g/l)	κ (mS/cm)	i _l (A/m ²)					
		* 63	** 87	200	* 82	** 113	200
		Chute de potentiel ΔE(0) (mV)					
4.2	5	630	870	2000	227	313	554
8.3	9	350	483	1111	126	174	307
16	15,3	206	285	654	74	102	180
35.3	27	117	162	371	42	58	102

Selon ces résultats :

- la chute de potentiel sur l'épaisseur du RVC est d'autant plus faible que la conductivité du catholyte est plus grande, ce qui induit une meilleure distribution du potentiel et dès lors du courant au sein de l'électrode massique. Les efficacités d'électrogénération de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux, et donc de destruction des composées organiques, sont donc plus élevées lorsque la conductivité du catholyte passe de 5 à 15 mS/cm, comme nous l'avons constaté sur la figure VII.15 ;
- la différence de chute de potentiel $\Delta E(0)$ entre à un RVC d'une épaisseur de 10 mm ou de 5 mm devient nettement plus faible lorsque la conductivité du catholyte est de 15 mS/cm au lieu de 5 mS/cm. Il en résulte, pour une conductivité de catholyte de 15 mS/cm, une moins grande différence de fraction de volume

utile d'électrode pour produire du peroxyde et des ions ferreux entre un RVC de 10 et de 5 mm d'épaisseur (figure I.9 et figures I.10 a et b).

- les valeurs de chute de potentiel, $\Delta E(0)$, obtenues pour une épaisseur de RVC de 10 mm et une densité de courant de 200 A/m² et ce pour différentes conductivités permettent d'expliquer l'influence de ce dernier paramètre sur l'efficacité de l'électrodestruction cathodique, telle qu'observée au graphique VII.13. A cette fin, il est intéressant d'analyser dans quelle mesure la distribution du courant a pour conséquence une perte du courant injecté en faveur de la réaction parasite de dégagement d'hydrogène, réaction succédant, dans les potentiels négatifs, celle de réduction de l'oxygène. Pour initier cette analyse nous pouvons, sur base des essais de voltampérométrie présentés au chapitre VIII, prendre en compte la différence de potentiel entre le pic de réduction de l'oxygène et le potentiel relatif au dégagement de l'hydrogène. Cette différence de potentiel, pour nos conditions opératoires et en particulier en présence de fer en solution, est de 0.5 V sur du carbone vitreux. Ainsi, sous condition de travail à densité de courant limite, dès que $\Delta E(0)$ atteint pour valeur 0.5 V, la réaction de réduction des protons en H₂ devient possible. Bien que nos essais aient été effectués à 200 A/m², valeur supérieure à la densité de courant limite, nous pouvons de manière qualitative mettre en avant l'explication suivante : pour des conductivités de 9 et 5 mS/cm, les valeurs de $\Delta E(0)$ respectives de 1111 V et 2000 V, nettement supérieures à 0.5 V, ont pour effet de favoriser la réaction parasite de production d'H₂ au détriment de la réaction de réduction de O₂ qui génère le peroxyde, ce qui explique la diminution de l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte cathodique telle qu'observée pour ces conductivités au graphique VII.13.

Suite à ce dernier commentaire, il est intéressant de déterminer, sur base du courant limite, soit 87 A/m² (somme des densités de courant limite de la réaction de réduction de O₂ et de la réaction de réduction d'ions ferriques), pour une chute de potentielle maximale de 0.5 V, valeur telle que la production de H₂ devient possible, l'épaisseur du RVC maximale qui est de 5.8 mm et 17.4 mm pour des conductivités respectives de 5 et 15 mS/cm.

Par ailleurs, étant donné que la densité de courant qui a été imposée, 200 A/m², est supérieure à la densité de courant limite, 87 A/m², relative à la réaction de réduction de l'oxygène et à celle de réduction des ions ferriques, il serait intéressant de prendre en considération le nombre de Wagner (présenté au chapitre I) pour la réaction de réduction des protons en hydrogène gazeux, réaction qui pour rappel, succède, dans les potentiels négatifs, celle de réduction de l'oxygène. Pour rappel, le nombre de Wagner a pour équation :

$$Wa = \frac{1}{L} \cdot \kappa \cdot \frac{d\eta}{di} \quad [\text{VII.13}]$$

Pour calculer le nombre de Wagner, il nous faut donc connaître la valeur du rapport de résistance $\frac{d\eta}{di}$ au transfert de charges. Ce rapport a été déterminé sur base des essais de voltampérométrie cyclique réalisés sur du carbone vitreux et présentés dans le chapitre VIII. Ainsi, sous une atmosphère d'oxygène et en présence de 80 mg/l de fer, un rapport $\frac{d\eta}{di}$ de 0.076 V.m²/A a été obtenu pour la réaction de réduction des protons en hydrogène gazeux. En considérant ce rapport, nous avons calculé Wa pour différentes épaisseurs de RVC et conductivités du catholyte, les résultats sont repris dans le tableau VII.13.

Tableau VII. 13 : Nombre de Wagner pour la réaction de réduction des protons en hydrogène gazeux à la surface du carbone vitreux.

κ (mS/cm)	Nombre de Wagner	
	Epaisseur de RVC : 5 mm	Epaisseur de RVC : 10 mm
5	7.6	3.8
15	22.8	11.4

Sur base des valeurs obtenues, valeurs supérieures à 1, la résistance au transfert de charge est prédominante par rapport à la résistance au transfert ionique, la contribution de la cinétique d'électrode est substantielle et le système est caractérisé, pour la réaction de réduction des H^+ , par une distribution secondaire du courant. Cette dernière sera d'autant plus uniforme que le nombre de Wagner est élevé et donc que la conductivité du catholyte est grande et que l'épaisseur du RVC est faible.

VII.7.4 Conclusions

Suite à toutes ces observations et explications, il apparaît clairement que, dans les conditions opératoires utilisées lors de nos essais, et plus particulièrement la densité de courant de 200 A/m², l'électrode RVC de 10 mm d'épaisseur n'est pas utilisée de manière optimale sur toute son épaisseur. Nous avons donc décidé d'entreprendre des essais complémentaires afin d'améliorer l'utilisation du volume disponible de RVC de manière à augmenter l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode de composés

organiques, en jouant sur un autre paramètre que la conductivité de l'électrolyte. A cet effet, nous avons analysé, dans la section suivante, l'influence du débit de circulation du catholyte au sein du RVC.

VII.8 Analyse de l'influence de la densité de courant et du débit de circulation du catholyte sur la vitesse d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol

Vu que la majorité des paramètres opératoires ont été étudiés et optimisés précédemment, nous avons travaillé dans les conditions opératoires préconisées antérieurement. Toutefois, nous avons tenu à vérifier si l'accroissement de la vitesse de circulation du catholyte ne permettrait pas d'accroître la densité de courant sans perte d'efficacité, ce qui présenterait un avantage important au niveau de l'investissement nécessaire au traitement d'un effluent donné.

L'étude de ces deux paramètres est décrite ci-après.

VII.8.1 Influence de la variation de la vitesse de circulation du catholyte

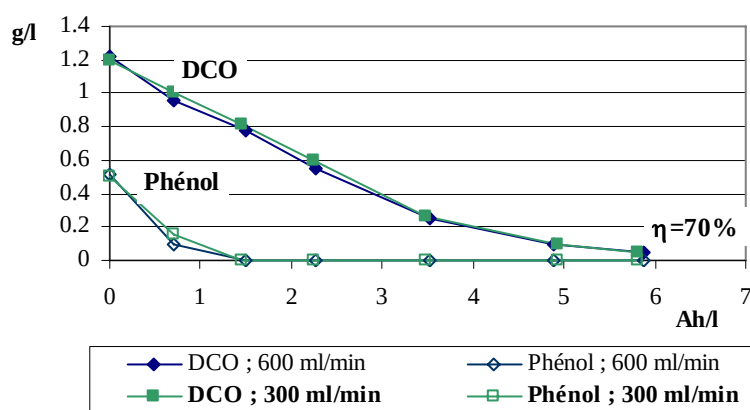
Nous avons testé l'influence de la vitesse de circulation du catholyte au sein d'un RVC de 10 mm d'épaisseur en la faisant varier de 300 à 600 ml/min, les autres conditions opératoires étant optimales, définies antérieurement. Ces conditions sont données au tableau VII.14.

La figure VII.16 reprend, pour ces essais, les évolutions de la DCO et de la concentration en phénol en fonction du nombre d'Ah/l injectés dans la cellule.

Tableau VII. 14 : Conditions opératoires des essais portant sur l'influence de la vitesse de circulation du catholyte au sein du RVC lors de l'électrodestruction cathodique du phénol

Anode	DSA O ₂
Anolyte	H ₂ SO ₄ 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de Phénol à 0.5 g/l 16 g/l Na ₂ SO ₄ ; 15 mS/cm
Séparateur	Nafion 350
Débit de l'anolyte	300 ml/min
Densité de courant	200 A/m ²
Débit d'oxygène	60 ml/min
[Fe] _{catholyte}	40 mg/l
pH _{catholyte}	3.25-3.6
Température	Ambiante
Durée	7 heures

Figure VII. 16 : Influence de la vitesse de circulation du catholyte au sein du RVC sur l'évolution de la concentration en phénol et de la DCO en fonction de la charge fournie lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol



Ces résultats montrent des vitesses d'électrodestruction cathodique de la DCO identiques, que le débit de circulation du catholyte soit de 300 ou de 600 ml/min. En fin d'essai, le rendement faradique de destruction de la DCO est de 70%, pour une DCO résiduelle de 50 mg/l, et ce pour les deux essais. Il en est de même pour le phénol qui est totalement oxydé après injection dans le système de 1.5 Ah/l.

Ainsi, à 200 A/m², l'augmentation de la vitesse de passage du catholyte de 1.67 à 3.33 cm/s au sein du RVC 100 ppi de 10 mm d'épaisseur ne permet pas d'augmenter l'efficacité de l'électro-oxydation des composés organiques, selon les conditions expérimentales du tableau VII.13.

VII.8.2 *Influence de la variation simultanée de la vitesse de circulation du catholyte et de la densité de courant*

Dans un souci de bien mettre en évidence l'effet combiné de la vitesse de circulation du catholyte et de la densité de courant imposée, sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol et de la DCO, nous avons réalisé les essais pour deux valeurs différentes de conductivité de l'électrolyte, 5 et 15 mS/cm.

VII.8.2.1 *Pour une conductivité du catholyte de 5 mS/cm*

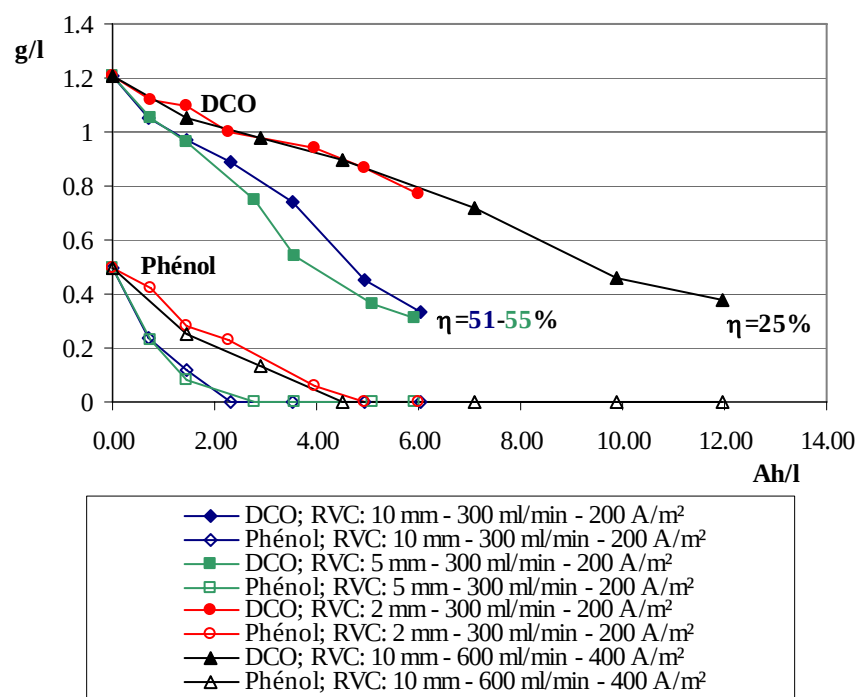
Avec une conductivité du catholyte de 5 mS/cm, nous avons testé le doublement simultané du débit de circulation du catholyte, de 300 à 600 ml/min, et de la densité de courant imposée de 200 à 400 A/m². Les autres conditions opératoires sont restées identiques, elles sont reprises dans le tableau VII.15.

Tableau VII. 15 : Conditions opératoires des essais portant sur l'influence du doublement simultané de la vitesse de circulation du catholyte au sein du RVC et de la densité de courant imposée lors de l'électrodestruction cathodique du phénol avec un catholyte ayant une conductivité de 5 mS/cm

Anode	DSA O ₂
Anolyte	H ₂ SO ₄ 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de phénol à 0.5 g/l 4.15 g/l Na ₂ SO ₄ ; 5 mS/cm
Séparateur	Nafion 350
Débit d'oxygène	60 ml/min
[Fe] _{catholyte}	40 mg/l
pH _{catholyte}	3.25-3.6
Température	Ambiante
Durée	7 heures

La figure VII.17 reprend les évolutions des concentrations en phénol et DCO associée en cours d'électrolyse pour ces deux essais. En outre, dans un but de comparaison, nous y avons ajouté les courbes relatives aux électrolyses effectuées avec des électrodes de RVC de 2 ou 5 mm d'épaisseur, à une même conductivité du catholyte de 5 mS/cm, le débit de catholyte étant de 300 ml/min et la densité de courant de 200 A/m². Les autres conditions opératoires sont identiques à celles reprises dans le tableau VII.15.

Figure VII. 17 : Influence de l'augmentation simultanée de la vitesse de circulation du catholyte et de la densité de courant sur les évolutions de la concentration en phénol et de la DCO en fonction de la charge fournie lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol avec une conductivité du catholyte de 5 mS/cm



Sur base de ce graphique, lorsque, pour une épaisseur du RVC de 10 mm, la vitesse de circulation du catholyte au sein de l'électrode et la densité de courant sont doublées, respectivement de 1.67 à 3.33 cm/s et de 200 à 400 A/m², toutes autres conditions opératoires restant inchangées, les vitesses de destruction du phénol et de la DCO diminuent de manière très marquée. Ainsi, le phénol est détruit après injection dans la cellule de 4.5 Ah/l au lieu de 2.3 Ah/l et le rendement faradique de destruction de la DCO, en fin d'essai (7 heures), est diminué de moitié, 25 % au lieu de 51 %, pour une concentration finale en DCO d'environ 330-380 mg/l.

Les cinétiques de destruction de la DCO et du phénol obtenues à 400 A/m², avec une vitesse de circulation du catholyte de 3.3 cm/s et pour une épaisseur du RVC de 10 mm, sont similaires à celles obtenues à 200 A/m² lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode avec une électrode de 2 mm d'épaisseur, la vitesse de circulation du catholyte étant portée à 8.33 cm/s (300 ml/min). Il est à remarquer que, selon ces données, la densité de courant effective (par rapport à la surface totale développée par le RVC 100 ppi) et la vitesse de circulation de l'électrolyte ont été multipliées par un même rapport de 2.5. Ainsi, pour ces deux essais, nous observons une même efficacité d'électro-oxydation pour des rapports de i_{eff}/v (densité de courant limite/vitesse de circulation de l'électrolyte) identiques, nous obtenons donc une loi de proportionnalité entre la densité de courant et la vitesse de circulation de l'électrolyte. Cette observation est caractéristique d'un écoulement turbulent or nous avons mis en évidence au chapitre 4 (section IV.2.4) la prédominance d'un écoulement de type laminaire. Cependant, ce dernier avait été établi sur base d'essais d'électrolyse en milieu ferricyanure et ferrocyanure et donc en absence d'injection d'oxygène dans le système d'électrolyse. Or l'injection de gaz a pour conséquence de modifier notablement l'écoulement qui de plus, n'est pas apparu parfaitement stationnaire.

Il est à noter que la loi de proportionnalité entre la densité de courant effective et la vitesse de circulation de l'électrolyte telle qu'observée est une donnée importante pour l'adaptation industrielle de la technique.

Par ailleurs, au cours de ces essais, effectués avec un RVC de 10 mm d'épaisseur, bien que le débit d'injection de l'oxygène soit resté toujours constant, la concentration en oxygène dissous au sein du catholyte n'a pratiquement pas été modifiée lorsque la densité de courant était doublée. Elle était, en moyenne, de 23 mg/l à 400 A/m² pour 19 mg/l à 200 A/m².

Ces diverses observations semblent indiquer que, pour une conductivité du catholyte de 5 mS/cm et une épaisseur du RVC de 10 mm, porter la densité de courant à 400 A/m² avec un doublement de la vitesse de circulation du catholyte n'a pas pour effet d'accroître la fraction du RVC disponible pour la production de H₂O₂. Dans ces conditions, l'augmentation de la vitesse de passage du catholyte dans le RVC, ce qui est alors favorable au niveau du coefficient de transfert de masse et du courant limite de diffusion, ne permet pas pour autant de compenser l'effet défavorable d'une mauvaise répartition du courant au sein du RVC, créé par l'augmentation de la densité de courant.

Suite à ce résultat, nous avons décidé de réaliser de tels essais sur base d'une conductivité accrue du catholyte : 15 mS/cm au lieu de 5 mS/cm.

VII.8.2.2 Pour une conductivité du catholyte de 15 mS/cm

Lors des différents essais réalisés avec un catholyte ayant une conductivité de 15 mS/cm, nous avons également fait varier la densité de courant de 200 à 400 A/m² et le débit de circulation du catholyte de 300 à 600 ml/min. Selon l'ampérage imposé, la concentration en fer a

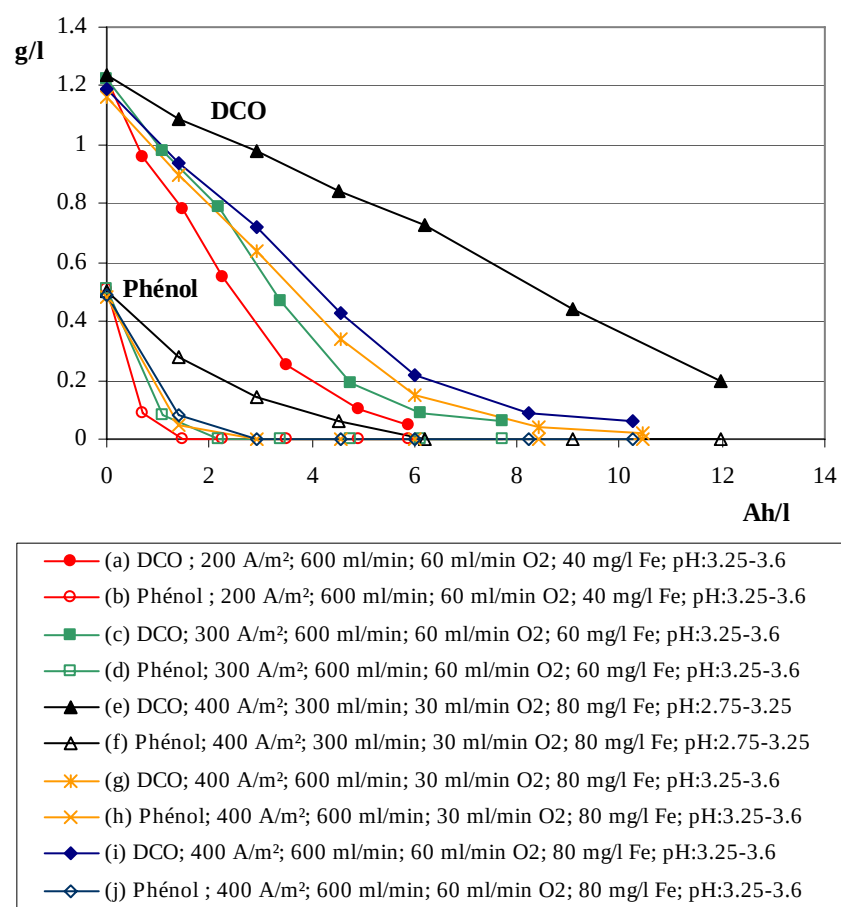
varié de 40 à 80 mg/l et le débit d'injection de l'oxygène a été fixé à 30 ou 60 ml/min. Quant au pH, il a été maintenu dans une zone de 3.25 à 3.6, à l'exception d'un essai où il a été réglé entre 2.75 à 3.25. Les autres conditions opératoires, reprises dans le tableau VII.16, sont restées identiques d'un essai à l'autre, en particulier l'épaisseur du RVC de 10 mm.

Tableau VII. 16 : Conditions opératoires des essais portant sur l'influence de l'augmentation simultanée de la vitesse de circulation du catholyte au sein du RVC et de la densité de courant imposée lors de l'électrodestruction cathodique du phénol pour un catholyte ayant une conductivité de 15 mS/cm

Anode	DSA O ₂
Anolyte	H ₂ SO ₄ 0.25 M
Cathode	RVC 100 ppi, 10 mm d'épaisseur
Catholyte	300 ml d'une solution de phénol à 0.5 g/l 16 g/l Na ₂ SO ₄ ; 15 mS/cm
Séparateur	Nafion 350
Température	Ambiante
Durée	7 ou 6 heures

Les évolutions de la DCO et de la concentration en phénol, en fonction de la charge électrique fournie, pour les différents essais réalisés, sont reprises à la figure VII.18.

Figure VII. 18 : Influence de l'augmentation simultanée de la vitesse de circulation du catholyte et de la densité de courant sur l'évolution de la concentration en phénol et de la DCO en fonction de la charge fournie lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol avec une conductivité du catholyte de 15 mS/cm



Nous pouvons observer tout particulièrement :

- 1. Une faible influence de l'accroissement du débit d'injection de l'oxygène, de 30 à 60 ml/min, sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode lorsque la densité de courant imposée est de 400 A/m² et le débit de circulation du catholyte de 600 ml/min (courbes g à j)**

Au cours de ces électrolyses, le doublement du débit d'oxygène n'a eu en effet aucune influence sur la vitesse de dégradation du phénol. En ce qui concerne les évolutions de la concentration en DCO, il y a bien une légère différence, assez négligeable toutefois, compte tenu du doublement du débit d'injection de l'oxygène.

La faible diminution d'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode de la DCO à débit d'injection d'oxygène de 60 ml/min pourrait être liée à une petite modification des caractéristiques hydrodynamiques du système, l'écoulement de l'électrolyte au sein de la cathode étant légèrement perturbé par l'augmentation du débit d'oxygène.

- 2. Un doublement de l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode, à 400 A/m², lorsque le débit de circulation du catholyte passe de 300 à 600 ml/min (courbes e à h)**

Les courbes relatives aux essais réalisés à une densité de courant de 400 A/m², avec un débit d'injection de l'oxygène de 30 ml/min, montrent des allures très différentes selon que le débit de circulation du catholyte est de 300 ou 600 ml/min. Avec un débit doublé, ce qui correspond à une augmentation de la vitesse de passage de l'électrolyte de 1.67 à 3.33 cm/s, le nombre d'Ah/l, nécessaire pour annuler la concentration en phénol, passe en effet de 6 à 3 (courbes f et h). Il en est de même pour la destruction de la DCO puisque pour abaisser sa concentration de 1.2 g/l à

environ 0.2 g/l, il faut injecter dans le circuit 6 Ah/l au lieu de 12 Ah/l (courbes e et g). Il en résulte, bien évidemment, un accroissement très net du rendement faradique global de l'électro-oxydation indirecte à la cathode de la DCO, qui passe de 30 % à 59 %.

On notera que, pour ces deux essais, les zones de pH imposées pour l'électrolyse ont été différentes, 2.75 à 3.25 ou 3.25 à 3.6, selon que le débit était respectivement de 300 et 600 ml/min. Une telle variation de la zone de pH ne peut cependant expliquer à elle seule un accroissement aussi marqué de l'efficacité de la dégradation des polluants. Cela a déjà été constaté à la section VII.3.

Le doublement du débit de circulation du catholyte est dès lors bien responsable, en très grande partie, de l'accroissement notable de l'efficacité d'électrodestruction cathodique des composés organiques à 400 A/m².

Cet effet bénéfique de l'augmentation du débit de circulation du catholyte, sur l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode, est lié à plusieurs facteurs :

- l'accroissement du coefficient de transfert de masse et du courant limite de diffusion. Cet effet favorable n'est pas, ici, neutralisé par l'effet néfaste de l'accroissement de la vitesse de passage du catholyte au sein du RVC sur la distribution du potentiel de solution au sein de l'électrode, parce que la conductivité du catholyte est suffisamment élevée (15 mS/cm) ;
- une solubilisation de l'oxygène au sein du catholyte accrue, comme le confirment les valeurs de concentrations moyennes en oxygène dissous : 13.3 mg/l au lieu de 6.6 mg/l ;

- le doublement de la vitesse d'apport des réactifs au sein de l'électrode, notamment des ions fer qui interviennent dans la réaction de Fenton pour produire les radicaux hydroxyles, ces derniers oxydant les composés organiques.

3. Une réduction de l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode, réalisée sous un débit de circulation du catholyte de 600 ml/min, lorsque la densité de courant imposée passe de 200 à 400 A/m² (courbes a, b, c, d, i et j)

Lors d'électrolyses effectuées avec un débit de circulation du catholyte de 600 ml/min, la vitesse de destruction de la DCO diminue lorsque la densité de courant imposée croît de 200 à 400 A/m². En effet, le nombre d'Ah/l nécessaires pour abaisser la DCO de 1.2 g/l à environ 200 mg/l est de 3.5, 4.8 et 6 Ah/l pour des densités de courant imposées de 200, 300 et 400 A/m² (courbes a, c et i). Il en va de même pour la vitesse de destruction du phénol mais de manière moins marquée (courbes b, d et j).

Notons que les essais comparés ici ont été réalisés sous un débit d'injection de l'oxygène de 60 ml/min, la concentration en fer du catholyte variant de 40 à 80 mg/l selon que la densité de courant passe de 200 à 400 A/m².

De telles observations avaient également été mises en évidence lors d'essais, au cours desquels, on avait examiné l'influence de la variation de la densité de courant sur l'efficacité de la destruction cathodique, pour un débit de circulation du catholyte de 300 ml/min (section VII.1). Les courbes traçant les évolutions de la DCO et du phénol en fonction du nombre d'Ah/l, injectés dans le circuit, avaient présenté cependant des écarts plus importants que ceux observés ici. Ce constat nous paraît lié à l'effet favorable, détaillé précédemment, de l'augmentation de la vitesse de circulation du catholyte au sein du RVC sur l'efficacité

d'électro-oxydation indirecte à la cathode des composés organiques.

4. Une nette diminution de l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode lorsque la DCO résiduelle est abaissée en dessous de 200 mg/l (courbes a, c, g et i)

Dans tous les essais effectués ici, il y a décroissance linéaire de la DCO jusqu'à des concentrations proches de 200 mg/l. En deçà de cette valeur, les courbes relatives à l'évolution de la DCO présentent une courbure ayant une pente devenant de plus en plus horizontale au fur et à mesure que la DCO diminue. Cette variation de pente, qui traduit clairement une diminution nette de la vitesse de dégradation de la DCO, met en évidence une perte d'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode de la DCO lorsque celle-ci doit être abaissée en dessous de 200 mg/l. Ce phénomène est bien illustré au tableau VI.17, où l'on a repris les valeurs du rendement faradique global de destruction de la DCO correspondant à des DCO finales proches de 200 mg/l ou 50 mg/l.

Tableau VII. 17 : Rendement faradique global d'électro-oxydation indirecte à la cathode selon la DCO finale et la densité de courant imposée

16 g/l Na ₂ SO ₄ ; pH:3.25-3.6; 60 ml/min O ₂ ; débit du catholyte : 600 ml/min		
i (A/m ²)	Diminution de la DCO (g/l)	Rendement faradique global (%)
200	1.22 → 0.25	95
	1.22 → 0.05	71
300	1.22 → 0.19	75
	1.22 → .06	55
400	1.19 → 0.22	56
	1.19 → 0.06	41

Selon ces résultats, la chute de rendement évolue de 24 à 15 % absolus selon que la densité de courant imposée passe de 200 à 400 A/m². Notons qu'en valeur relative, la perte de rendement est, dans tous les cas, d'environ 25 %.

Un tel comportement avait déjà été observé précédemment. Il est en fait assez naturel, dans la mesure où les composés susceptibles d'oxyder la DCO, toujours produits en quantité élevée, ne peuvent le faire qu'avec une efficacité de plus en plus faible vu la moindre concentration en DCO.

En résumé, nous retiendrons, essentiellement, de tout ceci, qu'un doublement du débit de circulation du catholyte de 300 à 600 ml/min n'aboutit à aucune amélioration de l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode de la DCO quand la densité de courant imposée est de 200 A/m² alors qu'à 400 A/m², il y a un effet favorable très marqué, du moins si la conductivité du catholyte a été portée à 15 mS/cm. Grâce à la forte augmentation d'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode, soit l'installation capable de traiter un débit d'effluent donné pourra être réduite, soit une installation existante pourra traiter un débit plus important.

VII.9 Conclusions générales du chapitre VII

Pour conclure ce chapitre, il nous paraît essentiel de réaliser un bilan précis des améliorations des performances d'électro-oxydation indirecte à la cathode apportées par cette étude.

Nous avons ainsi repris, dans le tableau VII.18, les rendements faradiques globaux d'électrodestruction cathodique de la DCO, relatifs à une diminution de sa concentration de 1.2 g/l à environ 0.2 g/l, obtenus lors des premiers et des derniers essais de l'étude de l'électro-oxydation indirecte à la cathode et ce pour différentes densités de courant imposées.

Tableau VII. 18 : Amélioration, apportée par l'étude de la destruction cathodique, des rendements faradiques globaux d'électro-oxydation indirecte à la cathode de la DCO

Premiers essais (80 mg/l Fe ; débit catholyte : 300 ml/min ; 30 ml/min O ₂ (9.6 kg(O ₂)/h/m ³); pH : 2.75-3.25 ; 29 mS/cm)		Derniers essais (40, 60 ou 80 mg/l Fe ; débit catholyte : 600 ml/min ; O ₂ :30 ml/min (9.6 kg(O ₂)/h/m ³)ou 60 ml/min (19.2 kg(O ₂)/h/m ³); pH : 3.25-3.6 ; 16 mS/cm)
Densité de courant (A/m ²)	Rendement faradique global (%)	Rendement faradique global (%)
200	57	95
300	-	75
400	30	59

Plutôt que d'entrer à nouveau dans une discussion détaillée des divers constats, déjà repris précédemment, il nous a paru plus utile de faire ressortir ici les deux rendements faradiques de destruction de la DCO par électro-oxydation indirecte à la cathode, particulièrement significatifs, de 95 et 59 %, atteints respectivement en travaillant à 200 et 400 A/m², dans les conditions opératoires optimales ; rendements à comparer à ceux obtenus lors des premiers essais, 57 % et 30 %. Ces valeurs mettent en évidence l'accroissement considérable de l'efficacité d'électro-oxydation indirecte à la cathode de la DCO à laquelle l'étude réalisée a permis d'aboutir.

De telles performances ont été obtenues en optimisant la concentration en fer du catholyte, la zone de pH, le débit d'injection de l'oxygène et surtout la vitesse de circulation du catholyte pour autant que la conductivité du catholyte soit portée à 15 mS/cm. Cette dépendance marquée de l'efficacité de l'électro-oxydation selon la conductivité du catholyte a été mise en évidence par l'étude simultanée de l'influence de la conductivité du catholyte et de l'épaisseur du RVC.

Bien que l'amélioration de l'efficacité de l'électro-oxydation indirecte à la cathode ainsi réalisée soit notable, il est peut-être possible de l'accroître davantage en augmentant de manière plus importante encore la vitesse de passage de l'électrolyte. Ce point sera développé lors de l'étude du traitement par électro-oxydation couplée d'un effluent industriel, au chapitre IX.

Avant cela, nous avons voulu effectuer une étude voltampérométrique, présentée dans le chapitre VIII, afin de confirmer certaines des suppositions relatives aux réactions engendrées à la surface du RVC.