



HAL
open science

Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore: Application à la dépollution d'effluents aqueux.

Elsa Weiss-Hortala

► To cite this version:

Elsa Weiss-Hortala. Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore: Application à la dépollution d'effluents aqueux.. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00144880

HAL Id: tel-00144880

<https://theses.hal.science/tel-00144880>

Submitted on 6 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PAUL SABATIER – TOULOUSE III

Ecole Doctorale : Transfert, Dynamique des Fluides, Energétique, Procédés

THESE PRESENTEE PAR

ELSA WEISS

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : GENIE DES PROCEDES ET DE L'ENVIRONNEMENT

ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION
ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES ORGANIQUES SUR
L'ANODE DE DIAMANT DOPE AU BORE :
APPLICATION A LA DEPOLLUTION D'EFFLUENTS AQUEUX

Sous la direction du PROFESSEUR ANDRE SAVALL

Soutenue publiquement le 6 octobre 2006

Composition du Jury :

E. BRILLAS	Professeur, Facultat de Química, Université de Barcelone, <i>Rapporteur.</i>
F. LAPICQUE	Directeur de Recherche CNRS, LSGC, Nancy, <i>Rapporteur.</i>
A. BERGEL	Directeur de Recherche CNRS, LGC, Toulouse, <i>Président.</i>
D. DEVILLIERS	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
C. GOURDON	Professeur, ENSIACET, INP Toulouse.
A. SAVALL	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse, <i>Directeur.</i>
K. SERRANO	Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse, <i>Co-Directrice.</i>

LABORATOIRE DE GENIE CHIMIQUE UMR 5503 – TOULOUSE

*Les gens qu'on interroge,
pourvu qu'on les interroge bien,
trouvent d'eux-mêmes les bonnes réponses.*

Socrate

*A Jérôme,
A ma Famille,*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Joël BERTRAND (Directeur) et Pierre AIMAR (Directeur adjoint) de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse pour réaliser cette thèse. De plus, je remercie les membres du Conseil de Laboratoire de m'avoir impliquée dans divers projets durant deux années.

Je remercie André SAVALL ainsi que Karine GROENEN-SERRANO de m'avoir encadrée pendant ces trois années. Sans leur disponibilité, leur rigueur scientifique, leurs compétences et leurs qualités humaines, ce travail n'aurait pas eu la même « saveur ».

Merci aussi de m'avoir offert des possibilités de stages dans des laboratoires étrangers avec lesquels nous avons entamé ou poursuivi des collaborations. J'adresse mes remerciements à Christos COMNINELLIS (EPF Lausanne, Suisse), Maria JITARU (Université Babes-Bolyai, Roumanie) et Manuel RODRIGO (Université Castilla La Mancha, Espagne) de m'avoir accueillie et intégrée dans leurs projets.

Merci à Enric BRILLAS et à François LAPICQUE d'avoir accepté de juger ce manuscrit « pesant dans le sac », pour lequel les remarques ont été très encourageantes. Je remercie aussi les autres membres du jury qui ont accepté de prendre du temps pour s'intéresser à ce travail. En particulier, merci à Didier DEVILLIERS d'avoir identifié quelques petites erreurs, merci à Alain BERGEL d'avoir présidé ce jury avec brio et merci à Christophe GOURDON pour ses remarques judicieuses.

Ayant été monitrice pendant ces trois années, je remercie les enseignants que j'ai pu côtoyer et qui m'ont formée à l'enseignement : Nathalie BELTRAN-PUEL, Christophe GOURDON, Joël ALBET, Michel MEYER et Antonin PONSICH.

Enfin, ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide passionnée et indispensable de Sandrine DESCLAUX pour la mesure du COT ; d'Hélène DURLIAT pour son aide apportée en Chromatographie ; de Michael CLIFTON et surtout de Pierre SPITERI qui ont su être complémentaires pour m'aider à l'établissement du modèle numérique ; de Florent LEMARIE pour les détails techniques ; et Jacquie PICARD, la secrétaire indispensable au

bon déroulement de travaux de recherche. Je n'oublie pas les stagiaires que j'ai encadrés au cours de ces trois années ; ceux qui ont une contribution dans ce travail (Géry G., Dalia Z., Christiane K. et Nicolas B.), mais aussi ceux que j'ai suivis autant d'un point de vue technique que scientifique (Neila D., Ana L., Marian S., Mihaela L., Mathieu G. et Joonmok S.) qui m'ont permis d'améliorer ma pédagogie de l'enseignement, ... en différentes langues !

La bonne ambiance présente dans le laboratoire a été un facteur essentiel à la bonne réalisation de la thèse, je n'oublierai jamais ceux qui m'ont beaucoup apporté à différents niveaux, je pense d'abord à Laurent MASSOT qui a toujours été de très bon conseil ; Audrey RUFFIEN-CISZAK pour sa joie de vivre à toute épreuve... ; Coline GUITTON pour sa disponibilité dans les moments difficiles ; Elodie SINGLANDE, doctorante durant la même période ; bien sûr Mathieu GIBILARO pour son rire inimitable et son franc parlé à toute épreuve, merci mon crocodile !... ; Sandrine ROUAIX pour le squash, son amitié et sa générosité ; et enfin Carole BARUS et Christophe NOURRY. Merci à Laurent, Christophe et Sylvain GALIER pour les matchs de squash très disputés ! Merci aux autres membres du laboratoire qui, par leurs différentes attentions, m'ont permis d'avancer. Je remercie les doctorants du laboratoire, et leur souhaite bon courage pour la fin de leur thèse : Elodie SINGLANDE, Wassila BENAÏSSA, Flavie SARRAZIN, Mallorie TOURBIN et Pascal BARBIN.

J'adresse mes remerciements à ceux qui m'ont permis de concilier le sport de compétition et le travail acharné de thèse en acceptant de me voir très peu : mes parents, mes grands-parents, Jean-Christian et Florence, ma famille, Julie E., Julien P., Sylvestre R., Bertrand D., Caroline A., Nathalie R., Christelle N., Alban L., Sophie D., Céline A., Frédérique R., Laure C., Sylvie L., Emilie H., Morélia C., Julie M., Laurence L., Magali H., David L., Gérald O., Aude G., les Ayala, les Bonnafous, les Lelaidier, les Morello, bien sûr je n'oublie pas mes deux « trioteuses » préférées Stéphanie R. et Anne T. avec qui j'ai participé pendant 4 années consécutives aux Championnats de France d'Aérobic, et je finis en remerciant Jérôme de m'avoir supportée et accompagnée dans cette aventure.

COMMUNICATIONS

Le travail présenté a été réalisé dans l'équipe Réacteur et Micro-Réacteurs Electrochimiques du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (UMR 5503). Ce travail a donné lieu aux communications suivantes :

Publications

Electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate on boron doped diamond and lead dioxide anodes, **E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall**, J. New Mat. Electrochem. Systems, 2006, 9, p. 249-256.

A kinetic study of the electrochemical oxidation of maleic acid on boron doped diamond, **E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, C. Comninellis**, J. Appl. Electrochem., 2006, Sous Presse.

Communications orales avec actes et comité de lecture

A kinetic study of the electrochemical degradation of maleic acid on boron doped diamond, **E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, C. Comninellis**, 7th European Electrochemical Engineering Symposium, Toulouse Octobre 2005.

Surfactant wastewater treatment by electrochemical oxidation, **E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall**, 1st WasteEng (Engineering for wastewater treatment), Albi Mai 2005.

Communications orales avec actes sans comité de lecture

Traitement d'eaux usées contenant un tensioactif par oxydation électrochimique, **E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall**, Table Ronde Elcondes dans le cadre du pôle d'excellence, Chisinau Mai 2005.

Communications orales sans actes

Etude de la dégradation électrochimique des acides carboxyliques simples en utilisant une électrode en diamant dopé au bore, **E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, C. Comninellis**, Journées d'Electrochimie, Saint-Malo Juillet 2005.

Dépollution d'effluents industriels par électrochimie, **E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall**, Journées Grand Sud-Ouest (SFC), Toulouse Novembre 2004.

Communications par poster

Etude de la dégradation électrochimique de la Tartrazine (E₁₀₂) et du Ponceau 4R (E₁₂₄) en utilisant une électrode de diamant dopé au bore, **M. Lang, E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, M. Jitaru**, Journées d'Electrochimie, Saint-Malo Juillet 2005.

Comportement électrochimique du méthyl orange. Utilisation d'une électrode de diamant dopé au bore, **M. Stan, E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, M. Jitaru**, Journées d'Electrochimie, Saint-Malo Juillet 2005.

Detoxification of industrial effluents by electrochemistry, **E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall**, 4th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Belgrade Juillet 2004.

Table des matières générale

INTRODUCTION GENERALE	5
I. L'ELECTROCHIMIE, UNE SOLUTION POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS ORGANIQUES	11
I.1. Traitement des effluents industriels aqueux	11
I.2. L'oxydation électrochimique pour la dépollution	15
I.3. Effluents industriels : composés organiques miscibles	25
I.4. Exemple d'effluents de l'industrie métallurgique	32
I.5. Généralités sur les tensioactifs et les émulsions	36
I.6. Références	46
II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	57
II.1. Les matériaux d'anode	57
II.2. Dispositifs des différentes cellules électrochimiques	61
II.3. Les méthodes d'analyses	67
II.4. Les mesures de tension de surface	73
II.5. Bilan macroscopique du réacteur électrochimique à recirculation	75
II.6. Références	83
III. OXYDATION DU PHENOL	87
III.1. Intermédiaires de dégradation du phénol	87
III.2. Influence de l'intensité sur les paramètres globaux	97
III.3. Influence du débit	108
III.4. Comparaison énergétique	109
III.5. Conclusions	113
III.6. Références	113

IV. OXYDATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES SIMPLES	117
IV.1. Etude électrochimique	117
IV.2. Etude cinétique comparative	123
IV.3. Performance des électrolyses galvanostatiques	133
IV.4. Influence de l'électrolyte support	139
IV.5. Influence de la densité de courant	153
IV.6. Conclusions	159
IV.7. Références	161
V. OXYDATION DU TENSIOACTIF ET D'EMULSIONS H/E	165
V.1. Etat monomère et micellaire du tensioactif	166
V.2. Oxydation du DBS : influence du matériau d'électrode	170
V.3. Influence de la nature de l'électrolyte et du pH initial	178
V.4. Electrolyses galvanostatiques de solutions de DBS : influence des paramètres opératoires et performance	185
V.5. Application : Cas des émulsions huile dans eau	192
V.6. Conclusions sur l'oxydation électrochimique du tensioactif et des émulsions	203
V.7. Références	204
VI. MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACTION DES RADICAUX HYDROXYLES	209
VI.1. La contribution des radicaux hydroxyles	209
VI.2. Modélisation : résolution par méthodes numériques	215
VI.3. Modélisation : comparaison théorie / expériences	229
VI.4. Références	233
CONCLUSION GENERALE	235

ANNEXE 1 : LISTE DES PRODUITS	239
ANNEXE 2 : INTERMEDIAIRES D'OXYDATION DE L'ACIDE MALEIQUE	243
ANNEXE 3 : INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LE COMPORTEMENT DES INTERMEDIAIRES D'OXYDATION DE L'AM	253
ANNEXE 4 : SIMPLIFICATION DE L'EXPRESSION DE LA DENSITE DE FLUX MOLAIRE	259
ANNEXE 5 : DIFFUSION INSTATIONNAIRE	261
ANNEXE 6 : DIFFUSION INSTATIONNAIRE ET UNE REACTION CHIMIQUE	265
ANNEXE 7 : DIFFUSION INSTATIONNAIRE ET DEUX REACTIONS CHIMIQUES	269

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie chimique représente une part importante de l'économie mondiale. Malgré l'amélioration constante de ses procédés, elle est sans cesse confrontée aux difficultés de gestion des effluents et des produits usagés qu'elle produit. Certains de ces produits sont rejetés dans les eaux naturelles sans qu'ils soient détruits systématiquement par des procédés de traitement mais les législations régulent de plus en plus sévèrement la gestion de ces rejets. En particulier, de nombreux composés organiques contenus dans les effluents industriels sont toxiques pour l'environnement. Le procédé de traitement le plus répandu des rejets organiques est la voie biologique ; toutefois les micro-organismes sont inadaptés dans le cas de produits bioréfractaires ou toxiques. Parmi les techniques physico-chimiques alternatives, l'électrochimie est aujourd'hui à prendre en considération, pour réaliser, dans le cas des produits toxiques, soit le prétraitement précédant le procédé biologique soit la dégradation jusqu'au terme ultime en dioxyde de carbone et eau. Ce procédé ne nécessite aucun ajout d'oxydant chimique et la possibilité qu'il offre d'un recyclage complet des effluents aqueux est particulièrement attractive du point de vue industriel.

La dégradation totale de composés organiques en dioxyde de carbone et en eau est un processus énergétique difficile et dont le mécanisme est très complexe. La difficulté est de trouver un matériau d'anode stable permettant de réaliser la dégradation du squelette moléculaire pour aboutir aux termes de dioxyde de carbone et d'eau. La complexité résulte du fait que le simple transfert d'électrons à l'interface électrode-solution ne permet pas, à lui seul, d'accomplir la dégradation. Il faut en effet imaginer la possibilité de débiter atome par atome le squelette carboné de la molécule à traiter via le transfert d'atomes d'oxygène. La génération de dioxygène en milieu aqueux ne suffit pas, par elle-même, pour réaliser cette opération. C'est donc l'utilisation d'anodes aux propriétés spécifiques qu'il faut envisager. Il est nécessaire de travailler à des potentiels élevés, dans le domaine de la décharge de l'eau pour générer des oxydants puissants tels que les radicaux hydroxyles. Le matériau de l'anode constitue alors le verrou technologique de ce procédé. Outre la nécessité de posséder une surtension au dégagement d'oxygène élevée pour minéraliser des composés organiques, les matériaux envisageables industriellement doivent posséder une bonne résistance chimique dans les milieux acides et caustiques mais aussi une durée de vie importante. A la fin des

années 80, Pleskov a mis en évidence les propriétés électrochimiques remarquables du diamant dopé au bore (DDB) un nouveau matériau d'électrode possédant une surtension au dégagement d'oxygène plus importante que les oxydes de métaux utilisés à cette même époque. Plus récemment, en 1995, le DDB a été breveté par la société Kodak pour procéder à la dépollution d'effluents particulièrement toxiques de l'industrie photographique. L'utilisation du DDB a démontré une forte inertie chimique aux milieux acides et basiques. Cette anode, malgré son prix actuel, semble plus performante que les autres pour minéraliser les composés organiques. En ce sens, ce travail s'inscrit dans une suite de projets visant à améliorer la connaissance des mécanismes des réactions impliquées dans l'oxydation électrochimique des composés organiques sur une électrode de diamant dopé au bore.

Dans le **Chapitre I**, les différents types de pollutions des effluents industriels seront présentés. L'électrochimie sera située parmi les techniques alternatives au procédé biologique traditionnel. Un état des lieux des principaux travaux d'oxydation électrochimique sera dressé afin d'étayer le choix des matériaux d'électrode, ainsi que des composés organiques solubles dans l'eau tels que le phénol ou les acides carboxyliques simples utilisés comme molécules modèles des effluents industriels.

Le **Chapitre II** présentera les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des électrolyses et des études électrochimiques. Il sera aussi développé un bilan matière macroscopique pour ce type de dispositif.

Le **Chapitre III** sera consacré à la comparaison des performances de deux matériaux d'anode : le dioxyde de plomb (développé à l'échelle industrielle) et le diamant. L'oxydation du phénol sera choisie comme réaction modèle. L'examen sera effectué en termes de performances, de quantité et de nature des intermédiaires d'oxydation, mais aussi de consommation énergétique.

Des acides carboxyliques simples, régulièrement identifiés comme intermédiaires de fin de réaction de nombreux composés organiques, seront étudiés dans le **Chapitre IV**. L'acide maléique, symbole de l'ouverture d'un cycle aromatique, est choisi de par sa position charnière entre les composés aromatiques et aliphatiques ; les acides oxalique et formique sont présents lors de l'oxydation des chaînes aliphatiques. Après une étude de l'oxydation de l'acide maléique sur une électrode de DDB, la compétition vis-à-vis de l'oxydation de ces trois acides présents simultanément en solution sera réalisée. Cette étude permettra aussi de dégager quelques éléments du mécanisme de minéralisation de ces composés avec l'électrode de DDB.

Enfin, le champ d'application de la dépollution par voie électrochimique sera élargi, dans le **Chapitre V**, à un type d'effluents moins étudié actuellement : les émulsions présentes dans les effluents de l'industrie métallurgique par exemple ou des effluents urbains. En premier lieu, le comportement électrochimique d'un tensioactif commun, le dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS), sera étudié. Puis, ce tensioactif sera mis en contact avec des acides et alcools gras afin de réaliser une émulsion huile dans eau. Le comportement de ces émulsions sous polarisation anodique sera alors étudié, dans une cellule avec et sans recirculation, et sous des conditions galvanostatiques.

L'utilisation des matériaux à forte surtension d'oxygène implique la production d'oxydants puissants, comme le radical hydroxyle, pouvant être acteurs de la minéralisation des espèces organiques ; mais ceux-ci sont malheureusement difficilement quantifiables car très réactifs et non sélectifs. Des réactions compétitives peuvent alors apparaître dans la zone de réaction. Un modèle sera proposé au **Chapitre VI** pour mettre en évidence les épaisseurs des couches de réaction et de diffusion de ces oxydants et des composés organiques, et pour permettre de prévoir la part de chaque réaction mise en jeu.

CHAPITRE I

L'ELECTROCHIMIE,
UNE SOLUTION POUR LE TRAITEMENT
DES EFFLUENTS ORGANIQUES

Table des matières

I.1. Traitement des effluents industriels aqueux	11
I.1.1. Les réglementations environnementales	11
I.1.2. Les principales méthodes de traitement	13
I.2. L'oxydation électrochimique pour la dépollution	15
I.2.1. Oxydation directe	15
I.2.2. Electrocatalyse	17
I.2.2.1. Catalyse de type hétérogène	18
I.2.2.2. Catalyse de type homogène	20
I.2.3. Les matériaux d'électrode	21
I.2.3.1. Les anodes de type dioxydes de métaux	22
I.2.3.2. le Diamant Dopé au Bore (DDB)	23
I.3. Effluents industriels : composés organiques miscibles	25
I.3.1. Le phénol	25
I.3.2. Les acides carboxyliques	29
I.4. Exemple d'effluents de l'industrie métallurgique	32
I.4.1. Huiles pour le laminage de l'aluminium	32
I.4.2. Huiles pour le laminage du cuivre et de l'acier	34
I.4.3. Effluents de l'industrie métallurgique	34
I.4.4. Choix des molécules à étudier	35
I.5. Généralités sur les tensioactifs et les émulsions	36
I.5.1. Les agents de surface (tensioactifs)	36
I.5.1.1. Les tensioactifs anioniques	37
I.5.1.2. Les tensioactifs non ioniques	38
I.5.1.3. Les tensioactifs cationiques	39
I.5.1.4. Les tensioactifs amphotères	39
I.5.2. Les caractéristiques des tensioactifs	40
I.5.2.1. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)	40
I.5.2.2. Concentration Micellaire Critique (CMC)	42
I.5.3. Les paramètres influençant la CMC	43
I.5.3.1. Température de Krafft	43
I.5.3.2. Effets des contre-ions ajoutés	44
I.5.4. La formation des micelles	45
I.5.5. Conclusions sur les tensioactifs et les émulsions	46
I.6. Références	46

I. L'ELECTROCHIMIE, UNE SOLUTION POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS ORGANIQUES

L'industrie chimique représente une part importante de l'économie mondiale et est estimée à 1500 milliards de dollars américains en 1998 (Environmental Outlook for the Chemical Industry, 2001). Or, une grande partie de ces produits se trouve, après usage, dans les eaux naturelles sans qu'ils soient détruits systématiquement par des procédés dont beaucoup restent à inventer.

Outre les pollutions accidentelles, il y a des effets à plus long terme qui ne sont pas les moins dangereux, car souvent irréversibles : (i) modification de la répartition des espèces animales et végétales avec disparition des espèces les plus fragiles ; (ii) eutrophisation des lacs et rivières à faible courant, qui accélère la croissance des algues et raréfie le dioxygène dissous... ; sans compter les maladies transmises à l'homme par l'intermédiaire de l'eau.

L'objet de ce chapitre est de définir les différents types de pollutions, les procédés de traitement déjà existants, et de situer l'apport de la technique électrochimique dans la dépollution de deux types d'effluents : les composés organiques parfaitement miscibles, et les composés organiques contenus dans les émulsions.

I.1. Traitement des effluents industriels aqueux

Les effluents industriels sont émis sous différentes formes physiques ; dans le cadre de ce travail, seules les informations relatives aux effluents aqueux seront prises en considération.

I.1.1. Les réglementations environnementales

Le texte réglementaire français de référence pour les industriels est l'arrêté du 2 février 1998 [1]. Les eaux résiduaires industrielles ont des caractéristiques très différentes des eaux résiduaires domestiques, tant par leur volume que par leur composition. Ces caractéristiques peuvent aussi être très variables pour les différents établissements inclus dans une même branche industrielle. Les paramètres physico-chimiques permettant de caractériser la composition de tels effluents peuvent être soit globaux, soit spécifiques. Parmi les paramètres globaux, la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO5), la quantité de Matière En Suspension (MES) et le Carbone Organique Total (COT)

sont des outils d'analyse très répandus. Les paramètres spécifiques concernent la température ou le pH de la solution, ainsi que la quantification de familles de produits (azotés, chlorés, métaux, indice phénol...). La pollution des eaux superficielles par des composés organiques doit être contrôlée, car de nombreux effluents industriels aqueux contiennent des composés organiques qui sont, pour la plupart, dangereux pour l'environnement. Au-delà de leur toxicité naturelle et de l'effet qu'ils pourraient avoir sur les êtres vivants, ils ont aussi tendance à capter le dioxygène dissous dans l'eau. La minéralisation des composés organiques est une opération de dégradation des chaînes carbonées jusqu'à leur stade terminal de dioxyde de carbone. Cette oxydation, en milieu naturel, a lieu par l'intermédiaire de l'oxygène, sous l'influence d'activations diverses : catalyse, biocatalyse, photocatalyse... En vue de préserver l'environnement, les effluents industriels doivent être traités afin que la concentration résiduelle des produits organiques soit la plus faible possible. Dans le cas général, la réglementation est donnée par le Tableau I-1.

Substances	Flux maximal autorisé (F)	Valeurs limites de rejet*
Débit F (kg j^{-1})	L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe le débit maximal journalier	
Température	Doit être inférieure à 30°C	
pH	Doit être compris entre 5,5 et 9,5	
Matières en suspension totales	Si F < 15 kg j^{-1} Si F > 15 kg j^{-1}	100 mg L^{-1} 35 mg L^{-1}
DBO5 (sur effluent non décanté)	Si F < 30 kg j^{-1} Si F > 30 kg j^{-1}	100 mg L^{-1} 35 mg L^{-1}
DCO (sur effluent non décanté)	Si F < 100 kg j^{-1} Si F > 100 kg j^{-1}	300 mg L^{-1} 125 mg L^{-1}
Hydrocarbures totaux	Si F < 100 kg j^{-1}	10 mg L^{-1}
Plomb et composés (en Pb)	Si F < 5 g j^{-1}	$0,5 \text{ mg L}^{-1}$
...

* De nombreux cas particuliers sont susceptibles de modifier ces valeurs de « cas général ».

Tableau I-1 : Réglementation industrielle générale concernant la qualité de l'eau, source rapport parlementaire annexe 35 p. 101 [2].

Pour réutiliser les eaux traitées dans un procédé ou bien les rejeter, la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent doit être inférieure à 300 ou 125 mg L^{-1} , en fonction du débit de

rejet. Concernant les pollutions aquatiques, la législation ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) distingue, outre les paramètres de base (DCO, DBO, MES ...), cinq catégories de substances ayant un effet prononcé sur l'environnement aquatique. Quelques composés, organiques et minéraux, sont énoncés à titre indicatif [3].

- Substances très toxiques : PCB (biphényles polychlorés), Arsenic.
- Substances toxiques ou néfastes à long terme : Benzène, Chlorophénols, Chloroaniline, Dichlorobenzène, Naphtalène.
- Substances nocives : Chlorobenzène, Diéthylamine, Toluène, Atrazine.
- Substances susceptibles d'avoir des effets néfastes : Dichloroéthylène, Dichloropropane.
- Substances indésirables, parmi lesquelles le phénol dont la valeur limite est fixée à $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, sachant que la valeur guide est de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (p. 179 annexe 59 de [2]).

A titre d'exemple, une étude américaine portant sur plus d'une centaine de cours d'eau a mis en évidence la présence et la concentration de divers types de micropolluants. Cette étude a été rapportée par M. Lévi dans l'annexe 39 du rapport parlementaire [2]. Parmi les polluants de nature organique, les composés majoritaires dans la charge polluante sont les métabolites détergents et les plastifiants. Les métabolites sont en fait la marque de la biodégradation primaire des agents détergents. Les plastifiants évoquent, quant à eux, une charge organique importante liée à de longues chaînes carbonées, probablement associées aussi à des cycles aromatiques. Les polluants organiques doivent donc être éliminés des eaux avant rejet, la section suivante va présenter les méthodes principales utilisées actuellement dans l'industrie.

I.1.2. Les principales méthodes de traitement

Le traitement le plus utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la DCO dans les eaux usées est de type biologique, car il est bien maîtrisé et relativement peu coûteux. Mais malheureusement, les substances responsables de la DCO ne sont pas toutes facilement biodégradables ; c'est le cas des composés naturels tels que la lignine, les tannins... A l'opposé, des composés toxiques, comme par exemple : l'aniline, le chlorophénol, l'acide benzoïque... peuvent désactiver les microorganismes, le procédé biologique devient alors relativement lent : d'autres méthodes sont donc nécessaires pour éliminer la DCO [4].

Les avantages et inconvénients de quelques voies de traitement des effluents aqueux sont reportés dans le Tableau I-2.

Méthodes		Avantages	Inconvénients
Biologique		- la plus répandue actuellement - économique	- recyclage impossible - composés bioréfractaires
Incinération		- très efficace	- très coûteuse énergétiquement - charge importante ($> 50\text{g L}^{-1}$)
Physico-chimique	Oxydation humide (O_2)	- combustion totale	- hautes pressions - hautes températures
	Réactif de Fenton	- réaction catalysée	- recyclage impossible - coûteuse (H_2O_2)
	Electrochimie	- recyclage possible - pas d'ajout d'agent chimique	- prix des électrodes

Tableau I-2 : Avantages et inconvénients des principales méthodes de traitement des effluents industriels aqueux.

L'incinération est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables. Cette méthode extrêmement efficace repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Cette voie est économiquement acceptable dans le cas de déchets fortement chargés, afin que le procédé soit excédentaire en énergie, ou au moins autothermique.

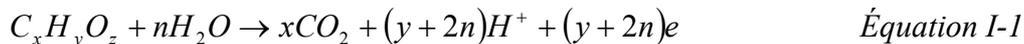
La toxicité d'effluents aqueux peut être détruite en utilisant des techniques physico-chimiques d'oxydation performantes : oxygène sous pression en présence de catalyseur [5-7], peroxyde d'hydrogène [8], ozone [9], ou encore en couplant l'action de l'un de ces deux derniers oxydants au rayonnement UV [10]. L'objectif, dans le traitement d'effluents pollués par des composés organiques, peut être soit la simple destruction de la toxicité, soit la dégradation la plus complète possible des espèces organiques. Cette deuxième voie peut aussi s'exprimer en terme d'abattement de la Demande Chimique en Oxygène (DCO). Diverses techniques électrochimiques permettent, en effet, de réduire la quantité de composés organiques indésirables en solution comme : la séparation par électrofloculation [11], par électrocoagulation [12] ou l'oxydation par le réactif de Fenton électrogénéré [13-15]. Les méthodes sont efficaces, cependant ces technologies sont relativement onéreuses. L'électrochimie, par oxydation anodique directe sur un matériau d'électrode convenable [16-20], est une technique alternative qui comporte d'importants avantages dans certaines conditions expérimentales, et permet de minéraliser intégralement la matière organique. Des

opérations de recyclage peuvent donc, dans ce cas, être envisagées dans le procédé et ainsi réduire la quantité et la toxicité des effluents. Les composés les plus toxiques sont les solvants chlorés et aromatiques, les résidus de pesticides, les phénols, les biphenyl polychlorés.... Dans le cas d'une minéralisation, l'électrochimie peut intervenir comme oxydation préalable permettant de modifier la structure moléculaire et de réduire considérablement la toxicité [21], et réaliser ainsi un prétraitement avant digestion biologique : les composants réfractaires sont oxydés en intermédiaires, qui peuvent être traités par des méthodes biologiques [4]. L'oxydation électrochimique des composés organiques est donc une méthode comportant d'importants avantages, comme prétraitement ou comme traitement, lorsque le recyclage est envisagé.

I.2. L'oxydation électrochimique pour la dépollution

I.2.1. Oxydation directe

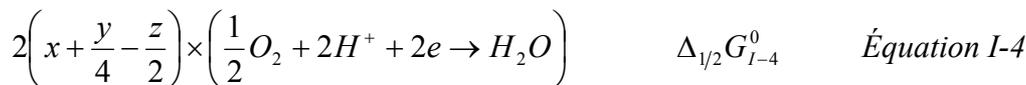
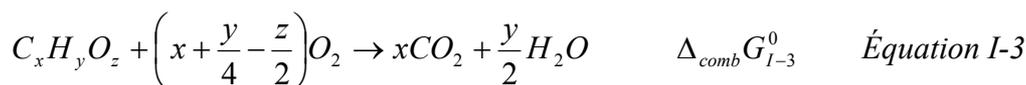
L'oxydation d'un composé organique est réalisée par échange d'électrons entre la molécule et l'accepteur d'électrons (anode, oxydant). L'Eq. I-1 présente le bilan permettant d'atteindre le stade terminal de dioxyde de carbone en milieu aqueux.



Pour oxyder un composé sur une électrode, celle-ci doit être portée à un potentiel supérieur ou égal au potentiel d'oxydation du couple considéré. Le potentiel standard d'un couple oxydo-réducteur est défini à partir de l'enthalpie libre de la réaction et du nombre d'électrons échangés (Eq. I-2). Pour l'équation de la réaction I-1, la relation s'écrit :

$$E_{CO_2/C_xH_yO_z}^0 = E_{I-1}^0 = \frac{\Delta_{1/2}G_{I-1}^0}{(y + 2n) F} \quad \text{Équation I-2}$$

Les données thermodynamiques de l'enthalpie standard de formation des composés organiques [22] donnent accès à l'enthalpie libre de combustion (Eq. I-3) mais pas au potentiel standard des couples. En combinant les enthalpies libres de combustion des composés organiques et d'oxydation électrochimique de l'eau en oxygène, il est possible d'accéder à l'enthalpie libre de réaction de l'Eq. I-1.



L'enthalpie libre de la réaction I-1 ($\Delta_{1/2}G_{I-1}^0$) est calculée en combinant les enthalpies libres de l'Eq. I-3 ($\Delta_{comb}G_{I-3}^0$) et de l'Eq. I-4 ($\Delta_{1/2}G_{I-4}^0$).

$$\Delta_{1/2}G_{I-1}^0 = \Delta_{comb}G_{I-3}^0 - 2\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) \Delta_{1/2}G_{I-4}^0 \quad \text{Équation I-5}$$

Avec $\Delta_{1/2}G_{I-4}^0 = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$. Le potentiel standard du couple est déduit de cette enthalpie en tenant compte du nombre d'électrons échangés pour une mole de composé organique minéralisée (Eq. I-2). Le Tableau I-3 présente les valeurs de potentiels standard de couples calculés par la méthode proposée. Les composés organiques choisis sont le phénol, et les acides carboxyliques simples comme les acides maléique, oxalique et formique.

Molécule organique	Couple rédox (Eq. I-1)	$\Delta_{comb}G_{I-3}^0$ (kJ mol ⁻¹)	E_{I-1}^0 (V / ESH)
Phénol	$C_6H_6O + 11H_2O \rightarrow 6CO_2 + 28H^+ + 28e$	-3027,36	0,21
Acide maléique	$C_4H_4O_4 + 4H_2O \rightarrow 4CO_2 + 12H^+ + 12e$	-1426,74	-0,01
Acide oxalique	$C_2H_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e$	-328,02	-0,47
Acide formique	$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e$	-270,13	-0,17

Tableau I-3 : Calcul des potentiels standard de quelques couples rédox.

Dans chacun des cas, la valeur du potentiel standard obtenue est inférieure à celle de la formation du dioxygène par oxydation de l'eau (1,23 V / ESH). L'oxydation anodique impliquant un transfert d'oxygène depuis le solvant est en général un phénomène très irréversible. Les potentiels de demi-vague des réactions de transfert de l'atome d'oxygène,

lorsqu'ils sont observés expérimentalement, sont bien supérieurs aux données thermodynamiques dans le cas de matériaux communs d'électrode (Pt, Au, PbO₂, carbone...); mais très peu de données expérimentales sont accessibles, notamment pour les composés organiques aliphatiques. Bien que ces réactions soient thermodynamiquement possibles, les cinétiques sont limitatives [23], elles doivent donc être catalysées ou faire intervenir un oxydant plus puissant que le dioxygène. Il est possible de générer par voie électrochimique des espèces oxygénées extrêmement oxydantes.

I.2.2. Electrocatalyse

Plusieurs méthodes existent pour catalyser des réactions, la catalyse peut être homogène ou hétérogène. Dans le cas d'une catalyse homogène, un médiateur est formé à l'électrode et réagit en solution avec le composé organique; dans le cas d'une catalyse hétérogène, c'est le matériau lui-même qui est catalyseur. Nous venons de voir que les valeurs du potentiel d'oxydation (totale) des composés du Tableau I-3 se trouvent dans la région d'oxydation de l'eau en dioxygène; les potentiels de formation des médiateurs pouvant être envisagés doivent alors être supérieurs à ceux de ces composés organiques. Le Tableau I-4 indique les valeurs des potentiels pour lesquelles des espèces telles que l'ozone [16], l'eau oxygénée [24] et les radicaux hydroxyles [25, 26] sont susceptibles de se former.

Couple redox	Potentiel standard (V / ESH)
O ₂ / H ₂ O	1,23
O ₃ / H ₂ O	1,50
H ₂ O ₂ / H ₂ O	1,77
OH [•] / H ₂ O	2,74

Tableau I-4 : Couples redox dans la région de décharge de l'eau.

L'estimation du potentiel standard de production des radicaux hydroxyles par oxydation de l'eau n'est pas aisée, en raison de leur réactivité extrêmement élevée [27]. Ainsi les valeurs calculées sont comprises entre 2,6 et 2,8 V / ESH [28-31]. La valeur obtenue par Klänig [31] sera utilisée dans ce travail : $E_{OH^{\bullet}/H_2O}^0 = 2,74 \text{ V / ESH}$.

Ce tableau peut être complété par les espèces labiles de l'oxygène (Figure I-1) qui se trouvent, elles aussi, dans ce domaine de potentiel.

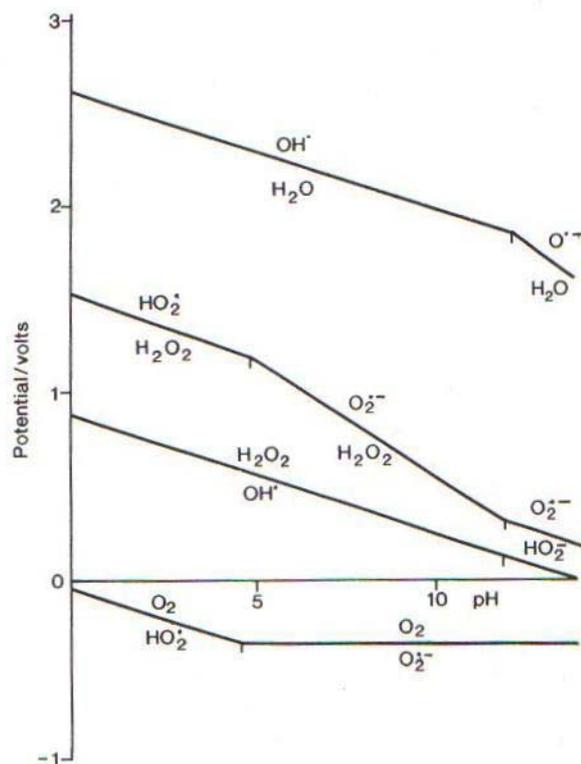


Figure I-1. Diagramme potentiel-pH des espèces réactives de l'oxygène [32].

Ce diagramme montre que l'espèce oxygénée la plus oxydante est bien le radical hydroxyle (OH•). Ces radicaux s'obtiennent par la décharge d'un électron d'une molécule d'eau [23, 33, 34] :



La plus ou moins grande disponibilité du radical hydroxyle, pour réaliser une réaction d'oxydation par transfert d'un atome d'oxygène, dépend de sa plus ou moins forte adsorption à la surface de l'anode.

I.2.2.1. Catalyse de type hétérogène

Les matériaux électrocatalytiques ont la propriété de diminuer l'énergie d'activation de la réaction électrochimique désirée. Dans le cas des composés organiques, l'oxydation électrochimique implique souvent un transfert électrochimique couplé avec un transfert d'atomes d'oxygène sur l'atome de carbone attaqué. Ce transfert est réalisé par l'intermédiaire de radicaux hydroxyles plus ou moins adsorbés sur la surface. Il est largement admis que la première étape du processus d'oxydation des composés organiques est la production d'un radical hydroxyle adsorbé, selon l'Eq. I-6.

Cette réaction est l'étape limitative du processus d'oxydation pour de nombreux matériaux, en particulier ceux possédant une faible surtension au dégagement d'oxygène (oxydes de métaux nobles) [34]. La plupart des auteurs [23, 34-36] suggèrent que les radicaux ainsi formés sont les vecteurs du transfert des atomes d'oxygène vers les atomes de carbone des composés organiques :



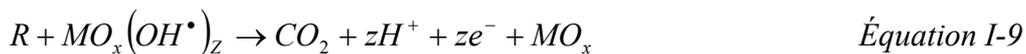
Toutefois, les radicaux hydroxyles produits lors de la décharge de l'eau, et qui s'adsorbent sur des sites de l'électrode, peuvent réagir de manière compétitive avec eux même pour donner du dioxygène.

La voie de l'oxydation électrochimique sur des anodes formées d'oxydes métalliques a été très étudiée par Trasatti [34] qui a proposé un schéma général du mécanisme d'oxydation. La première étape reste la production de radicaux adsorbés.



Ces radicaux peuvent être physisorbés ou chimisorbés.

Les radicaux physisorbés réagissent avec les composés organiques selon l'Eq. I-9, permettant d'atteindre le stade terminal de CO₂ en régénérant la surface initiale de l'électrode.



Les radicaux chimisorbés modifient l'activité de l'électrode car ils en modifient la surface, les interactions qui suivent avec les composés organiques s'en voient modifiées. C'est le cas des anodes recouvertes d'oxydes d'un métal à plusieurs degrés d'oxydation (métaux nobles) :



L'oxygène actif chimisorbé participe à la formation des produits d'oxydation sélective car il n'est pas possible d'atteindre le stade terminal de CO₂. En effet, dans le cas de matériaux comme le platine, les liaisons carbone oxygène ainsi formées peuvent rester adsorbées sur les sites actifs de l'électrode, ralentissant la poursuite du processus d'oxydation des molécules organiques [37].



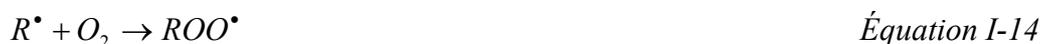
Pour la dégradation des composés organiques, une forte concentration de radicaux est nécessaire à l'anode, c'est le cas quand la vitesse de la réaction (I-8) est plus grande que le transfert d'oxygène dans la maille oxyde (I-10). L'efficacité de la combustion dépend de la vitesse relative de la réaction (I-9) par rapport à la vitesse de dégagement de l'oxygène (I-12) :



Il en résulte que les matériaux d'électrodes favorisant la chimisorption, comme le platine qui à hauts potentiels est sous forme d'oxydes, privilégient l'oxydation sélective, ce qui ne permet pas d'atteindre le stade terminal du dioxyde de carbone. Par contre, les oxydes tels que SnO₂ ou PbO₂ permettent la minéralisation complète par l'intermédiaire des radicaux physisorbés [36]. La force de la liaison lors de l'adsorption est déterminante pour le domaine d'activité de l'électrode, plus la force d'adsorption des radicaux augmente, plus la fenêtre de potentiel diminue [34, 37].

1.2.2.2. Catalyse de type homogène

La catalyse homogène nécessite la génération électrochimique d'un oxydant qui diffuse ensuite en solution pour oxyder les composés organiques. Les anodes en oxydes métalliques peuvent s'inscrire dans la catalyse homogène si les radicaux hydroxyles activent les chaînes carbonées (Eq. I-13) et laissent place à une réaction chimique avec l'oxygène actif produit à l'anode (Eq. I-14) [36].



Les radicaux peroxydes ainsi formés peuvent activer à leur tour de nouveaux atomes de carbone et créer de nouveaux radicaux organiques (Eq. I-15), ceci allant jusqu'au stade terminal de CO₂.



Il reste néanmoins vrai que les radicaux hydroxyles, des oxydants puissants, semblent être les intermédiaires privilégiés permettant l'oxydation des molécules organiques. Une autre voie de production de radicaux hydroxyles libres a été aussi largement étudiée, il s'agit du réactif de Fenton [10, 13, 14, 38-40]. Ce réactif peut être électrogénéré ; dans ce système, le peroxyde

d'hydrogène est généré à la cathode par réduction du dioxygène, parfois il est ajouté pour accélérer la réaction, puis la production des radicaux hydroxyles est catalysée par le Fer (II) suivant l'Eq. I-16 ; les ions ferreux peuvent eux-mêmes être électrogénérés par électrodissolution d'une anode de fer.



Ces radicaux oxydent alors les composés organiques par attaque électrophile. L'ajout de fer dans ce système introduit une toxicité acceptable pour certaines applications ; il est efficace à faible concentration et peut être précipité en fin de manipulation ce qui permet d'utiliser cette méthode à l'échelle industrielle. De plus, le Fe (II) est régénéré au cours du procédé, par réduction du Fe (III) à la cathode et par réaction avec des radicaux ou du peroxyde d'hydrogène [13]. Brillas *et al.* ont beaucoup utilisé le procédé électro-Fenton et photoélectro-Fenton pour la destruction de composés nitrés [13, 15, 38, 40] ; ils ont montré que l'efficacité du procédé Fenton dépend de la nature de l'électrode utilisée pour générer le peroxyde d'hydrogène [15].

L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution.

I.2.3. Les matériaux d'électrode

Lorsque l'électrode est portée à un potentiel supérieur à celui du dégagement d'oxygène, des réactions compétitives consommant des électrons, comme la formation de composés peroxydés, peuvent limiter l'oxydation directe des composés organiques présents en solution. Toutefois, ces espèces oxydantes ont la capacité de réagir avec les composés organiques pour les oxyder à leur tour. Tous les matériaux d'électrodes ne produisent pas, avec la même efficacité, ces oxydants et notamment les radicaux hydroxyles. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées polluées par des composés organiques ; les matériaux les plus efficaces sont ceux qui possèdent des fortes surtensions de dégagement d'oxygène.

Comme vu en Eq. I-1, l'oxydation des composés organiques nécessite l'apport d'atomes d'oxygène sur les carbones de la chaîne organique. Ces électrodes, lorsqu'elles sont portées au potentiel de décharge de l'eau, ont une activité catalytique suffisante pour diminuer l'énergie d'activation de la réaction de transfert des atomes d'oxygène lors de chaque étape de l'oxydation [23]. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde

d'étain [18, 19, 41] et le dioxyde de plomb [18, 42] ou d'autres combinaisons de dioxydes de métaux [36, 43, 44]. Dans les années 90, un nouveau matériau est apparu [20, 45] : le diamant dopé au bore, celui-ci possède une fenêtre électrochimique bien plus importante que les oxydes métalliques précédents ; à titre d'exemple, la surtension de dégagement d'oxygène est donnée dans le Tableau I-5 pour quelques matériaux d'électrode.

Surtension au dégagement d'oxygène de différents matériaux d'électrode à 1 A m ⁻² en milieu acide.				
Matériau d'anode	Pt [46]	PbO ₂ [46]	SnO ₂ [46]	DDB [47]
Surtension (V)	0,27	0,50	0,67	1,27

Tableau I-5 : Surtension au dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode.

La comparaison des surtensions de dégagement d'oxygène montre que les oxydes de métaux et le diamant dopé au bore possèdent des fenêtres électrochimiques bien plus importantes que celle du platine. Ceci entraîne, sous polarisation positive dans la région de l'oxydation de l'eau, la possibilité de production d'espèces très oxydantes très peu adsorbées, donc particulièrement actives pour l'oxydation. Il en résulte globalement une activité électrocatalytique remarquable vis-à-vis des composés organiques. En d'autres termes, la surtension au dégagement d'oxygène augmente avec la diminution de la force d'adsorption des radicaux hydroxyles sur l'électrode [34] ; par exemple, l'électrode de diamant dopé au bore possède de plus faibles propriétés d'adsorption [25] que le platine [48].

Les points suivants présentent une synthèse bibliographique sur l'oxydation électrochimique de divers composés organiques (aromatiques, aliphatiques, nitrés) avec les deux principaux types d'électrodes : dioxydes de métaux et diamant dopé au bore.

1.2.3.1. Les anodes de type dioxydes de métaux

De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence l'oxydation de composés organiques avec une électrode de PbO₂ dans l'objectif de réaliser des synthèses électrochimiques [17, 49]. Un exemple classique est le cas du passage de la fonction alcool en aldéhyde puis en acide [49]. Pour les applications de dépollution, le phénol a été très étudié en vue de comprendre les mécanismes d'oxydation à la surface de l'électrode de PbO₂. Le prétraitement

ainsi que la structure cristalline du matériau sont des facteurs influençant les performances de l'électrode [17, 35, 50-52], tout comme le substrat utilisé [53].

Les résultats obtenus par Wabner et Grambow [16] ont validé une production plus importante de radicaux hydroxyles avec le PbO_2 par rapport au platine ; Comminellis [36] a établi la même conclusion avec l'électrode de SnO_2 . L'électrode de dioxyde d'étain a été très étudiée pour la dégradation d'effluents industriels en terme de réactivité, de durée de vie et de la nature de l'agent dopant [46]. Les électrodes de PbO_2 et SnO_2 ont été comparées dans les mêmes conditions opératoires avec des solutions synthétiques représentatives d'effluents aqueux (acides carboxyliques, aniline, nitrobenzène, chlorophénol, colorants...) ainsi que des effluents réels. La disparition des composés organiques est plus rapide avec une électrode de SnO_2 [18]. Ceci est probablement dû aux propriétés électrocatalytiques de l'électrode de SnO_2 , en effet, celle-ci possède une surtension au dégagement d'oxygène plus élevée (Tableau I-5). Par contre, l'incorporation de platine à l'électrode de dioxyde d'étain la rend quasi inerte pour l'oxydation du glucose, alors que le dioxyde de plomb permet d'atteindre une disparition très rapide du composé initial pour des conditions opératoires strictement identiques [54].

En conclusion, il n'existe pas de règle stricte indiquant lequel, du dioxyde d'étain ou du dioxyde de plomb, est le plus efficace pour dégrader un composé organique. Il reste néanmoins vrai que l'électrode de SnO_2 , malgré une activité plus forte de minéralisation des composés organiques, a été seulement développée au stade de pilote (société Asea Brown Boveri). La production industrielle de cette électrode est probablement freinée par sa technique de fabrication (dépôt par pulvérisation d'une solution liquide sur le substrat, à température élevée [46]) alors que le dépôt de dioxyde de plomb, obtenu après quelques étapes d'électrolyses, est commercialisé [55].

1.2.3.2. Le Diamant Dopé au Bore (DDB)

Le diamant dopé au bore (DDB) est apparu pour la première fois en électrochimie dans les travaux de Pleskov [45], puis son application en dépollution d'effluents aqueux a débutée avec le brevet de la société Kodak [20]. Depuis, de nombreux auteurs se sont intéressés à une large variété de composés modèles susceptibles d'être oxydés avec cette électrode. Les propriétés électrocatalytiques des anodes de DDB sont stables après traitement anodique [56], ce qui permet de les envisager dans les opérations de dépollution d'eaux résiduaires [57-59].

Les électrolytes ont été étudiés, notamment pour la mise en évidence d'oxydants de type ozone, peroxyde d'hydrogène et radicaux hydroxyles [24-26, 57, 60], des espèces chlorées comme l'acide hypochloreux [61], ainsi que des peroxy-composés inorganiques comme les peroxosulfates [47, 62], les peroxophosphates [63] et les peroxocarbonates [64]. Ces peroxy-composés sont très réactifs, pouvant eux aussi être utilisés comme oxydants puissants dans le traitement de déchets organiques aqueux. Quelques travaux ont aussi été menés en réduction dans un but de traitement, comme la réduction des nitrates en ammoniacque [65] ou la précipitation des métaux lourds [66].

Les solutions de phénol et de quinones ont été étudiées avec l'électrode de DDB [43, 67-69], mais aussi des composés comme le dinitrophénol [70], le 2-naphtol [71] et l'aniline [72, 73] ainsi que l'acide oxalique [74-77]. Il a été mis en évidence que le choix du potentiel ou bien de l'intensité pour réaliser l'électrolyse a un effet majeur sur la performance de la minéralisation ; en dessous de la région de décharge de l'eau, le phénol s'oxyde directement à la surface de l'électrode, mais crée un film polymère qui diminue fortement le rendement de l'électrode [67, 78]. Cañizares *et al.* ont conclu que la voie indirecte d'oxydation était prédominante sous de hautes densités de courant [68]. L'étude qualitative et quantitative des intermédiaires de dégradation du phénol a aussi permis d'expliquer des diminutions dans le rendement en courant du procédé ainsi proposé [67, 68]. La mise en évidence des radicaux hydroxyles à faibles concentrations a été effectuée en utilisant l'oxyde 5,5-diméthyl-1-pyrroline-N qui est un piège à radicaux libres [25]. Ce composé est ajouté lors de l'électrolyse galvanostatique de l'électrolyte, et son activité en résonance électronique de spin indique que la molécule a piégé des radicaux.

L'électrode de diamant est un matériau adéquat pour la production de radicaux hydroxyles, ce qui ouvre de nouvelles applications pour la production d'oxydants puissants à partir de composés inorganiques, et semble favoriser la minéralisation complète de nombreux composés organiques. Nous avons choisi, dans ce travail, de réaliser l'étude cinétique de l'oxydation sur DDB de molécules représentatives d'effluents composés de molécules miscibles en milieux aqueux et d'émulsions.

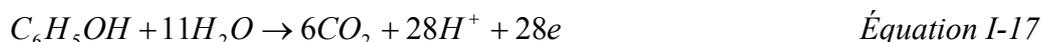
I.3. Effluents industriels : composés organiques

miscibles

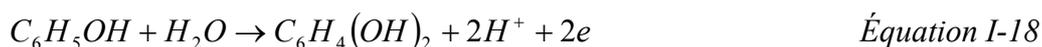
Les entreprises rejettent des eaux usées de compositions très variables en fonction de la branche industrielle dans laquelle elles s'inscrivent. Dans cette première partie, seuls les composés ayant une forte solubilité dans l'eau sont considérés, contrairement aux effluents de l'industrie métallurgique qui comportent des émulsions (§ I.4).

I.3.1. Le phénol

Le phénol est considéré comme la molécule modèle des effluents contenant des cycles aromatiques ; en effet, il se retrouve dans la pétrochimie, les industries pour les textiles, peintures, pesticides, colorants, pharmacie.... De plus, lorsque la concentration de phénol est supérieure à 5 ppm, les procédés biologiques sont inefficaces et en dessous de 4000 ppm, il ne peut être extrait de manière économique par extraction liquide-liquide [4]. La minéralisation complète du phénol par l'électrochimie (Eq. I-17) nécessite 28 électrons :



Mais, à l'opposé, l'échange de deux électrons seulement modifie la structure moléculaire et transforme le phénol en hydroquinone (Eq. I-18).



L'échange d'un seul électron peut même initier son électropolymérisation (Figure I-2). L'oxydation électrochimique génère donc un nombre important d'intermédiaires ; la Figure I-2 représente les principaux : l'hydroquinone, la benzoquinone, l'acide maléique, l'acide oxalique et l'acide formique. Le catéchol apparaît en très faible quantité, donnant lieu à de faibles quantités d'o-benzoquinone, laquelle n'est pas une espèce stable. L'acide maléique est obtenu par l'ouverture du cycle aromatique ; sa minéralisation plus poussée est représentée suivant deux voies, qui dépendent de la technique d'électrolyse. En effet, en présence d'un séparateur, l'acide maléique s'oxyde en acide oxalique, qui se minéralise totalement à son tour en formant du CO₂. Si l'électrolyse est réalisée sans séparateur, l'acide maléique peut d'abord être réduit en acide succinique (saturation de la double liaison), qui sera oxydé successivement en d'autres intermédiaires du type acides aliphatiques avant d'atteindre le stade terminal de CO₂.

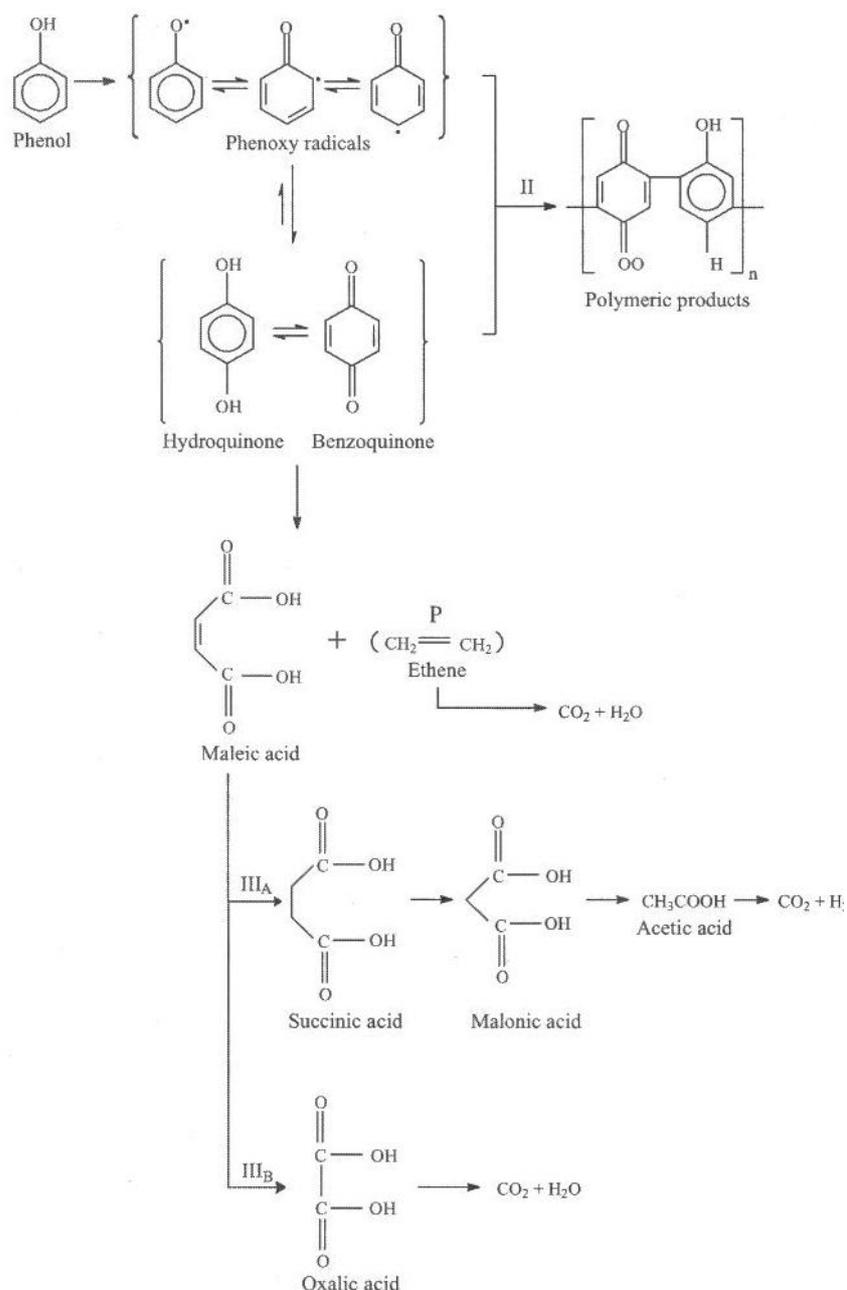


Figure I-2. Mécanisme de minéralisation du phénol [41].

Sous certaines conditions opératoires, l'échange d'un électron avec l'anode génère des radicaux phénoxy ; c'est un phénomène surtout visible à faibles potentiels et lié à un transfert direct d'électrons à la surface de l'électrode [78]. Ces radicaux sont très réactifs, comme tous les radicaux, et sont donc difficilement quantifiables. Fleszar et Płoszyńska [17] ont étudié l'oxydation du phénol en mode potentiostatique, dans une cellule sans séparateur, après avoir montré le peu d'influence de la réduction du phénol. La vitesse d'oxydation du phénol sur PbO_2 augmente avec l'augmentation du potentiel et les quantités d'hydroquinone et quinone produites aussi. De plus, la vitesse de formation de l'hydroquinone (principal intermédiaire)

est fortement influencée par la concentration initiale de phénol, elle diminue lorsque la concentration de phénol augmente [17]. Les auteurs ont mis en évidence l'absence de trihydroxybenzène lors de l'oxydation de l'hydroquinone, indiquant un système réversible entre la quinone et l'hydroquinone [17] avec l'électrode de PbO_2 .

En conditions galvanostatiques, Comninellis et Pulgarin [19] ont étudié quantitativement les intermédiaires lors de l'oxydation du phénol avec des anodes de Pt et de SnO_2 , dans une cellule avec séparateur et à 70°C . Ils ont montré qu'avec une électrode de SnO_2 , la quantité d'aromatiques était plus faible. Les intermédiaires aromatiques identifiés lors de leurs électrolyses étaient l'hydroquinone, le catéchol, la benzoquinone. Belhadj Tahar et Savall [42] ont mis en évidence la p-benzoquinone comme intermédiaire prédominant lors d'électrolyses galvanostatiques de solutions de phénol avec l'électrode de PbO_2 , dans une cellule avec séparateur. L'hydroquinone et le catéchol apparaissent en concentration inférieure à 0,5 mM pour une solution électrolysée contenant initialement 20 mM de phénol [42]. Les manipulations étaient réalisées à 70°C et une augmentation de la température permettait d'une part d'améliorer la vitesse de minéralisation, et d'autre part d'augmenter très fortement la vitesse apparente d'oxydation de la p-benzoquinone. En effet, la solubilité de la p-benzoquinone augmentant avec la température, l'oxydation est favorisée. Avec une électrode de platine, le pic d'oxydation du phénol lors de voltampérométries augmente avec la température [79].

Les intermédiaires aromatiques obtenus lors de l'oxydation du phénol peuvent donner lieu à des phénomènes de polymérisation, quel que soit le matériau d'électrode. La variation des paramètres opératoires avec l'électrode de PbO_2 a montré qu'une augmentation simultanée de la densité de courant et de la concentration favorise la production de polymères insolubles [42], mais aussi la quantité de phénol minéralisée [80]. En dessous de la zone de décharge de l'eau, ces intermédiaires prennent part à la modification de la surface de l'électrode de PbO_2 , ce phénomène disparaît lorsque l'électrode est portée au potentiel de production de dioxygène. A ce potentiel, la vitesse de production d'hydroquinone augmente et la vitesse d'oxydation de l'eau est limitante, confirmant la participation des produits de la décharge de l'eau dans l'oxydation du phénol [17]. Les électrolyses galvanostatiques avec des anodes couplées d'acier inox et de carbone activé, sans séparateur, favorisent aussi la formation de polymères lors de l'augmentation de la densité de courant [81]. La quantité de phénol subissant la polymérisation est inférieure à 10% molaire en conditions galvanostatiques [42]

alors qu'elle a été estimée à moins de 20% dans les conditions potentiostatiques [17]. Les études menées avec l'électrode de DDB n'ont pas mis en évidence la formation de polymères insolubles lors d'électrolyses galvanostatiques [24], mais en conditions potentiostatiques ($E < 2,3 \text{ V} / \text{ESH}$), un film apparaît à la surface de l'électrode, confirmant un transfert direct d'électrons [67].

Parmi les composés aromatiques, les électrolyses galvanostatiques sans séparateur réalisées avec une électrode de DDB laissent apparaître une quantité de p-benzoquinone bien supérieure à l'hydroquinone [24]. La plus faible quantité d'hydroquinone par rapport à la p-benzoquinone indique que la p-benzoquinone ne se réduit probablement que très peu en hydroquinone [24]. Ce système est en effet irréversible avec une anode de DDB [82]. Polcaro *et al.* [83] ont comparé deux solutions contenant du phénol et de la p-benzoquinone à la même concentration, la vitesse de disparition de la p-benzoquinone est bien inférieure à celle du phénol, et comme ce composé est plus toxique que le phénol lui-même [84], ils ont conclu que le DDB n'était pas un matériau adéquat pour augmenter la biodégradabilité de solutions contenant une grande quantité de p-benzoquinone [83]. Cañizares *et al.* ont montré, dans leurs conditions expérimentales, des quantités très faibles de p-benzoquinone, hydroquinone et d'acides, et parmi tous les composés, l'acide oxalique est le principal intermédiaire indiquant que l'attaque du cycle présente une vitesse d'oxydation supérieure à celle des acides carboxyliques [68].

Les acides carboxyliques apparaissent nécessairement après l'ouverture du cycle aromatique. Le premier d'entre eux est l'acide maléique, qui possède une double liaison en configuration cis. Le processus d'oxydation de l'acide maléique conduit à d'autres acides aliphatiques. En conditions galvanostatiques, Cominellis et Pulgarin [19] ont identifié, lors de leurs électrolyses de solutions de phénol, les acides maléique, fumarique et oxalique. Outre d'autres intermédiaires non identifiés, qui représentent une quantité non négligeable, les acides maléique et oxalique apparaissent en plus grande quantité. Dans une cellule avec séparateur, l'électrode de PbO_2 favorise la production d'acide maléique comme intermédiaire prédominant. Le glyoxal et les acides fumarique, glyoxalique et formique apparaissent en quantité inférieure à 2,5% de la concentration initiale [42].

En conclusion, quel que soit le matériau d'électrode utilisé, les intermédiaires majeurs identifiés sont les mêmes (Figure I-2), mais les vitesses de réaction de chacun des

intermédiaires sont différentes suivant les matériaux [41, 44, 53, 78, 85]. L'augmentation de la densité de courant a montré une augmentation de la quantité de polymères [42, 81], alors que les radicaux phénoxy sont produits à faibles potentiels [78] ; ceci doit probablement s'expliquer par le fait que la quantité d'hydroquinone est plus importante à hauts potentiels avec des électrodes de type dioxydes de métaux et donc favorise cette polymérisation.

I.3.2. Les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques ne sont pas des composés hautement toxiques, ils ne sont pas répertoriés dans les « classes d'effluents ». Par contre, ils apparaissent comme intermédiaires de fin de réaction pour un bon nombre de composés, et en particulier le phénol. L'acide maléique ainsi que l'acide oxalique présentent le plus grand intérêt au sein des acides carboxyliques. En effet, l'acide maléique (HOOC-CH=CH-COOH cis) est le résultat de l'ouverture d'un cycle aromatique alors que l'acide oxalique (HOOC-COOH), bien que provenant aussi de l'acide maléique, est un produit d'oxydation électrochimique des composés organiques. L'acide formique, quant à lui, n'étant composé que d'un seul carbone (HCOOH), il apparaît en toute fin de chaîne d'oxydation, juste avant le stade terminal de CO_2 .

Des solutions synthétiques d'acide maléique, oxalique ou formique ont été soumises à un procédé d'oxydation catalysée par voie humide ; dans ces conditions opératoires, l'acide maléique est oxydé en acide oxalique et non en : acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$) puis malonique ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$) et acétique ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) [7]. L'acide acétique, comme pour son oxydation électrochimique avec une électrode de PbO_2 , est réfractaire à ce type de traitement [86]. Cette méthode étant mise en œuvre sous pression, et avec un catalyseur à base de platine favorisant fortement l'adsorption, ce chemin réactionnel ne peut être étendu aux cas d'oxydation électrochimique.

Les travaux de Johnson *et al.* [87] ont montré une nette amélioration de la vitesse de dégradation des acides malonique et acétique à hautes températures (95°C) et en milieu acide avec une électrode de platine. Les vitesses de dégradation des acides maléique et malonique, dans cette même étude, ont été comparées pour différents dopants de l'électrode de dioxyde de plomb. Dans tous les cas, la quantité de dioxyde de carbone apparaissant lors de l'oxydation est la plus importante en début d'électrolyse, indiquant la réalisation d'une minéralisation complète.

L'oxydation de l'acide oxalique ainsi que d'autres composés organiques a été étudiée par Schumann et Gründler [80] avec une électrode de PbO_2 et la performance de la minéralisation a été déterminée par la mesure du CO_2 produit. La structure chimique de la molécule a une influence importante sur les vitesses de réaction entre les radicaux hydroxyles et les molécules. En effet, ces constantes de vitesse sont plus faibles pour les chaînes courtes saturées à cause de l'effet désactivant du groupe carboxyle vis-à-vis de l'attaque électrophile des radicaux [80]. Dans cette expérience, la vitesse de minéralisation de l'acide oxalique étant plus importante que celle de l'acide acétique, et compte tenu des valeurs des constantes de vitesse, les auteurs ont conclu que l'oxydation directe à la surface de l'électrode doit jouer un rôle, même à haute densité de courant. Dans le cas de ces molécules, une couche de composés organiques adsorbée à la surface de l'électrode inhibe l'oxydation de l'eau, et donc la production de radicaux, alors le phénomène direct est favorisé [88].

L'oxydation électrochimique des acides formique, oxalique et maléique a lieu dans la région de décharge de l'eau avec une électrode de diamant dopé au bore [75, 76]. Des électrolyses galvanostatiques de solutions contenant chacun de ces acides ont été réalisées en modifiant les paramètres opératoires suivants : température, densité de courant et électrolyte support [76]. Les résultats ont montré en premier lieu un comportement différent de chacune de ces solutions vis-à-vis de la modification des conditions expérimentales : la variation de la concentration de l'acide formique au cours de l'électrolyse est la plus sensible à ces changements. Dans les trois cas, seule la valeur de la densité de courant dans la gamme choisie est sans effet. La température n'a pas d'influence sur la vitesse de disparition de l'acide oxalique alors que les vitesses de disparition de l'acide maléique et de l'acide formique sont inférieures à des températures plus élevées. Enfin, le remplacement de l'acide sulfurique par l'acide phosphorique diminue plus fortement les performances des électrolyses lorsque le nombre de carbones est le plus faible. Les effets de ces deux paramètres semblent être liés à la formation de persulfates, possible avec une électrode de DDB, et cette réaction est favorisée à basses températures [62].

L'étude d'une solution, contenant de l'acide formique et de l'acide oxalique à la même concentration, a par ailleurs montré que l'acide oxalique ne commençait à disparaître qu'une fois l'acide formique totalement minéralisé [24, 25], ceci s'expliquant par le fait que la constante de vitesse de l'acide formique avec les radicaux hydroxyles est 100 fois plus grande que celle avec l'acide oxalique. L'acide oxalique, pourtant aisément oxydable avec une

électrode de PbO₂ [80], est souvent l'intermédiaire résiduel principal d'oxydation avec une électrode de DDB, comme par exemple le phénol [68] ou le paracétamol [39]. Comprendre son comportement électrochimique sur ce type d'électrode permettrait d'améliorer ses performances de minéralisation.

Précisément, la comparaison des vitesses de dégradation électrochimique de l'acide oxalique sur différents matériaux d'électrodes a été étudiée par Martínez-Huitle *et al.* [77, 89]. En voltamétrie cyclique, les électrodes de Ti/IrO₂-Ta₂O₅ ne démontrent pas de courant d'oxydation spécifique en présence d'acide oxalique, alors qu'un pic est parfaitement défini sur une électrode de platine ou d'or. Avec une électrode de PbO₂, un pseudo-plateau avant la décharge de l'eau témoigne de l'oxydation de l'acide alors qu'avec une électrode de DDB, le courant d'oxydation de l'acide est observé dans la zone de décharge de l'eau. Ces mêmes matériaux ont été utilisés pour des électrolyses galvanostatiques sans circulation [77]; le PbO₂, pour lequel l'adsorption d'acide oxalique est importante, démontre les meilleures performances. Les électrodes en oxyde d'iridium, sur lesquelles aucune adsorption n'a lieu, ne permettent que très peu l'oxydation de l'acide oxalique. Le cas du diamant, qui pourtant a une faible capacité d'adsorption, permet, malgré tout, la dégradation de l'acide oxalique. Dans le cas d'une cellule d'électrolyse avec circulation [89], le platine, le dioxyde de plomb et le diamant permettent sensiblement les mêmes vitesses de dégradation de l'acide oxalique.

La minéralisation des acides carboxyliques est réalisée avec une électrode de DDB, la présence des radicaux hydroxyles semble nécessaire au mécanisme d'oxydation. Chaque acide a un comportement spécifique qu'il n'est pas possible de généraliser avec toutes les autres molécules aliphatiques. Mais ils ont tous comme point commun d'apparaître en fin de processus d'oxydation des molécules organiques aliphatiques et aromatiques, nous étudierons donc ces trois molécules. Notons que l'acide formique possède une seule fonction acide carboxylique, l'acide oxalique en possède deux, tout comme l'acide maléique. Mais l'acide maléique se différencie de l'acide oxalique par sa double liaison ainsi que la présence de deux atomes de carbone de degré d'oxydation très faible. Ces composés sont choisis pour étudier le comportement d'une large gamme de composés représentatifs d'effluents aqueux homogènes. Analysons le cas des effluents de l'industrie métallurgiques qui présentent la particularité de contenir des émulsions.

I.4. Exemple d'effluents de l'industrie métallurgique

Les huiles de laminage sont utilisées dans l'industrie métallurgique pour lubrifier les surfaces métalliques. Un produit tensioactif est alors nécessaire pour former une émulsion, permettant une plus grande aire d'échange entre les deux phases. Celui-ci, dans le cas d'émulsions huile dans l'eau, permet d'encapsuler les molécules organiques et de former l'émulsion. Après utilisation du lubrifiant, se pose le problème du devenir de l'émulsion. La démixtion est généralement difficile, le lubrifiant ne peut pas être récupéré. On peut envisager l'utilisation de l'électrochimie pour oxyder les constituants d'une émulsion ; mais de nombreuses questions se posent en raison de la juxtaposition du lubrifiant avec le tensioactif et la physicochimie spécifique des micelles.

Toutefois, la formulation des huiles de laminage n'est pas aisément disponible, de plus cette composition est assez variable en fonction des objectifs et des utilisations qui sont faites. Tout comme la formulation d'un polymère, au-delà des principes actifs de lubrification, des additifs sont ajoutés, comme par exemple des anti-oxydants, des stabilisateurs de température... Ces charges peuvent servir par exemple à fixer les tensioactifs liquides dans les produits poudreux, mais souvent elles seront utilisées principalement pour diminuer le coût de revient d'un produit industriel. Divers brevets sur la formulation des huiles de laminage concernent l'usinage de l'aluminium [90-93], de l'acier [94, 95] et du cuivre [96].

I.4.1. Huiles pour le laminage de l'aluminium

Dans cette partie diverses compositions seront présentées pour le laminage de l'aluminium et de ses alliages lors d'une opération à froid ou à chaud. Les lubrifiants à base d'huile ont été remplacés par des lubrifiants composés d'émulsions huiles dans l'eau car, grâce à une plus forte chaleur latente de vaporisation, l'eau a une excellente capacité pour absorber la chaleur dégagée par le frottement mécanique des pièces. L'effet lubrifiant devient ainsi plus important et permet de diminuer les coûts d'usinage. En fonction des applications et des problématiques, les compositions présentent des différences. Mais, certains paramètres demeurent constants ; on retrouve toujours dans les lubrifiants industriels : une phase organique, un ou des tensioactifs pour assurer l'émulsion et des additifs spécifiques en fonction de l'application. Le Tableau I-6 regroupe les informations principales des compositions des huiles de laminage brevetées par Baur [90], Okamoto *et al.* [91], Yamamoto *et al.* [92] et Sumitomo *et al.* [93] entre 1980 et 2005. Dans ce tableau, les compositions sont exprimées en pourcentage massique de la phase organique ou de l'émulsion.

Référence du brevet	Baur (1980)	Okamoto et al. (1991)	Yamamoto et al. (2002)	Sumitomo et al. (2005)
Pourcentage massique	Dans l'émulsion	Dans l'émulsion	Dans la phase organique	Dans la phase organique
Phase organique	- Acide gras : de 0,5 à 2,5% - Ester d'acide monocarboxylique : de 1 à 5%	- Huile minérale - Alcool gras : de 10 à 60% - Acide gras de 2 à 20%	- Acide gras hydroxylé ou sel de phosphate d'ester condensé : de 0,1 à 30% - Acide gras de 1 à 20%	- Huile minérale purifiée
Tensioactif	<u>Non ionique</u> Sorbitan Oléate Polyéthoxylé de 0,5 à 2%	<u>Cationique</u> Polymère d'amines, amides. de 1 à 10%	<u>Anionique et non ionique</u> de 0,1 à 50%	<u>Anionique</u> Sulfonates de 10 à 35%
Additifs	- Polybutène : de 0,5 à 7% - Hexaméthylène tétramine : de 0,1 à 2,5%		- Alkalonamine : de 1 à 50%	- Polysulfides : de 3 à 20%
Phase aqueuse	De 80 à 98%	De 70 à 99%	95%	de 90 à 97%

Tableau I-6 : Compositions des huiles pour le laminage de l'aluminium et de ses alliages, à froid et / ou à chaud.

Les huiles minérales sont généralement des huiles de moteurs ou de turbines, la composition exacte de ces huiles n'est pas diffusée ; ces huiles sont un mélange d'hydrocarbures (elles peuvent aussi provenir de la distillation de la houille ou des schistes bitumineux).

Les alcools gras sont des alcools issus d'huiles végétales ou de graisses animales (de 8 à 22 carbonés) ou alors des « oxo-alcools » qui sont des chaînes alkylées de 12 à 15 carbonés combinées à quelques unités d'oxyde d'éthylène (3 à 14).

Les acides gras sont obtenus par hydrolyse d'huiles végétales ou de graisses animales (de 6 à 22 carbonés) ; ce sont aussi des acides polymérisés produits à partir d'un monomère acide comme l'acide oléique.

Les esters d'acides monocarboxyliques : le composé le plus fréquemment utilisé est le butyl laurate.

Enfin, les tensioactifs qui permettent de mettre en œuvre l'émulsion sont classés en quatre grandes familles (voir § I.5), trois de ces familles apparaissent, mais les tensioactifs anioniques sont les composés les plus récemment utilisés.

I.4.2. Huiles pour le laminage du cuivre et de l'acier

Concernant le laminage de l'acier, Imazumi et Shido [94] ont proposé une émulsion contenant de 0,5 à 10% d'huile dans l'eau. L'huile est, comme pour les formulations précédentes, un mélange d'huiles minérales, synthétiques et d'esters d'acides gras. Le dispersant dans ce cas est de type sulfonate, donc un tensioactif anionique.

Pour le laminage de l'acier inoxydable, Sakakibara *et al.* [95] ont proposé une émulsion réalisée avec un mélange de tensioactifs anioniques et non ioniques.

Pour l'usinage du cuivre, l'émulsion proposée par Tadenuma *et al.* [96] est aussi réalisée avec un tensioactif anionique.

I.4.3. Effluents de l'industrie métallurgique

Les acides gras sont utilisés en raison de leur bonne adhérence à la surface des métaux, généralement protégés d'une très fine couche d'oxyde basique ; ceux-ci recouvrent alors le métal d'une couche hydrophobe qui doit être enlevée. Le dégraissage des métaux est réalisé avec des compositions de détergents proches des détergents de type ménagers. Dans ce cas, la part de tensioactif anionique est la plus importante ; il s'agit souvent d'alkylbenzènesulfonate de sodium. La proportion de ces tensioactifs anioniques dans les détergents est de 10 à 35%. Des brevets concernant le dégraissage des surfaces métalliques [97-100] indiquent la présence

d'agents de surface anioniques, et parfois non ioniques, en quantités de l'ordre de 0,1 à 50% en poids.

Dans le cas du dégraissage, avant et après usinage, les propriétés de détergence et de mouillabilité des agents de surface permettent l'élimination des salissures grasses et évitent leur redéposition sur les pièces. Les opérations de décapage ou dérouillage nécessitent l'action du tensioactif pour abaisser la tension de surface du bain de décapage, et ainsi faciliter la pénétration des agents actifs au cœur de la couche d'oxyde d'une part, et accélérer le processus d'autre part. Dans certaines industries, des phosphates de fer doivent être déposés sur les pièces ; des agents phosphatants-dégraissants sont alors utilisés afin de réaliser les deux opérations simultanément.

Les effluents industriels issus de l'industrie métallurgique sont donc composés de toutes les solutions utilisées à tous les stades de la fabrication des pièces. Ces solutions, dont les compositions initiales peuvent être plus ou moins bien connues ont, dans certaines situations, réagi chimiquement avec les métaux ou les couches graisseuses avec lesquels elles ont été en contact. Ce mélange n'est donc pas parfaitement représentatif des compositions initiales de chacun des bains. De plus, dans le cas particulier de l'usinage, le métal est abrasé donc des particules plus ou moins fines de métal sont captées au sein de l'émulsion et donc récupérées dans la zone de déchets. De ce fait, les effluents présentent en général trois phases, une phase boueuse constituée essentiellement de particules lourdes recouvertes d'huiles, une phase aqueuse (la plus grande partie) contenant des micelles d'huiles ainsi que de fines particules de métal et une phase huileuse à la surface qui peut être séparée par simple décantation. Le traitement par voie électrochimique ne concernerait que la phase aqueuse.

I.4.4. Choix des molécules à étudier

L'ensemble des informations précédentes nous conduit alors à choisir certains composés comme modèle pour constituer des effluents synthétiques. En résumé, les huiles de laminage sont constituées majoritairement d'huiles minérales, d'acides gras et / ou d'alcools gras et de tensioactif, permettant de faire l'émulsion, de préférence non ionique et anionique. Les agents détergents utilisés pour le dégraissage avant et après usinage sont des tensioactifs anioniques, ceux-ci vont donc à leur tour englober les gouttes d'huile de laminage chargées de particules retirées à la surface des métaux. Les tensioactifs anioniques représentent la part la plus importante de la production mondiale de tensioactifs (67%, [101]), le plus répandu parmi eux est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS). C'est pourquoi cette étude sera menée avec

ce tensioactif. Parmi les acides gras, les composés les plus fréquemment cités sont l'acide laurique et l'acide oléique. Parmi les alcools gras, aucun composé ne semble plus présent que les autres dans les formulations proposées. Les alcools gras peuvent être aussi bien linéaires que comporter des fonctions esters, comme les oxo-alcools. Les chaînes carbonées, dans le cas d'alcools primaires aliphatiques, sont comprises entre 6 et 22 carbones, alors que dans le cas des oxo-alcools, la chaîne alkyle est composée de 12 à 15 carbones. La longueur de chaîne la plus représentative semble être 12 carbones, ce qui correspond à l'alcool lauryle.

1.5. Généralités sur les tensioactifs et les émulsions

Certains composés organiques comme les huiles ne sont pas solubles dans l'eau, en effet, sans savon, il n'est pas possible de retirer une trace grasse sur la peau ou les textiles. Les savons, et tous autres produits détergents ménagers et industriels, contiennent des agents appelés tensioactifs permettant de rendre l'huile visiblement soluble dans l'eau, le système obtenu s'appelle une émulsion. Une présentation des agents tensioactifs et leurs actions sera réalisée, puis seront détaillées les caractéristiques des émulsions.

I.5.1. Les agents de surface (tensioactifs)

Les tensioactifs ou agents de surface sont formés par les molécules actives ayant à la fois les propriétés hydrophiles et lipophiles (amphiphiles).

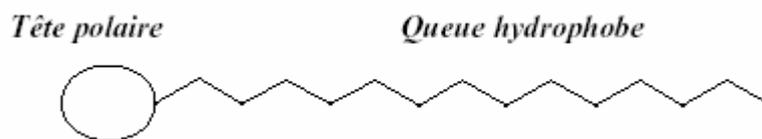


Figure I-3. Représentation d'une molécule amphiphile.

En effet, leur tête polaire permet la solubilisation dans une phase aqueuse et la queue, constituée d'une chaîne comptant 4 à 30 atomes de carbone, a des propriétés hydrophobes. Les solutions aqueuses d'agents de surface ont une adsorption préférentielle en surface et aux interfaces, cela signifie que leur concentration y est plus importante qu'au sein même de la solution. Grâce à leur action sur la tension superficielle de l'eau, ils accélèrent la vitesse de

nettoyage en permettant le mouillage, l'hydratation et le décollement rapide des souillures avant même qu'elles ne soient complètement dissoutes par les éléments minéraux contenus dans la solution détergente. Leur action est également très importante en désinfection, car ce sont eux qui permettent le contact entre les principes actifs désinfectants et les micro-organismes à détruire [102]. Cette amphiphilie confère aux tensioactifs des propriétés particulières, qui définissent leur principale activité [101]. Ils sont alors appelés :

- Détergents : lorsqu'ils facilitent la dispersion dans l'eau de salissures.
- Dispersants : lorsqu'ils augmentent la stabilité de dispersions de particules solides dans l'eau.
- Emulsionnants : lorsqu'ils accélèrent la formation de l'émulsion d'un liquide dans un autre et la stabilisent.
- Mouillants : lorsqu'ils favorisent l'étalement d'un liquide sur une surface solide et la pénétration dans des solides poreux.
- Moussants ou anti-mousse : lorsqu'ils provoquent ou empêchent la formation de mousses résultant du piégeage de l'air dans le tensioactif.
- Solubilisants : lorsqu'ils augmentent la solubilité apparente de corps peu solubles dans l'eau.

Mais ces molécules sont réparties en catégories, en fonction du caractère de la tête hydrophile et non pas de leur action. La tête hydrophile peut être : anionique, cationique, non ionique ou amphotère. En France, en 1989, les agents de surface les plus fabriqués sont les tensioactifs anioniques (66,6%) puis les non ioniques (24%), les cationiques (9%) et enfin les amphotères (0,4%) [101].

1.5.1.1. Les tensioactifs anioniques

La tête s'ionise en solution aqueuse donnant naissance à un anion organique, portant le caractère tensioactif, et un cation de faible masse moléculaire. Ils sont ensuite classés suivant la nature de l'anion auquel ils donnent naissance. Les grandes catégories sont les sulfates, les sulfonates, les savons et les phosphates [102].

Les sulfonates, les plus répandus, sont obtenus à partir d'alkylarènes, de paraffines linéaires ou d'alphaoléfinés. Les alkylbenzènesulfonates (ABS) sont remplacés depuis les années 60 par des produits de synthèse à chaîne linéaire (LAB) de meilleure biodégradabilité quelle que

soit la position du groupement benzènesulfonate [103]. Les meilleures propriétés détergentes sont obtenues pour le dodécyl-2-benzènesulfonate [104] représenté Figure I-4.

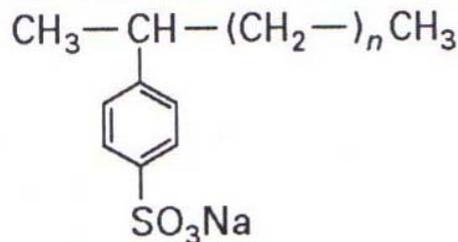


Figure I-4. Représentation d'une molécule de dodécyl-2-benzènesulfonate de sodium avec $n = 9$ [103].

Les sulfates sont obtenus à partir d'alcools gras, ils peuvent aussi être éthoxylés, ils comportent donc au moins un oxygène lié directement sur la chaîne carbonée. Les savons portent une fonction carboxylate au niveau de la tête hydrophile et une fonction ester dans la chaîne lipophile, car ils sont obtenus à partir de la réaction d'un acide et d'un alcool. Les phosphates et phosphonates sont des agents précipitant utilisés dans les formulations des lessives essentiellement pour éviter la réaction des ions calcium avec les alkylbenzènesulfonates. Pratiquement, toutes les formules de détergents industriels comptent des complexants, car la déminéralisation de l'eau, qui serait une autre alternative, reste un procédé trop coûteux.

Les tensioactifs anioniques sont les plus largement utilisés en raison de leurs excellentes propriétés de détergence. Ces composés se retrouvent en majorité dans la formulation des détergents ménagers en poudre ou liquides, dans les industries textile, agro-alimentaire, du cuir, du pétrole... ils n'apparaissent qu'en faibles quantités dans les formulations dermo-cosmétiques car ils présentent une agression pour les muqueuses et la peau [101, 102].

1.5.1.2. Les tensioactifs non ioniques

Les deux tiers des agents de surface non ioniques sont obtenus par condensation d'oxydes d'éthylène sur des corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs [101]. L'hydrophilie est apportée par les groupements alcool, éther, ester ou amide. Mais, ces tensioactifs ont une faible contribution hydrophile, ils sont donc le plus souvent polyéthoxylés [102]. L'utilisation principale de ces agents de surface réside dans leur pouvoir anti mousse, très apprécié dans le cas de détergents utilisés en machine, dans l'industrie agro-alimentaire, textile.... En effet, le pouvoir hydrophile étant moins prononcé, la modification des tensions de surface entre la phase huileuse, la phase aqueuse et l'air sont faibles, l'air n'est donc pas

piégé pour former les mousses. De plus, contrairement aux composés ioniques, la solubilité des composés non ioniques diminue lorsque l'on augmente la température alors qu'ils donnent à froid des solutions limpides ; elles se troublent à partir d'une température appelée température de trouble, correspondant à une insolubilisation du produit, mais ce phénomène est parfaitement réversible. Au voisinage de cette température, ces composés possèdent un pouvoir moussant minimum avec un pouvoir détergent maximum [102]. Ces propriétés expliquent l'intérêt des amphiphiles non ioniques dans la fabrication des détergents à mousse contrôlée. Dans l'industrie cosmétique, ils sont aussi très appréciés lors de la formulation de crèmes ou laits car non agressifs pour la peau et les muqueuses. L'industrie du pétrole utilise ces tensioactifs pour casser les émulsions et dessaler le pétrole brut [101].

1.5.1.3. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont des sels « d'amines grasses » qui se dissocient en solution aqueuse pour former un cation. Ils s'adsorbent très facilement sur des surfaces chargées négativement afin de les rendre lipophiles [101]. Ces tensioactifs sont donc utilisés lorsque la mouillabilité doit être inversée. Plusieurs catégories existent, les amines primaires, secondaires, tertiaires, les diamines, les oxydes d'amines, les amino-amines et surtout les sels quaternaires d'ammonium, les plus utilisés [101, 102]. En effet, ils entrent dans la composition de tous les adoucissants ménagers, grâce à leurs propriétés lubrifiantes et antistatiques envers les fibres textiles. Leur caractère est beaucoup utilisé dans l'industrie pétrolière comme inhibiteur de corrosion, dans l'industrie du plastique pour leur propriété antistatique et dans les peintures pour leur propriété lipophile des surfaces [101]. Ces tensioactifs sont relativement peu utilisés en raison de leur toxicité, en effet leur affinité envers les cellules biologiques entraîne la mort de la cellule, ce qui leur confère un effet bactéricide [102]. Ils sont peu utilisés comme mouillants car ils sont trop réactifs avec les composés anioniques et sont trop sensibles à la présence des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Leur efficacité est maximum à pH 7 à 9 et vers 40 à 50° C. A partir de 80° C, ils sont détruits.

1.5.1.4. Les tensioactifs amphotères

Cette classe de tensioactifs a la particularité de posséder à la fois un centre anionique (carboxylate) et un centre cationique (ammonium quaternaire). Cette répartition centrale et équilibrée entre les charges leur permet par conséquent de se comporter comme des tensioactifs anioniques ou cationiques selon leurs conditions d'utilisation, et en particulier

selon le pH du milieu : en milieu acide ce sont des cations et en milieu alcalin, des anions [101]. Du fait de leur structure, ils sont insensibles aux agents de dureté de l'eau, et sont compatibles avec la peau et les muqueuses. Ils sont beaucoup utilisés pour leur propriété antimicrobienne [102].

I.5.2. Les caractéristiques des tensioactifs

La réalisation d'émulsions, dispersion d'un liquide (ex : huile) dans un autre liquide non miscible (ex : eau), requiert la présence d'un ou plusieurs tensioactifs. La Figure I-5 présente les deux types d'émulsions réalisables.

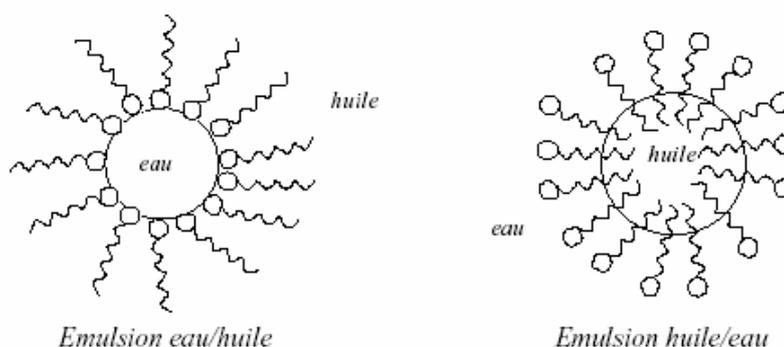


Figure I-5. Représentation de deux types d'émulsions.

Les tensioactifs, permettent de former des émulsions huile dans eau (H/E) ou eau dans huile (E/H). Dans les deux cas, l'une des phases est dispersée à l'intérieur de l'autre sous forme de fines gouttelettes. Les agrégats formés pour la dispersion sont appelés micelles, ce sont des poches qui contiennent la phase dispersée. De manière générale, le terme micelle est affecté aux émulsions H/E ; dans l'autre cas, le terme employé est micelle inverse. Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension interfaciale entre les deux liquides afin de permettre la dispersion et donc augmenter l'aire de l'interface. Par conséquent, la capacité du tensioactif à diminuer la tension interfaciale entre les deux phases constitue un critère de choix du tensioactif. En effet, l'obtention d'une émulsion du type huile dans eau nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement, une émulsion eau dans huile demande un tensioactif à caractère lipophile. La donnée physico-chimique exprimant ce caractère s'appelle la balance hydrophile-lipophile.

1.5.2.1. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

La balance hydrophile-lipophile est beaucoup utilisée pour la caractérisation des tensioactifs, elle permet de préciser la nature plutôt hydrophile et lipophile du composé. C'est une échelle

arbitraire définie par Griffin en 1954 [105] qui attribue la valeur 0 aux molécules lipophiles comme les hydrocarbures et la valeur de 20 aux molécules hydrophiles comme les chaînes oxyéthylénées. Le calcul est aisé pour les molécules non ioniques. Pour les composés ioniques, la HLB ne peut pas être aussi facilement accessible. Les valeurs s'étendent de 20 jusqu'à 40, indiquant la polarité de la molécule mais pas son état de solvation dans le milieu. Le nombre HLB augmente avec le caractère hydrophile de la molécule [102].

Les huiles ont aussi des valeurs de HLB ; plus les HLB du tensioactif et de l'huile seront proches, plus l'émulsion sera stable.

Fonction	Gamme de HLB
Agent anti mousse	1 à 3
Emulsion eau dans huile	3 à 6
Agent mouillant	7 à 9
Emulsion huile dans eau	8 à 18
Détergent	13 à 15
Solubilisant	15 à 20

Tableau I-7 : Gamme HLB et correspondance de la fonction du tensioactif non ionique [106].

Nature du tensioactif	Compatibilité	Incompatibilité
Anionique - Sulfonate - Sulfate - Carboxylate (savon)	Non ioniques et amphotères Tous pH 5 < pH < 9,5 pH basique	Cationiques pH < 3,5 pH acide, eau dure
Cationique - Ammonium non quaternaire - Ammonium quaternaire	Non ioniques et amphotères pH acide Tous pH	Anioniques pH basique pH très basique à chaud
Non ionique - Polyéthoxylés - Esters d'acides gras	Toutes les catégories Tout pH pH acide	pH > 13 pH > 8
Amphotère	Toutes les catégories Tous pH	

Tableau I-8 : Compatibilité entre les tensioactifs [106].

Dans le cas d'émulsions de type eau dans huile, les tensioactifs utilisés ont des HLB < 7. Les tensioactifs comportant des HLB > 8 seront employés pour des émulsions de type huile dans eau. L'emploi d'un tensioactif ou d'un mélange de tensioactifs doit également tenir compte des différentes incompatibilités illustrées Tableau I-8.

Mais l'obtention d'émulsion n'est pas un phénomène direct et instantané, dans un premier temps, la concentration de tensioactif doit être suffisante pour obtenir un système micellaire.

I.5.2.2. Concentration Micellaire Critique (CMC)

Lorsqu'un tensioactif en solution aqueuse est à faible concentration, les molécules amphiphiles sont isolées dans la solution, elles sont à l'état de monomère. Les molécules s'arrangent à la surface (tête hydrophile vers le bas) puis s'associent de manière irrégulière dans la solution, dans ce cas le terme de monomère dispersé est encore utilisé. Puis en augmentant encore la concentration du tensioactif, les agrégats deviennent organisés et s'appellent alors micelles [102, 106]. Les micelles sont des structures sphériques ou ellipsoïdales, avec les têtes hydrophiles en surface et les queues hydrophobes regroupées à l'intérieur. La concentration à partir de laquelle les molécules de tensioactif s'autoassocient sous forme de micelles est appelée la concentration micellaire critique (CMC).

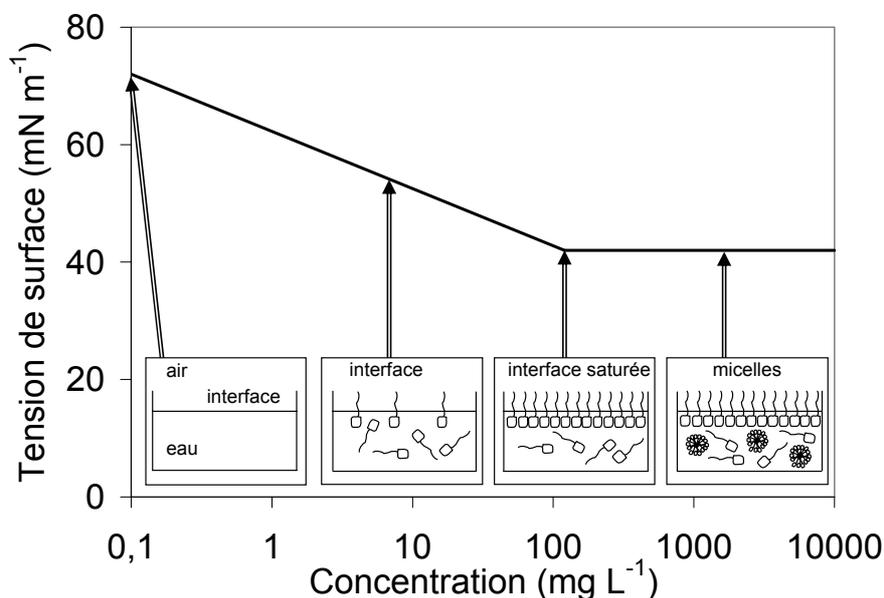


Figure I-6. Courbe caractéristique tension de surface en fonction de la concentration d'amphiphile.

L'effet nettoyant des tensioactifs découle du fait que les substances hydrophobes, telles que les matières grasses, peuvent être contenues à l'intérieur des micelles. Par contre, l'analyse de l'équilibre thermodynamique entre monomères et micelles montre que le phénomène n'est

pas discontinu car il faut aussi tenir compte des interactions entre les molécules agrégées (électrostatiques, stériques). La détermination de la CMC peut se faire aisément au moyen de la mesure de la tension de surface (Figure I-6). D'autres propriétés physiques peuvent aussi être utilisées pour la détermination de la CMC : conductivité, solubilisation de colorants, mesure de volumes molaires partiels, ...

La connaissance de la CMC est très importante, ainsi que les facteurs l'influençant, pour réaliser des émulsions. Dans le cas de détergence, il est important de maximiser la quantité de molécules d'amphiphiles à l'interface solution/solide afin d'abaisser la tension interfaciale et de faciliter le décrochage des graisses, or ce transfert est contrarié par la fuite des molécules vers les micelles.

I.5.3. Les paramètres influençant la CMC

D'après la définition précédente de la CMC, les émulsions sont donc formées une fois la concentration de tensioactif suffisante. La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la température, la nature et la concentration des électrolytes employés et des composés organiques présents en solution.

I.5.3.1. Température de Krafft

La dissolution d'un cristal de tensioactif pur débute par une dissolution sous forme de monomère ; pour des concentrations supérieures à la CMC, ces monomères libres se regroupent progressivement pour former des micelles. Pour déterminer la concentration maximale de monomère en solution, le potentiel chimique du composé en solution doit être égal à celui du composé pur. L'équilibre s'écrit alors [102] :

$$\mu_{\text{monomère}} - \mu_{\text{pur}} = 0 = \Delta H_{\text{monomère}} - T\Delta S_{\text{monomère}} + RT \ln X_{\text{monomère}} \quad \text{Équation I-19}$$

Où $X_{\text{monomère}}$ est la fraction molaire du monomère (soluté) dans la solution. La concentration maximale de monomère dans la solution s'écrit alors [102] :

$$X_{\text{monomère}}^{\text{max}} = \exp\left\{-\frac{\Delta H_{\text{monomère}} - T\Delta S_{\text{monomère}}}{RT}\right\} \quad \text{Équation I-20}$$

Cette expression montre que plus l'enthalpie de formation du monomère sera élevée en valeur absolue (forte cohésion du cristal), plus la quantité de monomère en solution sera faible. Par contre, plus la température augmente, plus la concentration de monomère croît jusqu'à

atteindre et dépasser la CMC, où les monomères se réorganisent en micelles. La température pour laquelle le changement de comportement est observé s'appelle la température de Krafft. De nombreux auteurs ont utilisé les termes de « Température de Krafft », « Point de Krafft » ou « Gamme de Température de Micellisation ». Un historique et une justification de ces divers termes est détaillée par Moroi [107]. Retenons essentiellement que la température de Krafft correspond à une transition d'un cristal vers une solution micellaire car la valeur de la CMC pour cette température est la plus faible. Dans le cas des tensioactifs neutres, le terme de température de Krafft n'est pas approprié, il existe un point de trouble où les micelles ont tendance à se désagréger.

1.5.3.2. Effets des contre-ions ajoutés

Les cristaux de tensioactifs sont des sels, souvent de sodium. Une fois placés en solution, les sels restent au contact du monomère, ou entourent la micelle. Un bilan énergétique global de la formation des micelles fait apparaître plusieurs termes dont un concernant les contre-ions condensés. Les contre-ions condensés sur les micelles perdent leur entropie de dilution mais d'un autre côté gagnent de l'énergie électrostatique. Un équilibre énergétique est toujours établi entre la quantité de contre-ions condensés sur les micelles et ceux restant libres en solution. L'enthalpie libre de la formation des micelles peut s'exprimer selon l'équation I-21.

$$\Delta G_{CMC} = -A + B + \Delta G^* - kTN \times \ln x_{CMC} - kTN\xi \times \ln(x_{CMC} + x_s) \quad \text{Équation I-21}$$

Où N représente le nombre de molécules d'amphiphile constituant une micelle, x_{CMC} est la fraction molaire de tensioactif mise en solution, le terme $(x_{CMC} + x_s)$ représente la fraction molaire totale de contre-ion issue du tensioactif et de la quantité de sel ajoutée, ξ le taux de condensation des contre-ions à la surface des micelles et k la constante de Boltzmann. Cette enthalpie libre est aussi composée de deux termes d'énergie électrostatique (A et B), B étant

dépendant de ξ et s'écrivant : $B = \frac{(1-\xi)^2 N^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r R} = \frac{(1-\xi)^2 kTN l_B}{R}$. Dans cette expression, les

termes l_B et R sont des données caractéristiques de micelles : longueur de Bjerrum et le rayon de la micelle. Le ΔG^* est un terme défavorable à la formation des micelles (contact, compression...) et enfin les deux derniers termes sont les entropies de dilution du tensioactif libre et des contre-ions condensés.

Dans le cas d'un excès de sel, x_s est très grand devant x_{CMC} , le dernier terme de l'Eq. I-21 devient alors négligeable. En se plaçant à la CMC (enthalpie libre nulle) et en détaillant la partie électrostatique B, l'expression de $\ln x_{CMC}$ s'écrit selon l'Eq. I-22.

$$\ln x_{CMC} = \frac{\Delta G^* - A}{kTN} + \frac{(1 - \xi)^2 N l_B}{R} \quad \text{Équation I-22}$$

Il vient alors que si la concentration de sel (x_s) est importante, le taux de condensation ξ va augmenter et le terme global de $(1 - \xi)^2$ va diminuer. Le logarithme népérien de la fraction molaire de composé en solution pour atteindre la CMC est donc moindre, la CMC diminue lorsque la quantité de sel augmente [102].

I.5.4. La formation des micelles

Le rayon de la micelle cité dans l'Eq. I-22 correspond à une micelle sphérique, la taille est directement liée à la longueur maximale de la chaîne étirée. Lorsque la quantité de sel est vraiment très importante, les micelles sphériques peuvent se réorganiser afin de donner des géométries cylindriques (Figure I-7), dans ce cas, le rayon subit les mêmes limitations que pour les micelles sphériques. Ce changement de structure diminue l'aire interfaciale par molécule. La forme des micelles est essentiellement due aux variations de courbure spontanée à l'interface hydrocarbure / eau. Dans certains cas de mélanges d'amphiphiles de tailles de tête polaire différentes, il est possible de rencontrer des structures en bicouches.

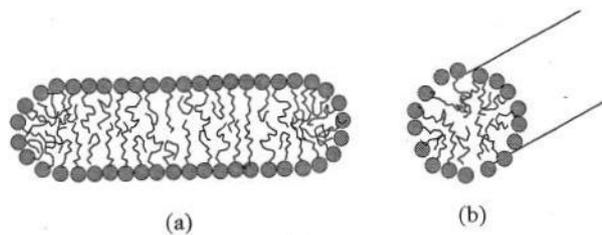


Figure I-7. Micelle cylindrique, (a) : coupe longitudinale et (b) : coupe transversale [102].

La formation des émulsions et des microémulsions n'est pas instantanée lorsqu'on mélange de l'huile, de l'eau et un tensioactif, une quantité d'énergie minimale est nécessaire afin de cisailer le milieu et de créer les gouttes. Une simple agitation mécanique peut être suffisante. De manière surprenante, la taille des gouttes n'est pas dépendante de l'énergie apportée au système. Lors d'une émulsification forte, les fines gouttes produites doivent se recouvrir entièrement de tensioactif, si la quantité d'amphiphile dans le milieu est insuffisante, les gouttes vont coalescer. La taille finale des gouttes serait limitée par la quantité d'amphiphile d'une part et par la longueur de la chaîne hydrocarbonée d'autre part. L'émulsion est par

définition un état métastable, elles vont donc toujours évoluer naturellement vers une réduction de l'aire de contact par coalescence des gouttes et parfois par gravité. La cinétique de cette évolution peut être plus ou moins rapide [102].

I.5.5. Conclusions sur les tensioactifs et les émulsions

Cette partie a permis de mettre en évidence les propriétés de tensioactifs et des émulsions. On va s'intéresser à la dégradation, en électrolyses galvanostatiques, du tensioactif seul en solution, puis au comportement d'émulsions H/E dans les mêmes conditions. La présence des micelles peut jouer un rôle important dans les propriétés de transport du tensioactif et des micelles mais aussi sur les tensions interfaciales entre la solution et la surface de l'électrode [108]. On rappelle les constituants qui seront étudiés :

- Tensioactif anionique : le dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS)
- Alcool gras : alcool lauryle
- Acides gras : acide laurique et acide oléique

En électrolysant ces émulsions, l'objectif est de proposer un procédé pour le traitement de ces solutions hétérogènes complexes, soit en réalisant la démixtion, soit en oxydant la phase organique.

I.6. Références

1. *Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.* 1998.
2. G. Miquel, *Annexes au rapport parlementaire.* 2003, Sénat: Paris. p. 1-293.
3. G. Miquel, *Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France.* 2003, Sénat: Paris. p. 1-195.
4. A. Savall, *Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents*, *Chimia*, 1995. **49**: p. 23-27.
5. B. Borkowski, *The catalytic oxidation of phenols and other impurities in evaporated effluents*, *Wat. Res.*, 1967. **1**(5): p. 367-385.
6. A. Fortuny, C. Ferrer, C. Bengoa, J. Font, et A. Fabregat, *Catalytic removal of phenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant*, *Catal. Today*, 1995. **24**: p. 79-83.
7. P. Gallezot, N. Laurain et P. Isnard, *Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts*, *Appl. Cata. B*, 1996. **9**: p. L11-L17.

8. W.H. Hatcher et G.W. Holden, Hydrogen Peroxide as an Oxidising-Agent in Acid Solution. II, Proceedings and Transactions of The Royal Society of Canada, 1924. **18(3)**: p. 231-246.
9. J.L. Sotelo, J.M. Encinar, F.J. Beltran et F.J. Benitez, Degradacion de acido maleico en disolucion acuosa mediante mezclas ozono-oxigeno, Anales Quimica, 1989. **85(2)**: p. 286-291.
10. S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, et M. Rodríguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, Wat. Res., 2002. **36**: p. 1034-1042.
11. G. Ciardelli et N. Ranieri, The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, Wat. Res., 2001. **35(2)**: p. 567-572.
12. M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, et F. Lapicque, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model, Chem. Eng. Sci., 2006. **61**: p. 3602-3609.
13. E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, et J. Casado, Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, Appl. Cata. B, 1998. **16**: p. 31-42.
14. E. Chamarro, A. Marco et S. Esplugas, Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, Wat. Res., 2001. **35(4)**: p. 1047-1051.
15. E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, et C. Comninellis, Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, Electrochim. Acta, 2004. **49**: p. 4487-4496.
16. D. Wabner et C. Grambrow, Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes, J. Electroanal. Chem., 1985. **195**: p. 95-108.
17. B. Fleszar et J. Ploszynska, An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism, Electrochim. Acta, 1985. **30(1)**: p. 31-42.
18. S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer et W. Suter, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications, J. Appl. Electrochem., 1991. **21**: p. 99-104.
19. C. Comninellis et C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, J. Appl. Electrochem., 1993. **23**: p. 108-112.
20. J.J. Carey, C.S. Christ et S.N. Lowery. 1995, Brevet US 5399247.
21. S. Seignez, C. Pulgarin, P. Péringier, C. Comninellis, et E. Plattner, Dégradation des polluants organiques industriels, Swiss Chem., 1992. **14**: p. 25.
22. J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*. 4th ed. 1992, New York: McGraw-Hill.
23. J.E. Vitt et D.C. Johnson, The importance of Anodic Discharge of H₂O in Anodic Oxygen-Transfer Reactions, J. Electrochem. Soc., 1992. **139(3)**: p. 774-778.
24. P.A. Michaud, Comportement anodique du diamant synthétique dopé au bore, Thèse Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne, 2002.

25. B. Marselli, J. García-Gómez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, et C. Comninellis, Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2003. **150**(3): p. D79-D83.
26. M. Komatsu, T.N. Rao et A. Fujishima, Detection of Hydroxyl Radicals Formed on an Anodically Polarized Diamond Electrode Surface in Aqueous Media, *Chemistry Letters*, 2003. **32**(4): p. 396-397.
27. G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman et A.B. Ross, Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\text{OH}^\circ/\text{O}^\circ$) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988. **17**(2): p. 513-531.
28. P. Delahay, M. Pourbaix et P. Van Rysselberghe, *Comportement électrochimique de l'oxygène, de l'eau oxygénée et des radicaux OH et HO₂*. 1951, 2ème Réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique: Milan. p. 42.
29. W.H. Koppenol et J.F. Liebman, The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO_2^+), *J. Phys. Chem.*, 1984. **88**(1): p. 99-101.
30. H.A. Schwarz et R.W. Dodson, Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium (II) and the oxidation potential of hydroxyl (aq), *J. Phys. Chem.*, 1984. **88**(16): p. 3643-3647.
31. U.K. Klänning, K. Sehested et J. Holcman, Standard Gibbs energy of formation of the hydroxyl radical in aqueous solution. Rate constants for the reaction $\text{ClO}_2^- + \text{O}_3 = \text{O}_3^- + \text{ClO}_2$, *J. Phys. Chem.*, 1985. **89**: p. 760-763.
32. R.V. Bensasson, E.J. Land et T.G. Truscott, *Excited states and free radicals in biology and medicine*, ed. O.S. Publications. 1993: Oxford University Press.
33. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Nace International Cebelcor., ed. 2nd. 1974, Houston: Nace International Cebelcor.
34. S. Trasatti, Electrocatalysis by oxides - Attempt at a unifying approach, *J. Electroanal. Chem.*, 1980. **111**: p. 125-131.
35. I.H. Yeo, S. Kim, R. Jacobson et D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen Transfer Reactions: Comparison of Structural Data with Electrocatalytic Phenomena for Bismuth-Doped Lead Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1989. **136**(5): p. 1395-1401.
36. C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochim. Acta*, 1994. **39**(11/12): p. 1857-1862.
37. A. Wieckowski, The classification of adsorption processes of organic compounds on platinum electrode. The role of water molecules chemisorbed on platinum, *Electrochim. Acta*, 1981. **26**(8): p. 1121-1124.
38. E. Brillas, M.A. Baños et J.A. Garrido, Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochim. Acta*, 2003. **48**(1697-1705).
39. E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, et J.A. Garrido, Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere*, 2005. **58**: p. 399-406.

40. C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A.V. Vargas-Zavala, et R. Abdelhedi, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Appl. Catal. B*, 2006. **67**: p. 93-104.
41. X.-Y. Li, Y.-J. Cui, Y.J. Feng, Z.-M. Xie, et J.-D. Gu, Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Wat. Res.*, 2005. **39**: p. 1972-1981.
42. N. Belhadj Tahar et A. Savall, Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO₂ Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**(10): p. 3427-3434.
43. J. Iniesta, E. Expositó, J. González-García, V. Montiel, et A. Aldaz, Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater Containing Phenols, *J. Electrochem. Soc.*, 2002. **149**(5): p. D57-D62.
44. Y.J. Feng et X.Y. Li, Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution, *Wat. Res.*, 2003. **37**: p. 2399-2407.
45. Y.V. Pleskov, A.Y. Sakharova, M.D. Krotova, L.L. Bouilov, et P.V. Spitsyn, Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond, *J. Electroanal. Chem.*, 1987. **228**: p. 19.
46. R. Kötz, S. Stucki et B. Carcer, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 1991. **21**: p. 14-20.
47. D. Gandini, P.A. Michaud, I. Duo, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret, et C. Comminellis, Electrochemical Behavior of Synthetic Boron-Doped Diamond Thin Film Anodes, *New diamond and Frontier Carbon Technology*, 1999. **9**(5): p. 303-316.
48. M. Gattrell et D.W. Kirk, A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 1993. **140**(6): p. 1534-1540.
49. J.A. Harrison et J.M. Mayne, The oxidation of aromatic organic compounds at a lead dioxide electrode, *Electrochim. Acta*, 1983. **28**(9): p. 1223-1228.
50. D.S. Austin, J.A. Polta, T.Z. Polta, A.P.C. Tang, T.D. Cabelka, et D.C. Johnson, Electrocatalysis at platinum electrodes for anodic electroanalysis, *J. Electroanal. Chem.*, 1984. **168**: p. 227-248.
51. D. Devilliers, M.T. Dinh Thi, E. Mahé, V. Dauriac, et N. Lequeux, Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide, *J. Electroanal. Chem.*, 2004. **573**: p. 227-239.
52. S. Abaci, U. Tamer, K. Pekmez et A. Yildiz, Performances of different crystal structures of PbO₂ on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution, *Appl. Surf. Sc.*, 2005. **240**: p. 112-119.
53. N. Belhadj Tahar, Mise au point de matériaux d'anodes pour la dépollution d'effluents organiques; dégradation du phénol en solution aqueuse sur une anode en dioxyde de plomb, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse, 1996.
54. F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, et A. De Battisti, Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. I. Role of the Electrode Material, *J. Electrochem. Soc.*, 1999. **146**(6): p. 2175-2179.

55. M. Ueda, A. Watanabe, T. Kameyama, Y. Matsumoto, M. Sekimoto, et T. Shimamune, Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode, *J. Appl. Electrochem.*, 1995. **25**: p. 817-822.
56. I. Duo, C. Lévy-Clément, A. Fujishima et C. Comninellis, Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 2004. **34**: p. 935-943.
57. N. Katsuki, E. Takahashi, M. Toyoda, T. Kurosu, M. Iida, S. Wakita, Y. Nishiki, et T. Shimamune, Water Electrolysis Using Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**(7): p. 2358-2362.
58. G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 2004. **38**: p. 11-41.
59. M. Panizza et G. Cerisola, Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochim. Acta*, 2005. **51**: p. 191-199.
60. P.A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, et C. Comninellis, Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2003. **33**: p. 151-154.
61. S. Ferro, A. De Battisti, I. Duo, C. Comninellis, W. Haenni, et A. Perret, Chlorine Evolution at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2000. **147**(7): p. 2614-2619.
62. K. Serrano, P.A. Michaud, C. Comninellis et A. Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochim. Acta*, 2002. **48**: p. 431-436.
63. P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato et M.A. Rodrigo, Electrochemical synthesis of peroxodiphosphates using boron-doped diamond electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2005. **152**(11): p. D191-196.
64. M.S. Saha, T. Furuta et Y. Nishiki, Conversion of carbon dioxide to peroxycarbonate at boron-doped diamond electrode, *Electrochem Commun*, 2004. **6**: p. 201-204.
65. F. Bouamrane, A. Tadjeddine, J.E. Butler, R. Tenne, et C. Lévy-Clément, Electrochemical study of diamond thin films in neutral and basic solutions of nitrate, *J. Electroanal. Chem.*, 1996. **405**: p. 95-99.
66. A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X.-M. Tang, D. Gandini, C. Comninellis, B. Correa, et G. Foti, Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes, *Diamond Related Mater.*, 1999. **8**(820-823).
67. J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, et C. Comninellis, Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta*, 2001. **46**: p. 3573-3578.
68. P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, et C. Sáez, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes, *Wat. Res.*, 2005. **39**: p. 2687-2703.
69. D. Sopchak, B. Miller, Y. Avyigal et R. Kalish, Rotating ring-disk electrode studies of the oxidation of p-methoxyphenol and hydroquinone at boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2002. **538-539**: p. 39-45.

70. P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato et M.A. Rodrigo, Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes, *Electrochim. Acta*, 2004. **49**: p. 4641-4650.
71. M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola et C. Comninellis, Anodic oxidation of 2-naphtol at boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2001. **507**: p. 206-214.
72. M. Mitadera, N. Sparatu et A. Fujishima, Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2004. **34**: p. 249-254.
73. A.M. Polcaro, M. Mascia, S. Palmas et A. Vacca, Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode, *Electrochim. Acta*, 2004. **49**: p. 649-656.
74. O. Chailapakul, E. Popa, H. Tai, B.V. Sarada, D.A. Tryk, et A. Fujishima, The electrooxidation of organic acids at boron-doped diamond electrodes, *Electrochem Commun*, 2000. **21**: p. 422-426.
75. D. Gandini, E. Mahé, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, et C. Comninellis, Oxydation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 2000. **30**(12): p. 1345-1350.
76. P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato et M.A. Rodrigo, Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. **42**: p. 956-962.
77. C.A. Martínez-Huitl, S. Ferro et A. De Battisti, Electrochemical incineration of oxalic acid. Role of electrode material, *Electrochim. Acta*, 2004. **49**: p. 4027-4034.
78. J.F. Zhi, H.B. Wang, T. Nakashima, T.N. Rao, et A. Fujishima, Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrodes. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway, *J. Phys. Chem. B*, 2003. **107**: p. 13389-13395.
79. G. Arslan, B. Yazici et M. Erbil, The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol, *J. Hazard. Mater.*, 2005. **B124**: p. 37-43.
80. U. Schumann et P. Gründler, Electrochemical degradation of organic substances at PbO₂ anodes: monitoring by continuous CO₂ measurements, *Wat. Res.*, 1998. **32**(9): p. 2835-2842.
81. P. Cañizares, J.A. Domínguez, M.A. Rodrigo, J. Villaseñor, et J. Rodríguez, Effect of the Current Intensity in the Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes at an Activated Carbon and Steel Anode, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999. **38**: p. 3779-3785.
82. A.D. Modestov, Y.E. Estefeeva, Y.V. Pleskov, V.M. Mazin, V.P. Varnin, et I.G. Teremetskaya, Synthetic semiconductor diamond electrodes: kinetics of some redox reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 1997. **431**: p. 211-218.
83. A.M. Polcaro, M. Mascia, S. Palmas et A. Vacca, Electrochemical oxidation of phenolic and other organic compounds at boron doped diamond electrodes for wastewater treatment: effect of mass transfer, *Ann. Chim.*, 2003. **93**: p. 967-976.
84. C. Pulgarin, N. Adler, P. Péringier et C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Wat. Res.*, 1994. **28**: p. 887-893.
85. J.L. Boudenne, O. Cerclier, J. Galéa et E. Van der Vlist, Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode, *Appl. Cata. A*, 1996. **143**: p. 185-202.

86. D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr, P. Isnard, et D. Blanchard, Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media, *Catal. Today*, 1996. **29**: p. 317-322.
87. D.C. Johnson, J. Feng et L.L. Houk, Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media, *Electrochim. Acta*, 2000. **46**: p. 323-330.
88. H.-J. Schäfer, Recent contributions of Kolbe electrolysis to organic synthesis, *Top. Curr. Chem.*, 1990. **152**: p. 93.
89. C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro et A. De Battisti, Electrochemical incineration of oxalic acid: Reactivity and engineering parameters, *J. Appl. Electrochem.*, 2005. **35**: p. 1087-1093.
90. R. Baur, *Oil-in-water emulsion for cold rolling*, dans *Canadian Patents Database*. 1980, Brevet CA 1080209.
91. Y. Okamoto, M. Akao, A. Manba et T. Ichimoto, *Cold rolling oil composition for aluminium and aluminium containing alloys*, dans *Canadian Patents Database*. 1991, Brevet CA 1281708.
92. S. Yamamoto, H. Tomoda et S. Watanabe, *Water-soluble lubricating oil composition for processing of aluminum or aluminum alloy strips*. 2002, Brevet JP 2001-119170.
93. M. Sumitomo, F. Kurokawa, J. Ikeda, Y. Kita, et N. Kanemoto, *Lubricating oil composition for hot rolling of aluminum and aluminum alloy strips and its application*. 2005, Brevet JP 2005146094.
94. N. Imazumi et S. Shido, *Cold rolling oil compositions for steel*. 1998, JP 96-274346.
95. M. Sakakibara, H. Kamiyashiki, H. Yamamoto et A. Matsushita, *Water-soluble cold-rolling oil for stainless steel sheets and cold rolling method using same*. 2000, JP 98-191275.
96. H. Tadenuma, T. Kato, R. Kaneda, F. Ando, et M. Yoshino, *Rolling oils*. 1976, 74-497042.
97. Y. Yokota, *Degreasing agents for rolled metals*. 1986, JP 85-61574.
98. Y. Yokota et K. Araki, *Surface treatment agents for aluminum foil*. 1987, JP 62004890.
99. J. Kresse et A. Friesendorf, *Alkaline degreasing concentrates*. 1988, DE 87-3708330.
100. J.H. Cho et S.W. Lee, *Degreasing solution for removal of ester oil lubricant residue on rolled steel strip*. 1999, KR 95-56712.
101. ASPA, Brochure du Syndicat national des fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires industriels, 1990.
102. B. Cabanne et S. Hénon, *Liquides Solutions Dispersions Emulsions et Gels*. 2003, Saint-Etienne: Belin.
103. L. Marcou, *Alkylbenzènesulfonates*, dans *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés. J 6 125*.
104. X. Li, G. Zhang, J. Dong, X. Zhou, X. Yan, et M. Luo, Estimation of critical micelle concentration of anionic surfactants with QSPR approach, *J. Mol. Struct. Teochem*, 2004. **710**: p. 119-126.
105. W.C. Griffin, Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants, *Soc. Cosmet. Chem.*, 1954. **5**: p. 249-256.

106. C. Larpent, *Tensioactifs*, dans *Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques*. K 342.
107. Y. Moroi, Surfactant Aggregation. Relationship between solubility and micellization of surfactants: The temperature range of micellization, *Prog. Colloid & Polymer Sci.*, 1988. **77**: p. 55-61.
108. J.F. Rusling, *Electrochemistry in micelles, microemulsions and related microheterogeneous fluids*, dans *Electroanalytical chemistry Vol.18*, A.J. Bard, Editor. 1994, Marcel Dekker Inc.: New York.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Table des matières

II.1. Les matériaux d'anode	57
II.1.1. L'électrode de diamant dopé au bore	57
II.1.1.1. <i>Technique de dépôt du film de diamant synthétique</i>	57
II.1.1.2. <i>Choix du substrat</i>	58
II.1.1.3. <i>Prétraitement du diamant synthétique</i>	59
II.1.2. L'électrode de dioxyde de plomb	59
II.1.3. L'électrode de platine	60
II.2. Dispositifs des différentes cellules électrochimiques	61
II.2.1. Etude analytique : Montage à trois électrodes	61
II.2.1.1. <i>Électrode de travail en DDB</i>	62
II.2.1.2. <i>Électrode de travail en PbO_2</i>	62
II.2.1.3. <i>Électrode de travail en Pt</i>	62
II.2.1.4. <i>Prétraitement</i>	63
II.2.2. Cellule d'électrolyse de taille analytique (DDB)	63
II.2.3. Cellule d'électrolyse avec circulation (DDB et PbO_2)	64
II.2.3.1. <i>Réacteur électrochimique</i>	64
II.2.3.2. <i>Appareillage</i>	65
II.2.3.3. <i>Hydrodynamique</i>	66
II.3. Les méthodes d'analyses	67
II.3.1. Le Carbone Organique Total (COT)	67
II.3.1.1. <i>Principe de l'appareillage</i>	68
II.3.1.2. <i>Précision de la mesure</i>	69
II.3.2. La Demande Chimique en Oxygène (DCO)	69
II.3.2.1. <i>Principe de la mesure</i>	70
II.3.2.2. <i>Précision de la mesure</i>	70
II.3.3. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)	71
II.3.3.1. <i>Solutions contenant des aromatiques</i>	71
II.3.3.2. <i>Solutions contenant des acides carboxyliques</i>	72
II.3.3.3. <i>Précision de la mesure</i>	73
II.4. Les mesures de tension de surface	73
II.5. Bilan macroscopique du réacteur électrochimique à recirculation	75
II.5.1. Equations de variation de la concentration	76
II.5.1.1. <i>Représentation du système et hypothèses</i>	76
II.5.1.2. <i>Bilan sur le réacteur électrochimique</i>	77
II.5.1.3. <i>Bilan sur le réservoir</i>	77
II.5.1.4. <i>Les régimes cinétiques électrochimiques : cas des réactions pour lesquelles le nombre d'électrons échangés est bien défini</i>	78
II.5.1.5. <i>Les régimes cinétiques électrochimiques : cas des réactions de dégradation de composés organiques</i>	79

II.5.2. Equations exprimées en fonction de la DCO	80
II.5.2.1. Contrôle par le transfert de charge	80
II.5.2.2. Contrôle par la diffusion	81
II.5.2.3. Succession des deux régimes cinétiques au cours des électrolyses	82
II.5.3. Remarques	83
II.6. Références	83

II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux employés pour les études électrochimiques et les électrolyses, ainsi que les méthodes d'analyses et de caractérisation. Concernant la cellule d'électrolyse à recirculation, la plus largement employée au cours de ce travail, les équations de bilan macroscopique sont développées dans cette partie pour être ensuite utilisées dans l'ensemble des travaux d'électrolyses.

II.1. Les matériaux d'anode

Sont présentés dans cette partie les matériaux d'électrodes utilisés comme anode : le diamant dopé au bore, le dioxyde de plomb et le platine.

II.1.1. L'électrode de diamant dopé au bore

II.1.1.1. Technique de dépôt du film de diamant synthétique

Le diamant synthétique dopé au bore est réalisé par dépôt chimique en phase vapeur avec un filament chaud (méthode de HF CVD). Les électrodes de diamant dopé au bore sont fournies par le Centre Suisse d'Electronique et de Microélectronique (CSEM) de Neuchâtel. Le gaz vecteur est composé d'hydrogène, le gaz réactif étant le méthane (0,5 à 1%) et le gaz dopant du triméthylbore à la concentration de 3 ppm [1]. Le mélange gazeux, sous la pression d'une centaine de millibars, rencontre le filament chaud (2440 à 2560°C) dès l'entrée dans la chambre de réaction. Cet apport d'énergie a pour objectif de décomposer le méthane en atomes et radicaux, afin de (1) générer une quantité suffisante d'espèces actives contenant du carbone atomique pour la réalisation du dépôt et (2) produire de l'hydrogène atomique dont l'action est de bloquer le dépôt de carbone non diamanté [2]. Les gaz ainsi activés atteignent le substrat de silicium (1 à 3 mΩ cm, Siltronix), maintenu à la température de 830°C (pour permettre la mobilité des adatoms) et assurent la croissance du film de diamant synthétique. Les cristaux formant le film sont de type colonnaire, la vitesse atteint 0,24 μm h⁻¹ et l'épaisseur du dépôt obtenu est de 1 μm. Avec une concentration de 10²⁰ à 10²¹ atomes de bore cm⁻³, la résistivité de l'électrode de diamant est comprise entre 20 et 40 mΩ cm. Les films de diamant sont polycristallins, la granulosité des grains est aléatoire [1].

II.1.1.2. Choix du substrat

Le diamant dopé au bore utilisé dans cette étude a été élaboré par le CSEM à Neuchâtel. Le substrat est un disque de silicium polycristallin dopé au bore, identique aux wafers utilisés en microélectronique. Le disque, d'épaisseur 0,5 mm, possède un diamètre de 10 cm. Les structures cristallines du silicium et du carbone diamant sont du même type : une maille cubique faces centrées avec 1 atome supplémentaire inséré au centre d'un tétraèdre sur deux comme représenté sur la Figure II-1.

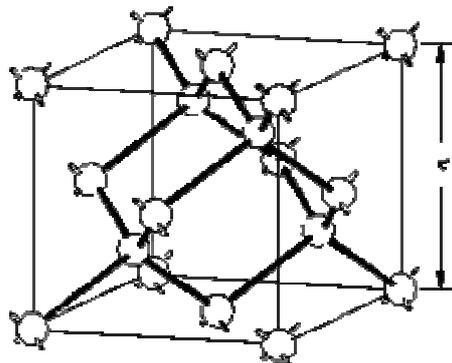


Figure II-1. Réseau cristallin appelé « diamant » correspondant à la structure des éléments carbone et silicium.

Bien que les paramètres de maille soient différents entre les deux éléments : 3,5667 Å pour le carbone et 5,4307 Å pour le silicium, l'uniformité entre les structures cristallines assure une excellente adhérence entre le silicium et le carbone diamant. Pour le carbone diamant, la distance entre les atomes de carbone au sein des tétraèdres est d'environ 2 Å, cette distance étant constante dans toute la structure. Le carbone diamant et le silicium sont de mauvais conducteurs électriques, car leurs atomes sont liés par des liaisons covalentes. L'ajout de faibles quantités d'éléments tels que le bore crée des lacunes électroniques dans le cristal pour le rendre semi-conducteur, ce qui augmente sa conductivité à température ambiante. Le silicium, très utilisé pour la réalisation de composés microélectroniques, est toujours dopé ; le silicium « positif » est dopé lors de sa fabrication avec un atome trivalent comme le bore (rayon de covalence 0,82 Å) ou l'aluminium (rayon de covalence 1,18 Å).

Le silicium étant mécaniquement fragile, des études ont été réalisées sur l'élaboration d'un dépôt synthétique de diamant sur d'autres substrats comme le titane [3], le tungstène [4], le molybdène [5], le graphite [6, 7] ou un substrat diélectrique de cristal simple de diamant [8]. Toutefois, il existe peu d'informations sur les caractéristiques de ces matériaux, en particulier sur leur durée de vie sous polarisation.

II.1.1.3. Prétraitement du diamant synthétique

La synthèse du film étant réalisée avec l'hydrogène comme gaz vecteur, la surface du matériau est terminée par des liaisons hydrogène. Celles-ci confèrent au matériau une grande instabilité dans les domaines anodiques ainsi qu'une faible mouillabilité.

L'électrode de diamant doit donc subir un traitement préalable pour activer sa surface c'est-à-dire oxyder les terminaisons C-H en groupes carbonyles (C-OH). Ce traitement consiste en une polarisation anodique, à une densité de courant de 10 mA cm^{-2} pendant environ 30 minutes dans une solution d'acide sulfurique 1 M. L'électrolyse permet alors de créer une quantité importante de bulles d'oxygène à la surface de l'électrode ; les liaisons C-OH obtenues étant très polaires, la tension interfaciale entre la surface de l'électrode et l'eau est abaissée, et la surface du diamant devient mouillable. Ce traitement permet d'élargir la fenêtre électrochimique.

II.1.2. L'électrode de dioxyde de plomb

L'analyse du diagramme potentiel-pH, Figure II-2, montre que le potentiel de réduction du dioxyde de plomb en plomb a lieu au potentiel de 1,4 V / ESH en milieu acide (pH = 2). Ceci indique que la fenêtre électrochimique sera limitée par la réduction du dioxyde de plomb d'une part et l'oxydation de l'eau d'autre part.

Dans le cas de l'utilisation d'une électrode de dioxyde de plomb pour les voltampérométries (§ II.2.1.2), la couche de PbO_2 est déposée sur une plaque de tantale par polarisation anodique à 100 mA cm^{-2} dans une solution électrolytique de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pendant 30 min. Cette technique a été mise au point au LGC par Belhadj Tahar [9].

Pour les électrolyses réalisées dans la cellule à recirculation (§ II.2.3), l'électrode de dioxyde de plomb est composée d'un substrat en titane sur lequel a été fixé un dépôt de dioxyde de plomb d'une épaisseur de 1 mm. Cette électrode a été fournie par la société De Nora (Italie) qui la commercialise sous le nom de Permelec®. La méthode de fabrication a été détaillée par Ueda *et al.* [10]. Le substrat de titane est d'abord recouvert d'une couche électroconductrice d'oxydes de titane et de tantale (par décomposition thermique) puis d'une couche de $\alpha\text{-PbO}_2$ (électrodéposition à partir d'une solution alcaline de plomb). La couche finale contient du $\beta\text{-PbO}_2$ et des particules de Ta_2O_5 (codéposition électrolytique dans une solution acide de plomb contenant les particules de Ta_2O_5). La résistance électrochimique dépend de la première couche, celle-ci doit avoir une forte surtension au dégagement d'oxygène car elle protège le substrat en titane de la corrosion.

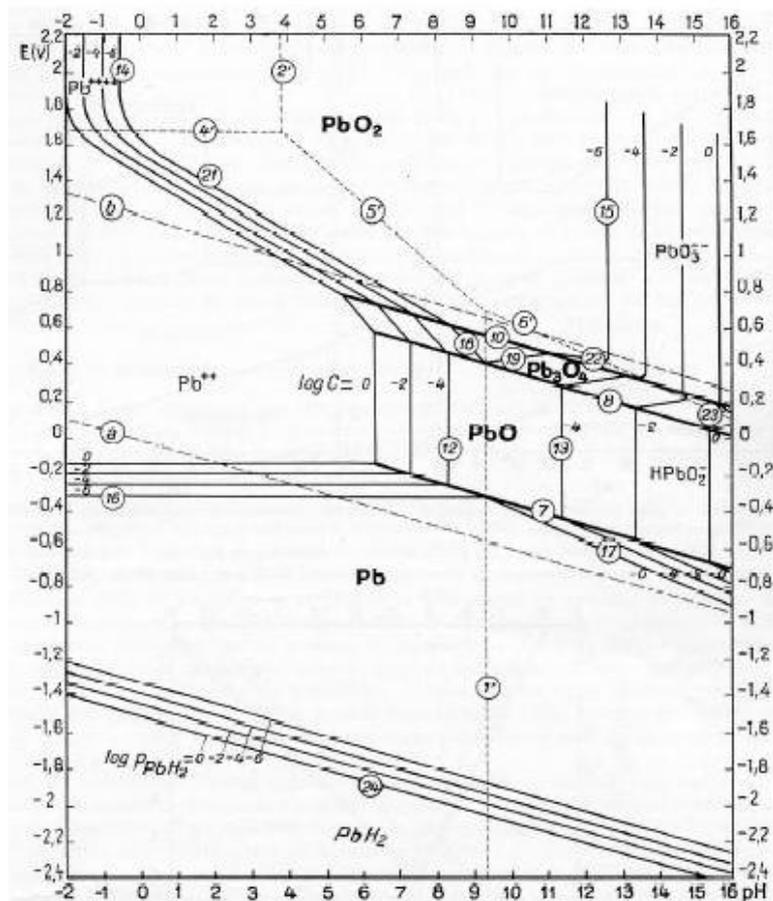


Figure II-2. Diagramme potentiel-pH du Plomb à 25°C [11].

II.1.3. L'électrode de platine

Le platine, matériau utilisé traditionnellement en électrochimie, est un métal noble, très bon conducteur d'électricité et stable dans la plupart des électrolytes. Le diagramme d'équilibre potentiel-pH est donné Figure II-3, celui-ci permet de connaître les domaines de stabilité du platine à ses différents degrés d'oxydation en fonction du pH de la solution. Dans le domaine de stabilité de l'eau (représenté en pointillés), diverses formes du platine apparaissent en fonction du potentiel de travail, notamment des formes oxydées. Son activité catalytique est justement liée à la présence de ces oxydes de surface [12], lesquels sont impliqués dans de nombreux processus d'oxydo-réduction des composés organiques.

Cette connaissance du comportement électrochimique de l'électrode de platine est très importante, suivant le potentiel d'arrêt des balayages, le matériau de surface est différent et donc les propriétés électrocatalytiques aussi [13]. Par exemple, pour tester la capacité d'adsorption d'un composé organique sur une électrode dont la surface est constituée de platine métallique [13], il est nécessaire de stopper le traitement préalable à un potentiel situé autour de 0,5 V / ESH.

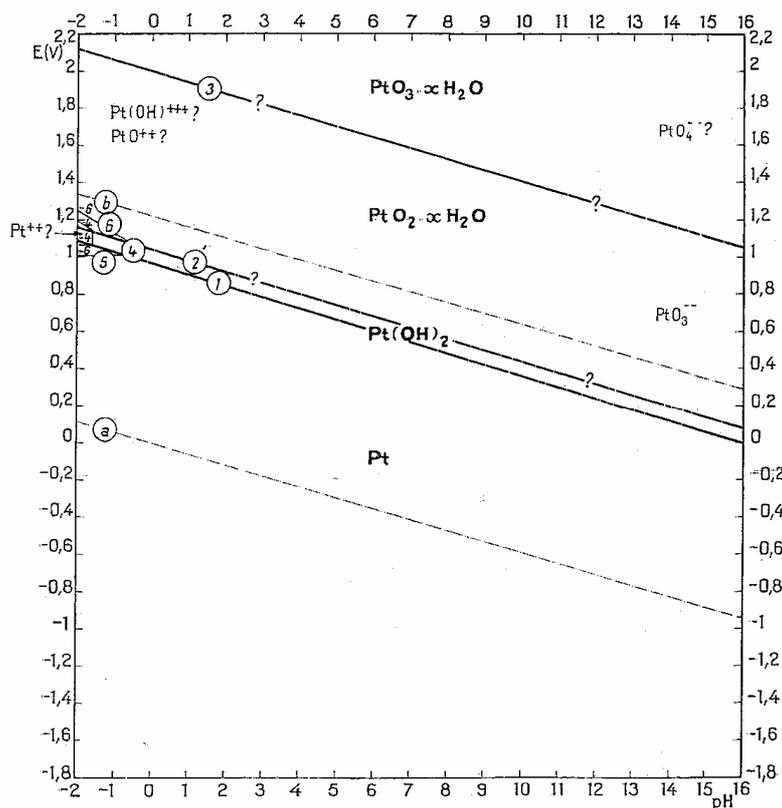


Figure II-3. Diagramme potentiel-pH à 25°C du Platine [11].

II.2. Dispositifs des différentes cellules électrochimiques

Trois types de cellules sont utilisés au cours de ce travail, deux pour les études à caractère analytique, et une de plus grande taille pour les électrolyses galvanostatiques avec circulation. Les dispositifs expérimentaux de chacune de ces cellules sont détaillés.

II.2.1. Etude analytique : Montage à trois électrodes

Le montage à trois électrodes est constitué d'une électrode de travail de petite surface ($< 0,5 \text{ cm}^2$), d'une contre électrode et d'une électrode de référence. Ces électrodes, immergées dans 30 mL de solution électrolytique, sont reliées à un potentiostat Autolab modèle 30 commandé par un ordinateur (Logiciel GPES) permettant une acquisition informatique des données. Les électrodes de travail sont détaillées aux § II.2.1.1 à II.2.1.3, la contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence est fonction de l'électrolyte support utilisé :

- Electrode au calomel saturée ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$) de potentiel standard 0,244 V / ESH, dans le cas de solutions dont l'électrolyte est l'acide sulfurique.
- Electrode au sulfate mercurieux saturée ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{SO}_4^{2-}$) de potentiel standard 0,650 V / ESH, dans le cas de solutions dont l'électrolyte est l'acide perchlorique.

II.2.1.1. Electrode de travail en DDB

L'électrode de travail en diamant dopé au bore est fixée à l'amenée de courant avec de la pâte conductrice d'argent. Le joint torique et l'embout permettent d'avoir une surface géométrique fixe et de rendre l'ensemble étanche. L'embout est en Teflon® pour protéger le système des milieux corrosifs. La surface active de l'électrode correspond à $0,196 \text{ cm}^2$. Le montage ainsi obtenu est schématisé en Figure II-4.

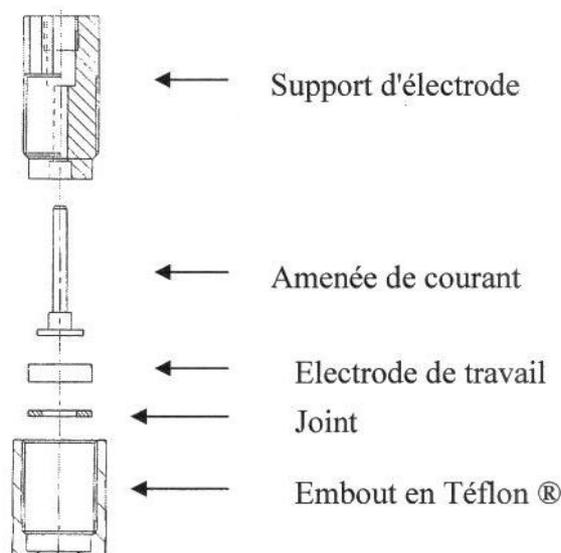


Figure II-4. Schéma de l'électrode tournante de diamant dopé au bore.

II.2.1.2. Electrode de travail en PbO_2

Dans le cas de l'utilisation d'une électrode de dioxyde de plomb pour les voltamétries cycliques, le dépôt est réalisé par polarisation anodique sur un substrat de tantale [9]. La partie immergée du dépôt correspond à une surface de $0,40 \text{ cm}^2$.

II.2.1.3. Electrode de travail en Pt

Un disque de platine, inséré dans un embout en Teflon®, de surface égale à $0,0314 \text{ cm}^2$ est utilisé après polissage mécanique sur du papier abrasif (262X imperial lapping film sheets). Comme pour le DDB, cet embout est fixé à un support d'électrode tournante.

II.2.1.4. Prétraitement

Pour tous les matériaux, la surface de l'électrode doit être parfaitement propre. Le protocole de nettoyage sera toujours le même. Un maintien galvanostatique, pour un courant de 100 mA cm^{-2} , est réalisé dans de l'acide sulfurique 0,1 ou 1 M pendant 600 s, afin d'éliminer des résidus adsorbés souvent dans le cas de polymérisation de composés. Puis une série de 10 cycles est réalisée à la vitesse de 50 mV s^{-1} , toujours dans la solution d'acide sulfurique, dans la fenêtre de potentiel spécifique à chaque matériau (Tableau II-1).

<i>Matériau d'électrode</i>	<i>Zone de balayage (en V / ECS)</i>
Pt	Du potentiel d'abandon (environ 0,5 V) à 1,5 V puis -0,35 V et retour à 0,5 V
PbO ₂	Du potentiel d'abandon (environ 1,5 V) à 2,2 V puis 1,6 V
DDB	Du potentiel d'abandon (environ 0,5 V) à 2,5 V puis -1 V et retour au potentiel d'abandon

Tableau II-1 : Récapitulatif des zones de balayage en potentiel pour le prétraitement des électrodes.

II.2.2. Cellule d'électrolyse de taille analytique (DDB)

Cette cellule comporte aussi un montage à trois électrodes, avec un rapport surface de l'électrode sur volume de la solution tel que des électrolyses préparatives sont réalisables en un temps très court. La Figure II-5 présente une vue en coupe et une vue de dessus de cette cellule. L'anode de diamant rectangulaire de $2,5 \text{ cm}^2$ de surface active est disposée sur un support en cuivre au fond de la cellule en Teflon®. La hauteur de la cellule ainsi que les volumes occupés par l'électrode de référence (ECS glissée dans un capillaire) et la contre électrode (Acier Inox) limitent le volume de solution à 3,3 mL. La convection est assurée par la contre électrode tournante. Dans cette configuration, le rapport surface sur volume est environ égal à $0,75 \text{ cm}^{-1}$. Ce système permet de réaliser des électrolyses préparatives, permettant une estimation de la performance de l'électrode de diamant avant passage dans la cellule d'électrolyse de grande dimension.

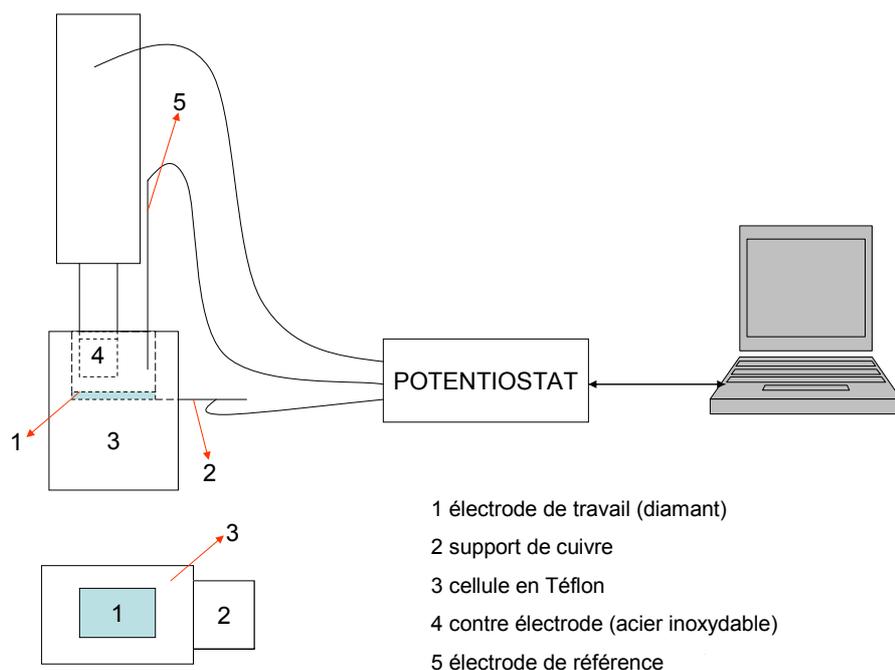


Figure II-5. Montage de la cellule d'électrolyses préparatives.

II.2.3. Cellule d'électrolyse avec circulation (DDB et PbO₂)

II.2.3.1. Réacteur électrochimique

Cette cellule peut accueillir les électrodes de diamant dopé au bore actuellement disponibles ; il s'agit de disques de 10 cm de diamètre. Un schéma de la cellule électrochimique est présenté en Figure II-6. Dans cette configuration, l'anode (DDB) et la cathode (Zr) sont des disques d'épaisseur 0,5 mm déposés sur des amenées de courant en cuivre d'épaisseur 1,2 cm. Le contact électrique entre les plaquettes et le support en cuivre est assuré avec de la colle d'argent Epotek E4110 part A. La pâte d'argent, utilisée sans ajout de fixateur, n'est pas adhésive. Une vis en cuivre permet d'établir le contact électrique entre l'amenée de courant et le fil relié au générateur. Celle-ci peut parfois modifier la planéité de l'électrode dans le plan du support, des ressorts sont alors utilisés pour ajuster l'inclinaison de l'amenée de courant. Lorsque les électrodes sont posées sur les amenées de courant, un film de silicone (CAF 4, Rhodia) est déposé sur le pourtour de l'électrode afin d'étanchéifier chacune des parties. Il en résulte une aire active de 63,6 cm². Les deux électrodes sont séparées par une entretoise d'épaisseur 1 cm. Les joints permettent l'étanchéité lors de la compression des deux supports plastiques contenant les électrodes.

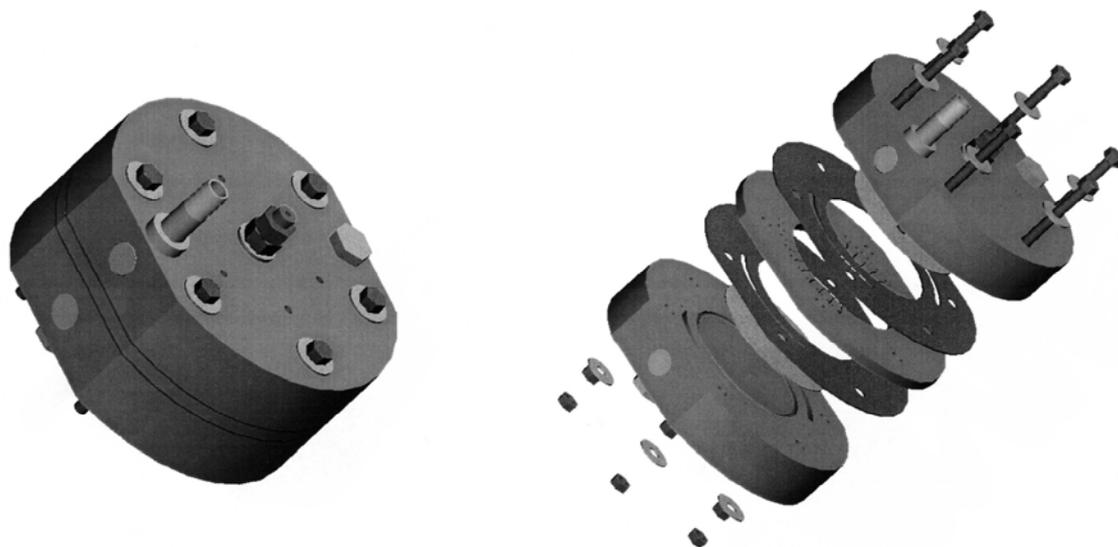


Figure II-6. Structure de la cellule électrochimique DiaCell® utilisée dans le système de macroélectrolyse.
Image issue du manuel fourni par le CSEM.

Le même réacteur est utilisé avec une anode en dioxyde de plomb. Le film de dioxyde de plomb est alors déposé directement sur une amenée de courant en titane.

II.2.3.2. *Appareillage*

Le montage global est résumé en Figure II-7.

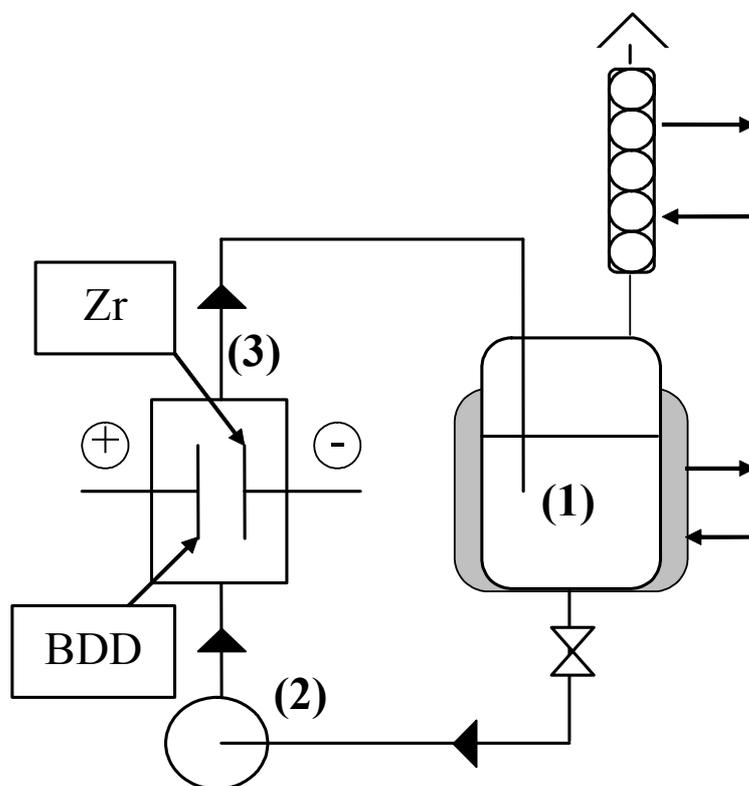


Figure II-7. Montage du système de macroélectrolyse.

La solution à traiter est stockée dans un réservoir thermorégulé en verre d'un litre (1), surmonté d'un réfrigérant, et circule dans le réacteur électrochimique (3) par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (Masterflex 77601-60). Avec un diamètre intérieur de tuyau de 9,5 mm, la pompe permet de balayer une gamme de débits de 42 à 336 L h⁻¹.

Les tuyaux utilisés au niveau de la pompe sont de la marque Masterflex et sont choisis en fonction de leurs critères de stabilité dans les solutions traitées (Tygon 6408-73 et Néoprène 6402-73 particulièrement pour les solutions de phénol).

II.2.3.3. Hydrodynamique

Le coefficient de transfert de matière de la cellule à recirculation utilisée dans ce travail a été mesuré par Michaud [14] dans une cellule identique. Pour cela, Michaud a réalisé des mesures de courant limite d'une solution équimolaire de ferri/ferrocyanure dans NaOH 1 M en utilisant deux disques de nickel comme électrodes. Le courant limite, I_L , est directement lié au coefficient de transfert de matière par la relation II-1.

$$k_d = \frac{I_L}{n F A C} \quad \text{Équation II-1}$$

Où k_d est en m s⁻¹ ; I_L en A ; n le nombre d'électrons échangés (= 1) ; F la constante de Faraday en C mol⁻¹ ; A la surface de l'électrode en m² et C la concentration en mol m⁻³. Les mesures ont été réalisées à débit constant (200 L h⁻¹) dans une gamme de concentration de 0 à 0,08 mol L⁻¹. La droite de I_L en fonction de C permet de calculer k_d pour un débit fixé. Le coefficient de transfert k_d (m s⁻¹) varie en fonction du débit Φ (L h⁻¹) suivant la relation :

$$k_d = 2,78 \times 10^{-6} \Phi^{0,38} \quad \text{Équation II-2}$$

La corrélation (Eq. II-2) est valable dans le domaine : 30 – 200 L h⁻¹. Dans la plupart des expériences, le débit est de 42 ou 200 L h⁻¹ ; k_d vaut alors respectivement :

$$\begin{aligned} k_d &\approx 1,14 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \\ k_d &\approx 2,00 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \end{aligned} \quad \text{Équation II-3}$$

Dans un système contrôlé par la diffusion, le coefficient de diffusion est relié au coefficient de transfert de matière (Eq. II-4).

$$k_d = \frac{D}{\delta} \quad \text{Équation II-4}$$

Où D est le coefficient de diffusion exprimé en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ et δ est l'épaisseur de la couche de diffusion (m).

Le système ferri/ferro est un système électrochimique rapide pour lequel le nombre d'électrons échangés est bien connu (Eq. II-5), ce n'est pas le cas pour chacune des réactions rédox accompagnant la dégradation oxydative d'une molécule organique. Pour le phénol par exemple, ce sont 28 électrons qui sont indirectement échangés pour la dégradation complète de la molécule. Nous verrons au § II.5.2 comment le paramètre global demande chimique en oxygène (DCO) permet d'utiliser l'Eq. II-1 pour les réactions de dégradation.



II.3. Les méthodes d'analyses

Trois méthodes d'analyses sont utilisées pour évaluer la performance des électrolyses, les deux premières techniques sont des paramètres globaux de la solution, la troisième permet une étude plus spécifique des composés organiques.

II.3.1. Le Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone présente sous forme organique dans la solution (mg de carbone par litre de solution). Pour un composé du type $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, le COT en solution se calcule suivant l'Eq. II-6.

$$\text{COT} = x M_C [\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z] \quad \text{Équation II-6}$$

La masse molaire M_C est en g mol^{-1} , la concentration $[\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z]$ en mol L^{-1} , et le COT est donné en g de Carbone par litre.

Lorsque le COT diminue au cours de l'électrolyse, du dioxyde de carbone est produit à partir des composés organiques, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution. Les analyses sont réalisées à l'aide des appareils Shimadzu TOC-VSCN et Shimadzu TOC 5050-A. La valeur de COT n'est pas obtenue par mesure directe, elle est le résultat de la différence entre la valeur du Carbone Total (CT) et du Carbone Inorganique (CI), comme illustré Figure II-8.

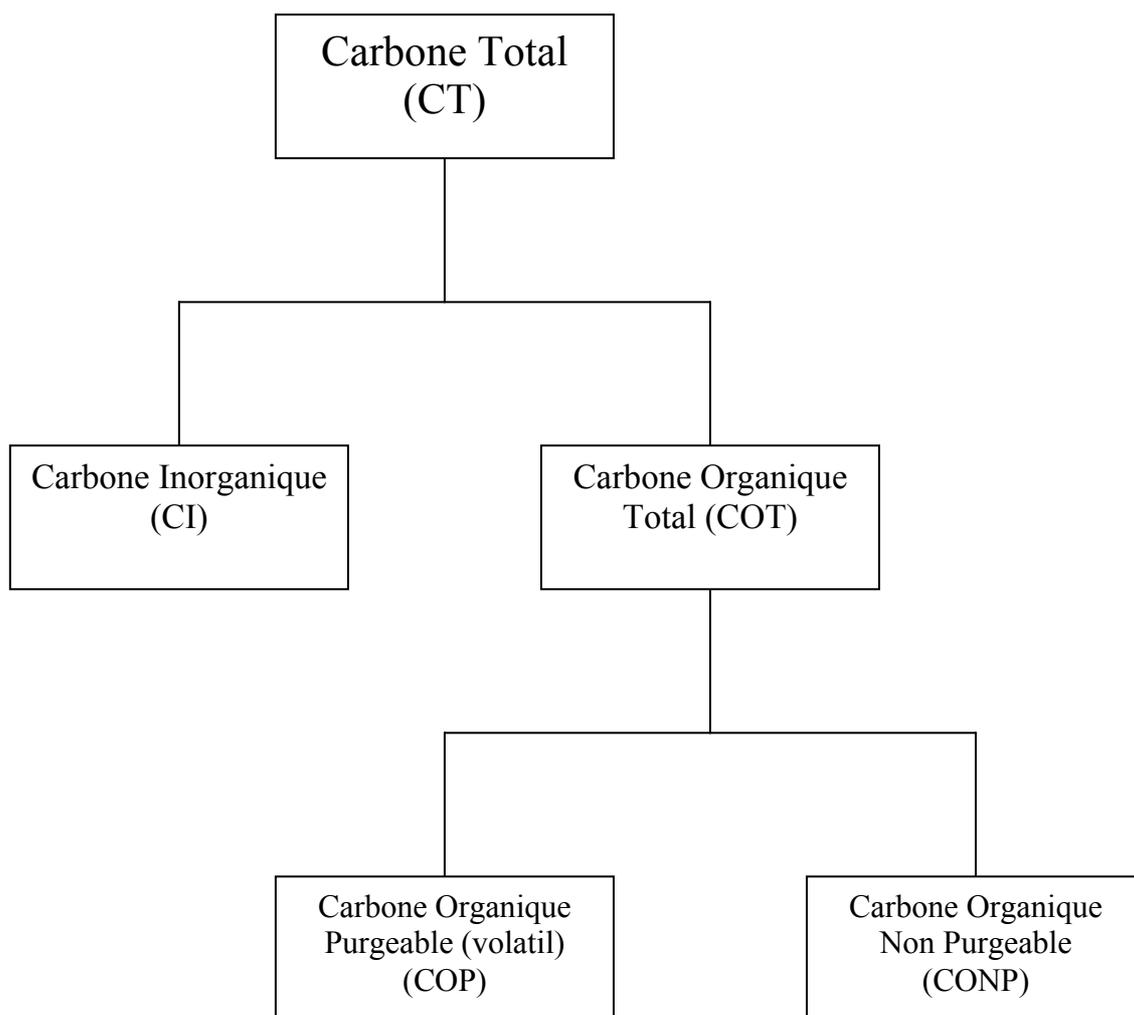


Figure II-8. Composition du carbone total.

II.3.1.1. Principe de l'appareillage

Le principe de la mesure est basé sur la conversion complète des atomes de carbone du composé organique en CO_2 , afin de doser ce gaz. L'appareil est composé de deux chambres de traitement des échantillons. La vanne d'injection alimente l'une ou l'autre voie en fonction de la mesure spécifiée, le volume injecté dépend de la gamme de mesure. La mesure du carbone total est réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680°C sous un flux d'oxygène pur. La combustion complète des matières organiques et inorganiques produit une quantité de dioxyde de carbone qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four, le calibrage de l'appareil est vérifié régulièrement avec des solutions étalons. L'appareil affiche directement la masse de carbone par litre de solution. La mesure du carbone inorganique est réalisée lors d'une nouvelle injection ; l'échantillon est acidifié ($\text{pH} < 2$) par une quantité précise d'acide chlorhydrique afin de transformer les carbonates en CO_2 , puis soumis à un bullage à l'air synthétique qualité 5.0. Ce traitement libère le carbone inorganique dissous

dans la solution (CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3) sous forme de dioxyde de carbone gazeux qui est, lui aussi, dosé par spectroscopie IR. La valeur du COT est déduite de la différence de ces deux valeurs. Des précautions sont à prendre lorsque les échantillons proviennent d'une solution fortement basique, la quantité d'acide injectée pour la lecture du CI doit être suffisante pour obtenir un échantillon de pH inférieur à 2, de manière à éliminer toutes les substances inorganiques contenues dans l'échantillon.

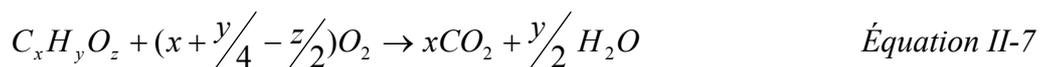
II.3.1.2. Précision de la mesure

L'utilisateur doit fixer la gamme de concentration pour les deux types de mesures (CT et CI) dans un large domaine allant de 1 à 4000 mg L⁻¹ en CT et de 10 à 4000 mg L⁻¹ en CI. Dans toutes les études, le nombre d'injections choisi pour le calcul des valeurs de CT et CI est fixé à 2, et le nombre maximal d'injection est de 3 pour le CT. Lorsque l'écart entre les deux premières mesures est supérieur à 2%, dans la gamme de concentration étudiée, une injection supplémentaire est réalisée afin d'obtenir un écart de moins de 2% entre les 2 valeurs utilisées dans le calcul.

Dans le cadre de cette étude, les résultats obtenus lors de mesures de COT avec des solutions homogènes (acides, phénol, tensioactif seul) présentaient des écarts inférieurs à 0,5%. Par contre dans le cas des solutions contenant des matières en suspension (insolubles, polymères), le volume de solution injecté étant faible, il a été nécessaire d'agiter la solution avant d'effectuer le prélèvement.

II.3.2. La Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est un paramètre global caractérisant la solution, elle représente la quantité équivalente de dioxygène consommé, dans les conditions de l'essai, par les matières oxydables contenues dans l'échantillon. L'équation générale de transformation d'un composé organique en dioxyde de carbone et en eau s'écrit :

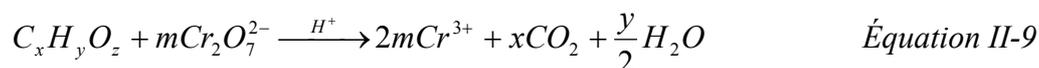


Le calcul de la DCO, c'est-à-dire la masse de dioxygène par litre de solution, est donc :

$$DCO = (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}) M_{O_2} [C_xH_yO_z] \quad \text{Équation II-8}$$

Dans cette équation, la masse molaire est en g mol⁻¹, la concentration en mol L⁻¹, et donc la DCO est en masse équivalente de dioxygène par litre de solution.

Cette mesure fait actuellement référence en matière d'évaluation de la pollution des eaux usées par des éléments carbonés. C'est l'une des données de base qui permet de définir la qualité de l'eau du point de vue de la réglementation en France. La mise en œuvre de la méthode d'analyse implique le chauffage de l'échantillon pendant 2 h à 150°C en présence de solutions concentrées d'acide sulfurique et de dichromate de potassium (Equation II-9).



II.3.2.1. Principe de la mesure

La DCO d'un échantillon est déterminée par l'intermédiaire d'une réaction chimique puis par la détection d'un des produits de réaction. Dans cette étude, des tubes de réactifs (Dr Lange) ont été utilisés. Ils contiennent une solution de dichromate de potassium dans de l'acide sulfurique (90%) en présence de sulfate d'argent. La réaction chimique est réalisée en maintenant le tube à 148°C pendant 2 h.

La concentration des ions Cr^{3+} , dont la formation est accompagnée par un changement de coloration au cours du temps, est mesurée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 440 nm pour la gamme 15-150 mg L⁻¹ et 605 nm pour la gamme 150-1000 mg L⁻¹. Le spectrophotomètre de poche est de type « LASA Aqua ». La mesure spectrophotométrique doit être réalisée après refroidissement de l'échantillon jusqu'à la température ambiante.

II.3.2.2. Précision de la mesure

La mesure est effectuée par spectrophotométrie, des précautions sont à prendre pour éviter des erreurs de mesures. Les parois de la cuve doivent être parfaitement propres et la solution ne doit contenir aucune matière en suspension. Afin de limiter ces erreurs, chaque mesure de DCO présentée est la moyenne de trois valeurs prises en faisant pivoter le tube sur lui-même entre chaque lecture. Une autre source d'erreur possible provient de l'incertitude sur le volume d'échantillon. Celui-ci doit être de 2 mL et la pipette automatique donne une incertitude absolue de 0,01 mL. Le fournisseur estime une erreur de moins de 5% par rapport à la méthode normalisée, tous les paramètres pouvant influencer la mesure n'augmentent pas l'erreur de mesure à plus de 10%.

II.3.3. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

La séparation chromatographique des solutés contenus dans une solution met en jeu la compétition des interactions entre ces solutés et le solvant d'une part, et la phase stationnaire d'autre part. Les polarités des divers acteurs, ainsi que les interactions générées, permettent la séparation des composés, puis la quantification s'effectue par spectroscopie d'absorption après la sortie de la colonne.

II.3.3.1. Solutions contenant des aromatiques

Une colonne de type mixte (exclusion d'ion et partage) PRP-X 300 (Hamilton) a été choisie pour identifier [9] et doser des composés aromatiques et aliphatiques de type acides carboxyliques. La phase mobile est composée de H₂SO₄ 0,01 M et d'acétonitrile dont les proportions varient en fonction du temps comme présenté au Tableau II-2.

Intervalle de temps (min)	% acétonitrile en volume
De 0 à 5 min	De 5 à 25%
De 5 à 15 min	De 25 à 40 %
De 15 à 17 min	40%
De 17 à 20 min	De 40 à 5%

Tableau II-2 : Gradients de concentration de l'acétonitrile dans l'éluant pour l'analyse avec la colonne PRP-X 300.

Pour la détection de l'ensemble des composés la longueur d'onde utilisée est 220 nm, à l'exception de la p-Benzoquinone (250 nm). Le débit d'éluant dans la colonne est fixé à 1,3 mL min⁻¹. Les temps de rétentions obtenus pour chaque composé sont répertoriés dans le Tableau II-3.

La colonne Hamilton PRP-X 300 a une longueur de 250 mm et un diamètre de 4,1 mm, la taille des pores est de 7 µm. En amont de la colonne, une précolonne est utilisée pour la filtration. Les solvants et les solutions sont filtrés avant injection dans la colonne. Les filtres utilisés pour les éluants sont les suivants : HVLP 0,45 µm Millipore pour l'acide sulfurique et Nylon 0,45 µm Whatman pour l'acétonitrile ; pour les échantillons, les filtres sont : PTFE 0,45 µm Whatman.

Composé	Temps de rétention (min)	Longueur d'onde d'analyse
Acide oxalique	1,6	220 nm
Acide formique	2,3	220 nm
Acide maléique	2,9	220 nm
Hydroquinone	6,0	220 nm
Catéchol	8,4	220 nm
p-Benzoquinone	9,0	250 nm
Phénol	13,0	220 nm

Tableau II-3 : Temps de rétention des composés organiques aromatiques et des acides carboxyliques analysés avec la colonne PRP-X 300 avec un gradient d'éluant acétonitrile / acide sulfurique au débit de 1,3 mL min⁻¹.

II.3.3.2. Solutions contenant des acides carboxyliques

La colonne chromatographique permettant la séparation des acides carboxyliques obtenus lors de la dégradation de l'acide maléique est une Supelcogel C-610H fonctionnant sur le principe de l'exclusion ionique. La phase mobile est une solution de H₃PO₄ à 0,018 M ; son débit est fixé à 0,5 mL min⁻¹. Tous les composés sont détectés à 210 nm et les temps de rétention obtenus pour chaque composé sont répertoriés dans le Tableau II-4.

Composé	Temps de rétention (min)
Acide oxalique	9,3
Acide maléique	12,3
Acide tartrique	12,6
Acide malonique	14,9
Acide succinique et acide lactique	17,9
Acide formique	19,4
Acide acétique	21,1
Acide fumarique	23,8
Acide acrylique	26,6

Tableau II-4 : Temps de rétention des acides carboxyliques analysés avec la colonne Supelcogel C-610H en utilisant un éluant d'acide phosphorique à 0,5 mL min⁻¹.

La colonne Supelcogel C-610H a une longueur de 300 mm et un diamètre de 7,8 mm, et la précolonne utilisée est Supelguard H, de longueur 50 mm et de diamètre 4,6 mm. Le filtre utilisé pour l'éluant est HVLP 0,45 μm Millipore. Les échantillons sont eux aussi filtrés (PTFE 0,45 μm Whatman) avant injection.

II.3.3.3. Précision de la mesure

La méthode chromatographique permet d'accéder à une surface de pic, donc à une concentration avec un étalonnage préalable, mais au cours du temps une déviation du détecteur peut apparaître. L'utilisation d'un étalon interne permet de s'affranchir de la dérive du signal au cours du temps. Dans ce cas, ce sont les rapports d'aires qui sont utilisés pour déterminer les concentrations. Du fait du grand nombre de composés intermédiaires apparaissant lors de l'électrolyse de l'acide maléique, aucun composé pouvant servir d'étalon interne et donc ayant un temps de rétention spécifique n'a pu être sélectionné. Pour limiter le problème de variation du détecteur au cours du temps, une solution étalon, après vérification de sa stabilité dans le temps, est injectée en début de chaque journée afin de vérifier la bonne correspondance des aires.

De plus, l'aire de pic est directement dépendante de l'absorbance du composé, et donc de son coefficient d'extinction molaire. Certains composés organiques ont des coefficients très faibles, comme par exemple l'acide formique, et sont donc soumis à une incertitude plus importante. Il est difficile de donner avec précision un pourcentage d'erreur de l'appareil, mais la limite inférieure de lecture de l'appareil est d'environ 0,01 mAU (milliabsorbance), et la limite supérieure est de 2 AU. Pour respecter la linéarité de la loi de Beer-Lambert, il est préférable de travailler dans une zone inférieure à 500 mAU.

II.4. Les mesures de tension de surface

Dans le cadre des travaux réalisés avec des solutions de tensioactif, la concentration micellaire critique a dû être déterminée. La mesure de tension de surface en fonction de la concentration de tensioactif permet de déterminer cette valeur caractéristique de concentration. L'appareil de mesure de tension de surface des solutions est un tensiomètre GBX Instruments 3S, fonctionnant selon la méthode de la plaque de Wilhelmy (Figure II-9).

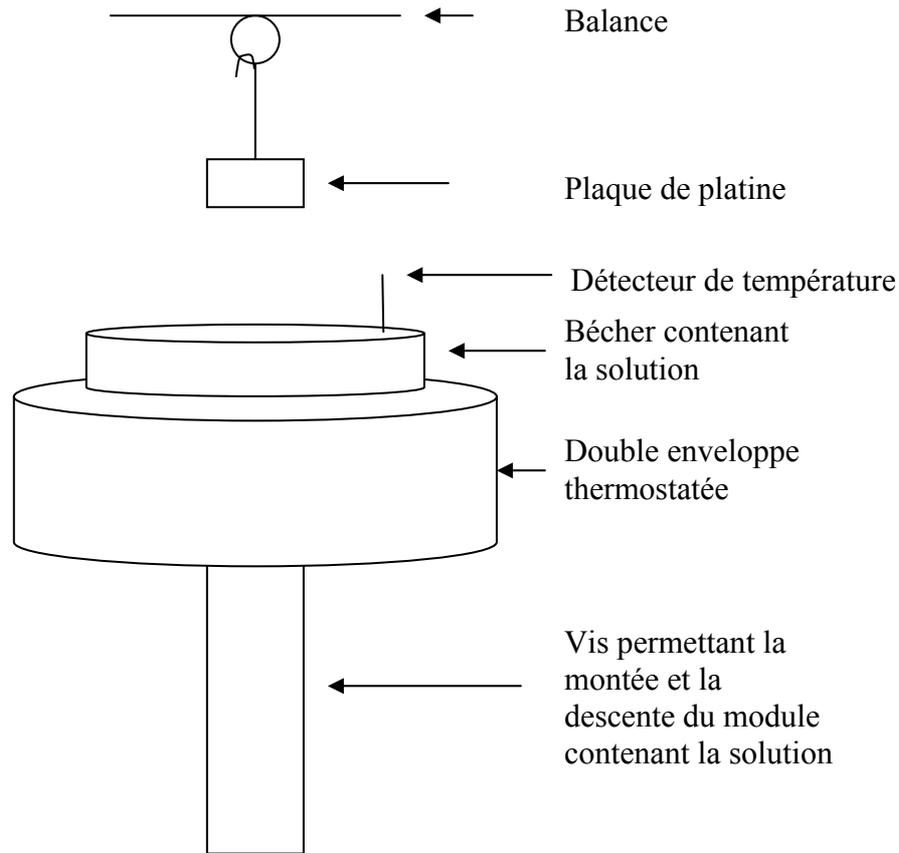


Figure II-9. Schéma du tensiomètre.

Une cellule thermostatée, dans laquelle la solution à étudier est stockée, est animée d'un mouvement de montée et de descente pour la mise en contact de la plaque de platine avec la solution. Cette plaque, qui doit être parfaitement lisse et propre, est nettoyée au préalable au dessus d'une flamme puis suspendue à une balance fixe. Le réservoir monte afin de plonger la plaque dans la solution jusqu'à une profondeur de 3 mm. Ensuite le module descend à la vitesse de $100 \mu\text{m s}^{-1}$, et la masse de la plaque est enregistrée en fonction de sa position dans la solution. La vitesse de détection est fixée à $200 \mu\text{m s}^{-1}$ et le seuil de détection est défini à $2500 \mu\text{g}$. Lorsque la plaque sort de la solution, un décrochage de la courbe de la masse en fonction de la pesée apparaît et la valeur de la tension de surface est déterminée à partir de la force exercée par le liquide sur la plaque.

$$F = p \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Équation II-10}$$

Où F est la force en mN, γ_{LV} la tension superficielle du liquide en mN m^{-1} , p le périmètre de la lame et θ l'angle de contact en degrés. La plaque de platine est précisément choisie car l'angle de contact avec les solutions aqueuses est égal à 0 .

Le module est relié directement à un ordinateur, et à la fin de la manipulation, la valeur de la tension superficielle est donnée immédiatement avec la température correspondante du liquide. La mesure de la tension de surface dépend de la propreté de la plaque de platine et de la température, la précision de la mesure de la masse de la plaque est liée au seuil de détection.

II.5. Bilan macroscopique du réacteur électrochimique à recirculation

Le réacteur électrochimique présenté au paragraphe II.2.3 fonctionne en mode galvanostatique lors des électrolyses. Ce réacteur comporte deux électrodes ayant la forme de disques plans. De ce fait, la section droite traversée par le fluide varie en fonction de la position à l'intérieur du réacteur électrochimique, ce qui implique une variation du nombre de Reynolds, qui caractérise l'écoulement :

$$\text{Re} = \frac{d_h \langle v \rangle \rho}{\mu} \quad \text{Équation II-11}$$

Où d_h est le diamètre hydraulique (m), $\langle v \rangle$ la vitesse linéaire de déplacement du fluide (m s^{-1}), ρ la masse volumique (kg m^{-3}) et μ la viscosité dynamique ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$). La vitesse de déplacement du fluide est le rapport entre le débit et la section droite traversée par le fluide ; dans notre cas, cette section varie en fonction de la position dans le réacteur. La géométrie particulière de notre système nécessite de calculer la valeur de ce diamètre hydraulique selon la relation suivante :

$$d_h = 4 \frac{\text{volume occupé par le fluide}}{\text{surface mouillée par le fluide}} \quad \text{Équation II-12}$$

Réalisons alors le calcul du nombre de Reynolds pour une solution aqueuse contenant un produit organique, à une température de 20°C, et assimilons la masse volumique et la viscosité de la solution à celles de l'eau (1000 kg m^{-3} et $10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Les calculs sont effectués en deux points de la cellule, à l'entrée du réacteur électrochimique, lorsque le liquide se trouve encore dans le tube d'alimentation, et au milieu du réacteur, où la section traversée par le fluide est la plus importante. Le débit choisi est 200 L h^{-1} .

- A l'entrée du réacteur :

Dans ce cas, le diamètre hydraulique correspond au diamètre du tube (9,5 mm), celui-ci permet de calculer S la section droite traversée par le fluide, alors le nombre de Reynolds vaut :

$$\text{Re}_{\text{entrée}} = \frac{d \Phi \rho}{\mu S} = 7410 \quad \text{Équation II-13}$$

- Au milieu du réacteur :

Pour le calcul du diamètre hydraulique moyen de la cellule, le volume occupé par le fluide correspond à la surface de l'électrode (A) multipliée par la distance entre les électrodes (e). Et la surface mouillée par le fluide correspond à la surface du cylindre considéré, que l'on calcule avec P, le périmètre du disque (le diamètre de l'électrode est égal à 9 cm).

$$d_h = 4 \frac{A e}{2A + P e} = 1,6 \times 10^{-2} m \quad \text{Équation II-14}$$

L'aire de la section traversée par le fluide en ce point est alors un rectangle de côtés égaux à l'épaisseur de l'entretoise et au diamètre du disque. Alors le nombre de Reynolds vaut :

$$\text{Re}_{\text{milieu}} = 880 \quad \text{Équation II-15}$$

Le nombre de Reynolds, et donc aussi la vitesse d'écoulement de l'électrolyte dans le réacteur, varie en fonction de la position le long du diamètre défini par l'entrée et la sortie du fluide. Les hypothèses liées à un réacteur à écoulement piston ne peuvent pas être utilisées. De plus, le dégagement gazeux d'oxygène se produisant à l'anode et d'hydrogène à la cathode assurent une convection au système permettant d'assimiler ce réacteur électrochimique à un réacteur parfaitement agité.

II.5.1. Equations de variation de la concentration

II.5.1.1. Représentation du système et hypothèses

Le bilan sur le composé organique à oxyder est réalisé sur le système présenté à la Figure II-10.

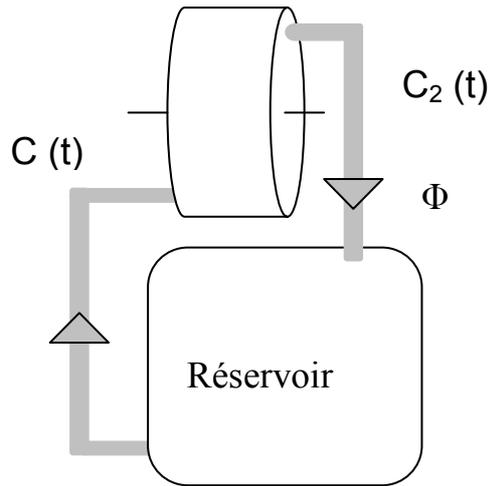


Figure II-10. Schématisation du réacteur électrochimique parfaitement agité avec un réservoir de recyclage.

Pour la suite, les hypothèses suivantes sont considérées :

- Le débit volumique est constant (Φ en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) durant la durée de l'électrolyse.
- Le volume du réservoir ($V_T = 1 \text{ L}$) est très grand par rapport à celui du réacteur électrochimique ($V_R = 63 \text{ mL}$).
- La réaction de consommation des composés organiques n'a lieu que dans le réacteur électrochimique.
- Le débit est suffisamment important pour que la concentration soit identique dans tout le volume du réservoir.

II.5.1.2. Bilan sur le réacteur électrochimique

Le bilan sur le réacteur électrochimique sur toute la surface de l'électrode s'écrit [15] :

$$r A = -\Phi (C_2(t) - C(t)) \quad \text{Équation II-16}$$

Dans l'Eq. II-16, r est la vitesse surfacique de la réaction électrochimique. Cette vitesse est simplement liée à la densité de courant imposée lorsque le rendement en courant est de 100% ; mais la totalité du courant ne sert pas nécessairement à consommer le composé organique considéré. Cette vitesse est dépendante du régime cinétique, son expression sera développée plus loin.

II.5.1.3. Bilan sur le réservoir

Le bilan réalisé sur le volume du réservoir (V_T) s'écrit :

$$V_T \frac{dC(t)}{dt} = \Phi (C_2(t) - C(t)) \quad \text{Équation II-17}$$

En injectant l'Eq. II-16 dans l'Eq. II-17, on obtient :

$$V_T \frac{dC(t)}{dt} = -r A \quad \text{Équation II-18}$$

II.5.1.4. Les régimes cinétiques électrochimiques : cas des réactions pour lesquelles le nombre d'électrons échangés est bien défini

Les réactions pour lesquelles le nombre d'électrons échangés est bien défini sont du type :



En fonction de la densité de courant imposée, deux régimes d'électrolyse galvanostatique peuvent être définis :

- La densité de courant imposée est supérieure à la densité de courant limite de l'espèce en solution : dans ce cas la vitesse de réaction de cette espèce à l'électrode est limitée par la diffusion.
- La densité de courant imposée est inférieure à la densité de courant limite de l'espèce considérée : la réaction est alors limitée par le transfert de charge.

Par exemple au temps $t = 0$, où la concentration initiale de l'espèce qui réagit à l'électrode est notée C^0 , la densité de courant limite initiale est calculée avec la relation II-20 :

$$i_{\text{lim}}^0 = n F k_d C^0 \quad \text{Équation II-20}$$

Où n est le nombre d'électrons échangés. La résolution de l'Eq. II-18 est justement dépendante de ces différences de régime.

- Régime de diffusion pure :

La vitesse de la réaction II-19 est alors définie comme le flux de diffusion vers l'électrode :

$$r = k_d (C^{\text{solution}} - C^{\text{électrode}}) = \lambda(t) k_d C^{\text{solution}} = \lambda(t) k_d C(t) \quad \text{Équation II-21}$$

Le paramètre λ est fonction du temps dans ce réacteur électrochimique avec recyclage mais ne dépend pas de la position le long de l'électrode, il est défini à partir de la concentration en solution et de la concentration à la surface de l'électrode. Il s'écrit :

$$\lambda(t) = \frac{C^{\text{solution}}(t) - C^{\text{électrode}}(t)}{C^{\text{solution}}(t)} \quad \text{Équation II-22}$$

La concentration en solution dans l'Eq. II-22 équivaut à la concentration notée $C(t)$. La concentration en solution varie au cours du temps, mais en régime de diffusion pure la concentration à la surface de l'électrode est toujours nulle ; alors : $\lambda = 1$. Dans ce cas, l'intégration de l'Eq. II-18 conduit au profil de concentration au cours du temps (Eq. II-23) :

$$C(t) = C^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation II-23}$$

Où τ est le temps de séjour caractéristique du réservoir couplé au réacteur électrochimique fonctionnant en mode discontinu :

$$\tau = \frac{V_T}{A k_d} \quad \text{Équation II-24}$$

- Régime contrôlé par le transfert de charge :

La concentration des espèces organiques n'est plus nulle à la surface de l'électrode alors la vitesse de réaction s'exprime directement en fonction de la densité de courant imposée et du nombre d'électrons échangés par molécules : $r = \frac{i}{n F}$; l'intégration de l'Eq. II-18 conduit à :

$$C(t) = C^0 - \frac{i A}{n F V_T} t = C^0 \left(1 - \alpha \frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation II-25}$$

Où α est un paramètre adimensionnel correspondant au rapport entre la densité de courant imposée et la densité de courant limite initiale de la solution :

$$\alpha = \frac{i}{i_{\text{lim}}^0} \quad \text{Équation II-26}$$

II.5.1.5. Les régimes cinétiques électrochimiques : cas des réactions de dégradation de composés organiques

Il est difficile pour les réactions de dégradation de composés organiques d'utiliser les concepts classiques de la cinétique électrochimique. Cette difficulté résulte du très grand nombre de charges élémentaires nécessaires pour dégrader une molécule organique (102 électrons pour le DBS, 28 pour le phénol, 12 pour l'AM) et du très grand nombre de couples rédox pouvant être mis en jeu. De plus, les solutions électrolysées dans cette étude sont

préparées à partir de systèmes mono ou multi constituants ; donc au cours de l'électrolyse des intermédiaires apparaissent ; il est donc quasi-impossible d'accéder à la valeur de la densité de courant limite de la solution à chaque instant. En effet, à l'Eq. II-20, lorsque la réaction électrochimique est bien identifiée (un seul réactif et un seul produit par exemple), le nombre d'électrons n est connu sans incertitude, et la concentration du composé aussi. Pour les réactions d'oxydation sur un matériau à surtension de dégagement d'oxygène élevée, ce nombre n n'est pas connu avec exactitude. Il est alors pratique d'exprimer la densité de courant limite en fonction d'un paramètre global comme la demande chimique en oxygène (DCO).

II.5.2. Equations exprimées en fonction de la DCO

La demande chimique en oxygène est un paramètre global défini au § II.3.2, sa variation au cours de l'électrolyse met en évidence l'oxydation des composés organiques. D'autre part, l'oxydation électrochimique de l'eau conduit à la formation d'une molécule de dioxygène par échange de 4 électrons ; il en résulte que le nombre n d'électrons utilisé dans l'Eq. II-20 peut être substitué par son équivalent en DCO (g équivalent de O_2 par litre de solution), et la densité de courant limite de la solution peut être calculée à n'importe quel instant de l'électrolyse [16] :

$$i_{\text{lim}} = 4 F k_d \frac{DCO}{M_{O_2}} \quad \text{Équation II-27}$$

En reprenant l'Eq. II-17 et en l'exprimant en termes de DCO, on obtient :

$$V_T \frac{dDCO(t)}{dt} = \Phi (DCO_2(t) - DCO(t)) = -r_{DCO} A \quad \text{Équation II-28}$$

La variation de la DCO à l'intérieur du réacteur électrochimique résulte de la réaction de disparition dont la vitesse est notée r_{DCO} , à distinguer de r qui correspond à la vitesse de disparition de l'espèce chimique initiale. La vitesse r_{DCO} s'exprime différemment en fonction du régime contrôlant la réaction.

II.5.2.1. Contrôle par le transfert de charge

Lorsque la densité de courant imposée est inférieure à la densité de courant limite définie par l'Eq. II-27, le rendement en courant est de 100% ; toutes les charges sont utilisées pour

l'oxydation du composé organique initial et de ses intermédiaires d'oxydation. La vitesse de disparition de la DCO s'exprime alors : $r_{DCO} = \frac{i}{4F}$, et l'Eq. II-28 devient :

$$V_T \frac{dDCO(t)}{dt} = -\frac{i}{4F} A \quad \text{Équation II-29}$$

L'intégration de cette équation selon le temps conduit à l'expression II-30, exprimant la variation de la DCO au cours de l'électrolyse galvanostatique :

$$DCO(t) = DCO^0 \left(1 - \alpha \frac{t}{\tau} \right) \quad \text{Équation II-30}$$

II.5.2.2. Contrôle par la diffusion

Lorsque la réaction est, à tout moment de l'électrolyse galvanostatique, contrôlée par la diffusion des espèces à l'électrode, la vitesse de disparition de la DCO s'exprime alors directement à partir de la densité de flux de diffusion de la DCO :

$$V_T \frac{dDCO(t)}{dt} = -k_d DCO A \quad \text{Équation II-31}$$

L'intégration de l'équation différentielle II-31 conduit à l'expression de la DCO au cours du temps :

$$DCO(t) = DCO^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation II-32}$$

Le rendement instantané en courant est le rapport entre la quantité de DCO disparue réellement et la DCO maximale qui aurait pu disparaître, compte tenu de la densité de courant imposée. L'expression du rendement instantané théorique est alors :

$$\eta_{th} = -\frac{4 F V_T}{I M_{O_2}} \frac{dDCO}{dt} = \frac{1}{\alpha} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation II-33}$$

Le rendement faradique expérimental peut aussi être calculé à partir des points expérimentaux. La dérivée devient alors une différence entre les valeurs expérimentales de DCO (t) et DCO (t+Δt) qui sont respectivement les valeurs expérimentales de DCO exprimées en concentration massique aux temps t et t+Δt :

$$\eta_{exp} = \frac{4 F V_T}{I M_{O_2}} \frac{[DCO(t) - DCO(t + \Delta t)]}{\Delta t} \quad \text{Équation II-34}$$

II.5.2.3. Succession des deux régimes cinétiques au cours des électrolyses

Ce régime correspond aux cas où l'électrolyse galvanostatique démarre sous contrôle du transfert de charge puis devient, à partir du temps critique, contrôlée par la diffusion lorsque la concentration des espèces en solution a suffisamment diminué. Jusqu'au temps critique, la variation de la DCO s'exprime selon l'Eq. II-30, au-delà du temps critique, l'intégration de l'Eq. II-28 doit être réalisée entre le temps critique et le temps t :

$$DCO(t) = DCO_{crit} \exp\left(-\frac{t-t_{crit}}{\tau}\right) \quad \text{Équation II-35}$$

Pour simplifier cette expression, exprimons la DCO critique et le temps critique en fonction des paramètres définis précédemment. La DCO critique correspond au moment où la densité limite de courant de la solution est égale à la densité de courant imposée ; on en déduit alors à partir de la définition de α (Eq. II-26) et de l'Eq. II-27 :

$$DCO_{crit} = \alpha DCO^0 \quad \text{Équation II-36}$$

Le temps critique correspondant est obtenu à partir de l'Eq. II-30 :

$$DCO_{crit} = DCO^0 \left(1 - \alpha \frac{t_{crit}}{\tau}\right) \Rightarrow t_{crit} = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)\tau \quad \text{Équation II-37}$$

En introduisant les expressions de la DCO critique (Eq. II-36) et du temps critique (Eq. II-37) dans l'Eq. II-35, on obtient la variation de la DCO au cours du temps après changement de régime.

$$DCO(t) = \alpha DCO^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau} + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad \text{Équation II-38}$$

Pour ce régime, au delà du temps critique, le rendement expérimental en courant calculé à partir de la DCO n'est plus égal à 1 et se calcule avec l'Eq. II-34. L'expression du rendement théorique s'écrit aussi à partir de la dérivée partielle de la DCO par rapport au temps :

$$\eta_{th} = -\frac{t^0}{\alpha DCO^0} \frac{dDCO}{dt} = \exp\left(-\frac{t}{\tau} + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad \text{Équation II-39}$$

II.5.3. Remarques

Les équations de variation de la DCO ou de la concentration ne sont valables que dans le cas des hypothèses émises au départ, c'est-à-dire principalement pour un réacteur électrochimique de courte longueur impliquant pour chaque passage de l'électrolyte un faible taux d'avancement de la réaction électrochimique. L'autre hypothèse importante est de cantonner la réaction exclusivement dans le réacteur électrochimique, or les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles sont des réactions chimiques. Nous avons supposé que les radicaux hydroxyles ne pouvaient pas diffuser en dehors du réacteur électrochimique, cette hypothèse sera confirmée au Chap. VI, où les bilans seront établis de manière microscopique et nous avons négligé les réactions indirectes d'oxydation par les peroxy-composés inorganiques (comme les persulfates) en raison de leur faible contribution.

II.6. Références

1. W. Haenni, H. Baumann, C. Comninellis, D. Gandini, P. Niedermann, A. Perret, et N. Skinner, Diamond-sensing microdevices for environmental control and analytical applications, *Diamond Related Mater.*, 1998. **7**: p. 569-574.
2. Y.V. Pleskov, The electrochemistry of diamond, *Advances in electrochemical science and engineering*, 2003. **8**: p. 209-269.
3. V. Fisher, D. Gandini, S. Laufer, E. Blank, et C. Comninellis, Preparation and characterization of Ti/Diamond electrodes, *Electrochim. Acta*, 1998. **44**: p. 521-524.
4. Y.V. Pleskov, V.Y. Mishuk, M.A. Abatur, V.V. Elkin, M.D. Krotova, V.P. Varnin, et I.G. Teremetskaya, Synthetic semiconductor diamond electrodes: determination of acceptor concentration by linear and non-linear impedance measurements, *J. of Electroanal. Chem.*, 1995. **396**: p. 227-232.
5. R. Ramesham et M.F. Rose, Electrochemical characterization of doped and undoped CVD diamond deposited by microwave plasma, *Diamond Related Mater.*, 1997. **6**: p. 17-27.
6. C.H. Goeting, F. Jones, J.S. Foord, J.C. Eklund, F. Marken, R.G. Compton, P.R. Chalker, et C. Johnston, Electrochemistry at boron-doped diamond films grown on graphite substrates: redox-, adsorption and deposition processes, *J. of Electroanal. Chem.*, 1998. **442**: p. 207-216.
7. R. Ramesham, Voltammetric studies at the polycrystalline diamond grown over a graphite electrode material, *Thin Solid Films*, 1999. **339**: p. 82-87.
8. Y.V. Pleskov, Y.E. Evstefeeva, M.D. Krotova et A.V. Laptev, Synthetic semiconductor diamond electrodes: a study of electrochemical behavior of boron-doped single crystals grown at high temperature and high pressure, *Electrochim. Acta*, 1999. **44**: p. 3361-3366.

9. N. Belhadj Tahar, Mise au point de matériaux d'anodes pour la dépollution d'effluents organiques; dégradation du phénol en solution aqueuse sur une anode en dioxyde de plomb, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse, 1996.
10. M. Ueda, A. Watanabe, T. Kameyama, Y. Matsumoto, M. Sekimoto, et T. Shimamune, Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode, *J. Appl. Electrochem.*, 1995. **25**: p. 817-822.
11. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Nace International Cebelcor., ed. 2nd. 1974, Houston: Nace International Cebelcor.
12. J.O.M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani et E. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. 1983, New York: Plenum Press.
13. M. Gattrell et D.W. Kirk, A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 1993. **140**(6): p. 1534-1540.
14. P.A. Michaud, Comportement anodique du diamant synthétique dopé au bore, Thèse Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne, 2002.
15. F. Walsh, *A First Course in Electrochemical Engineering*. 1993, Hants: Alresford Press.
16. M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola et C. Comninellis, Anodic oxidation of 2-naphtol at boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2001. **507**: p. 206-214.

CHAPITRE III

OXYDATION DU PHENOL

Table des matières

III.1. Intermédiaires de dégradation du phénol	87
III.1.1. Electrolyses galvanostatiques à $i_{\text{imposé}} < i_{\text{lim}}^{\circ}$	87
III.1.1.1. Avec une anode en dioxyde de plomb	87
III.1.1.2. Avec une anode en diamant dopé au bore	90
III.1.2. Electrolyses galvanostatiques à $i_{\text{imposé}} > i_{\text{lim}}^{\circ}$	92
III.1.2.1. Avec une anode en dioxyde de plomb	92
III.1.2.2. Avec une anode en diamant dopé au bore	94
III.1.3. Conclusions	95
III.2. Influence de l'intensité sur les paramètres globaux	97
III.2.1. Variation du Carbone Organique Total	97
III.2.2. Variation de la Demande Chimique en Oxygène	99
III.2.3. Rendement instantané en courant	100
III.2.3.1. Avec une anode en dioxyde de plomb	100
III.2.3.2. Avec une anode en diamant dopé au bore	101
III.2.3.3. Densité de courant et hydrodynamique	103
III.2.3.4. Conclusions	108
III.3. Influence du débit	108
III.4. Comparaison énergétique	109
III.5. Conclusions	113
III.6. Références	113

III. OXYDATION DU PHENOL

Cette partie présente une étude comparative de la dégradation électrochimique du phénol en utilisant une électrode de PbO_2 et une électrode de DDB. Le dioxyde de plomb a été choisi pour la comparaison avec le diamant car c'est un matériau stable, possédant une surtension de dégagement d'oxygène élevée, et disponible commercialement. Les électrolyses ont été réalisées dans la même cellule d'électrolyse avec circulation sous les mêmes conditions hydrodynamiques. L'influence des paramètres opératoires, tels que la densité de courant et le débit, a été étudiée en vue d'une comparaison énergétique pour éliminer la toxicité de la solution. La benzoquinone, intermédiaire de dégradation du phénol, est plus toxique que le phénol lui-même [1] ; en conséquence, l'effluent est considéré comme dépollué seulement lorsque la benzoquinone a disparu.

III.1. Intermédiaires de dégradation du phénol

Des études antérieures réalisées avec différents matériaux d'électrode ont montré que les intermédiaires d'oxydation du phénol sont : l'hydroquinone, le catéchol, la benzoquinone ainsi que les acides maléique, oxalique et formique. Par contre, les intermédiaires prédominants sont différents en fonction de l'activité électrocatalytique du matériau et de la présence ou non d'un séparateur entre les électrodes [2-5]. Un résumé bibliographique est présenté Chap. I (§ I.3.1).

Au cours de ce travail, des électrolyses de solutions de phénol à 0,02 M ont été réalisées dans un réacteur électrochimique sans séparateur, dans les mêmes conditions hydrodynamiques, sous deux densités de courant constantes (47 et 142 mA cm^{-2}) respectivement inférieure et supérieure à la densité de courant limite initiale calculée avec la DCO (Eq. II-27 : 108 mA cm^{-2}) dans l'objectif de comparer deux matériaux d'anode : PbO_2 et DDB.

III.1.1. **Electrolyses galvanostatiques à $i_{\text{imposé}} < i_{\text{lim}}^0$**

III.1.1.1. Avec une anode en dioxyde de plomb

Avec l'électrode de PbO_2 , la Figure III-1 montre que le phénol disparaît complètement vers 25 Ah L^{-1} ; les principaux intermédiaires sont l'hydroquinone, la p-benzoquinone et l'acide

oxalique. La très faible quantité d'acide maléique ($C_4H_4O_4$) formé pour le réacteur sans séparateur (Figure III-1) peut s'expliquer par son hydrogénation en acide succinique ($C_4H_6O_4$) sur la cathode (Annexe 2). Dans les conditions de la Figure III-1, la quantité d'acide oxalique est relativement importante (plus de 5 mM), or cet acide est aisément oxydable sur une électrode de PbO_2 [6], il doit probablement être produit en grandes quantités. Dans le cas de l'anode de PbO_2 (Figure III-1), et en l'absence de séparateur, le couple quinone/hydroquinone fonctionne réversiblement entre l'anode et la cathode, et ceci explique les plus grandes quantités d'hydroquinone obtenues dans nos expériences en comparaison des résultats de Belhadj Tahar et Savall [4]. Ceci est confirmé par l'étude réalisée par Fleszar et Płoszyńska [2] qui ont mis en évidence la réversibilité de ce système électrochimique sur PbO_2 .

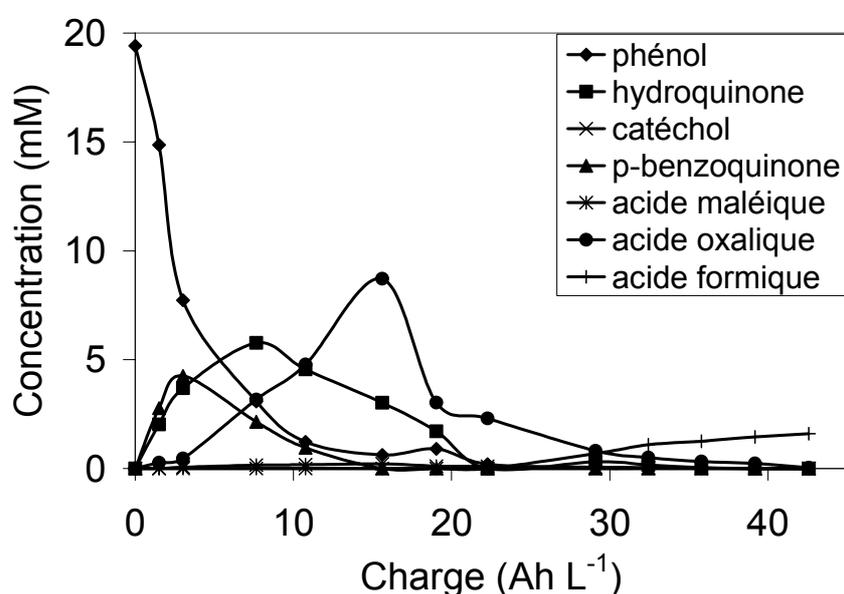


Figure III-1. Variation de la concentration des composés organiques lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = $200 L h^{-1}$; Anode : PbO_2 ($63,6 cm^2$) et cathode : Zr ; $i = 47 mA cm^{-2}$; $i_{lim}^o = 108 mA cm^{-2}$.

La Figure III-1 montre que l'hydroquinone reste présente plus longtemps que la p-benzoquinone qui disparaît vers $15 Ah L^{-1}$; parallèlement la solution prend très rapidement ($30 min$ ou $1,5 Ah L^{-1}$) une coloration orange vif, qui devient très intense entre 6 et $15 Ah L^{-1}$ et persiste jusqu'à $40 Ah L^{-1}$, comme présenté à la Figure III-2. La p-benzoquinone est, parmi les intermédiaires identifiés, le seul composé coloré. Toutefois sa couleur oscille entre le brun-orangé pour les concentrations à la limite de solubilité (environ $10^{-3} M$), et le jaune très clair lorsqu'il se trouve à l'état de traces. La couleur orange vif observée lors de l'électrolyse n'est donc pas caractéristique de la p-benzoquinone, de plus cette couleur est encore observée alors que le composé n'est plus détecté en solution par HPLC (pour des charges supérieures à

15 Ah L⁻¹). Une injection test a été réalisée dans la colonne d'HPLC avec une détection à une longueur d'onde de 450 nm, caractéristique de la couleur de la solution. Un pic apparaît alors avec un temps de rétention identique à celui de l'hydroquinone. Or l'hydroquinone n'est pas un composé coloré ; il se forme donc un intermédiaire coloré de même temps de rétention que l'hydroquinone, mais que nous n'avons pu ni identifier, ni quantifier. Cela indique aussi que les concentrations d'hydroquinone présentées à la Figure III-1 ne sont pas représentatives de la concentration réelle d'hydroquinone ; de plus l'intensité de la couleur concorde avec le maximum de surface de pic obtenu pour le pic d'hydroquinone. La plupart des oligomères issus du phénol sont des composés colorés en orange (l'alizarine ou rouge de garance, le lawson ou henné, ...) et l'oxydation du phénol tend à former des polymères insolubles sur différents matériaux d'électrode [2, 4, 7]. La quantité de phénol transformée par la polymérisation est inférieure en conditions galvanostatiques [4] par rapport à des conditions potentiostatiques avec une anode de PbO₂ [2]. De plus, une augmentation de la densité de courant et / ou de la concentration favorise la production de polymères insolubles [4].



Figure III-2. Variation de la couleur des échantillons prélevés lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H₂SO₄ 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h⁻¹ ; Anode : PbO₂ (63,6 cm²) et cathode : Zr ; $i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^{\circ} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

La Figure III-3 présente la comparaison entre le COT mesuré (a) et le COT calculé à partir de la concentration des composés identifiés (b et c) apparaissant à la Figure III-1. Etant donné que le temps de rétention de l'hydroquinone est le même que celui d'un ou plusieurs composés colorés, le COT est calculé avec (b) et sans (c) la contribution de la concentration de l'hydroquinone proposée à la Figure III-1. Le COT calculé est inférieur au COT mesuré expérimentalement dans les deux cas, et ce dès le début de l'électrolyse. Les intermédiaires identifiés représentent donc une faible partie du COT présent dans la solution. Par exemple, à la fin de l'électrolyse représentée Figure III-3, pour une charge électrique de 42 Ah L⁻¹, la quantité de matière organique contenue dans la solution est encore importante

(COT $\approx 0,35 \text{ g L}^{-1}$ et DCO $\approx 0,85 \text{ g L}^{-1}$) alors que le COT calculé est quasi nul ($0,02 \text{ g L}^{-1}$). Ce carbone organique non identifié en HPLC, et non négligeable, peut être justifié par la présence des oligomères dans la solution, en regard de la couleur orange vif observée au cours de l'électrolyse (Figure III-2).

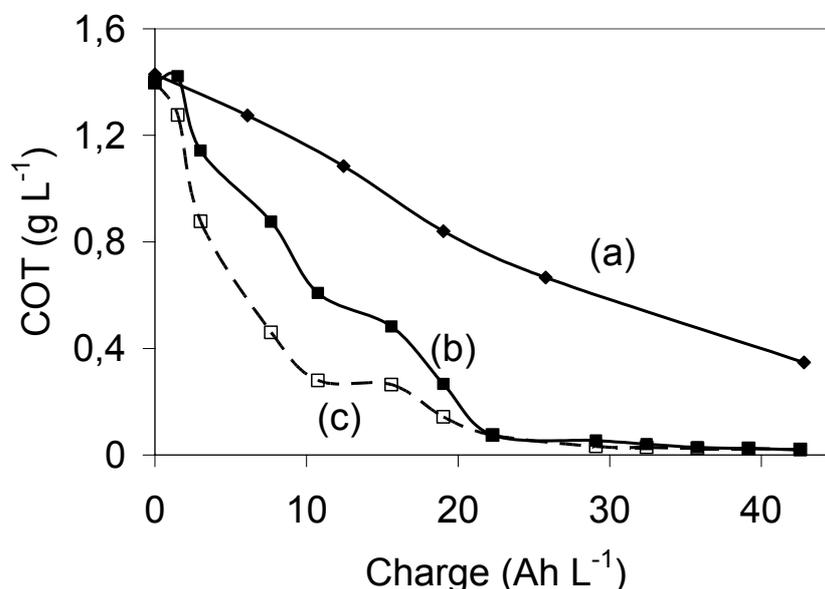


Figure III-3. Comparaison entre le COT expérimental (a) et le COT calculé en tenant compte du pic d'hydroquinone (b) et sans en tenir compte (c) lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h^{-1} ; Anode : PbO_2 ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr ; $i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^\circ = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

III.1.1.2. Avec une anode en diamant dopé au bore

Dans le cas d'électrolyses réalisées avec l'électrode de DDB (Figure III-4), le phénol a totalement disparu après une charge de 13 Ah L^{-1} . Les composés intermédiaires détectés et identifiés sont en faibles quantités, et l'acide formique est le plus abondant. L'hydroquinone et l'acide oxalique ont des concentrations faibles mais appréciables, alors que la p-benzoquinone n'est observée qu'à l'état de traces et le catéchol n'est pas détecté. En l'absence de séparateur, la réduction de la p-benzoquinone pourrait être envisageable comme avec PbO_2 , mais les vitesses d'oxydation de l'hydroquinone et de la p-benzoquinone sont tellement élevées que ces deux intermédiaires n'atteignent pas des concentrations significatives. Cañizares *et al.* avaient aussi montré des quantités très faibles de p-benzoquinone, d'hydroquinone et d'acides, l'acide oxalique étant l'intermédiaire principal en terme de carbone, et représentant moins de 5% du carbone initial [5]. Contrairement à l'expérience décrite à la Figure III-1, la solution prend une couleur jaune pâle (Figure III-5), caractéristique de la p-benzoquinone et en accord avec les concentrations mesurées (moins de 1 mM). Cette

couleur apparaît essentiellement sur les premiers temps de l'électrolyse et disparaît assez rapidement.

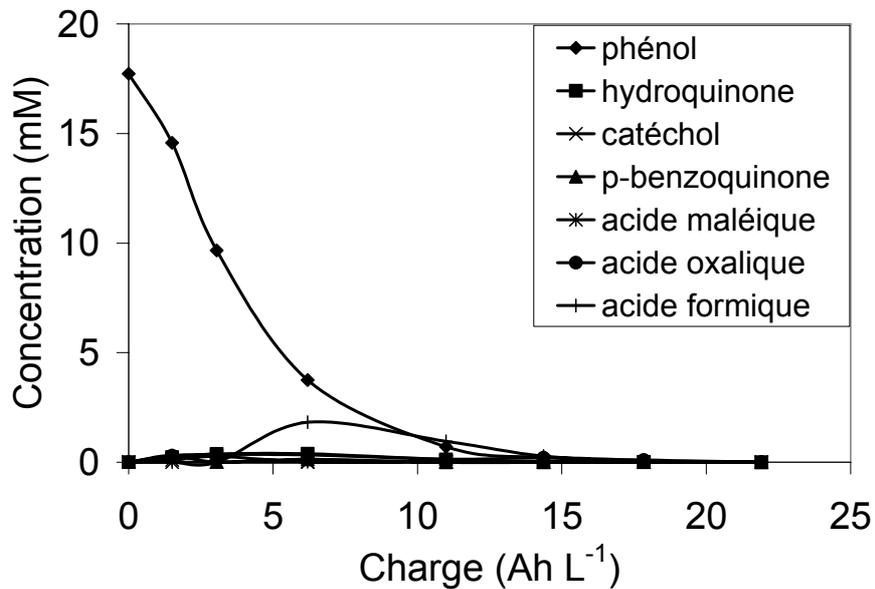


Figure III-4. Variation de la concentration des composés organiques lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h⁻¹; Anode : DDB (63,6 cm²) et cathode : Zr ; $i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{lim}^o = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.



Figure III-5. Variation de la couleur des échantillons prélevés lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h⁻¹; Anode : DDB (63,6 cm²) et cathode : Zr ; $i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{lim}^o = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

Les résultats de la Figure III-1 et de la Figure III-4 montrent que la disparition du phénol est réalisée globalement plus rapidement avec une électrode de diamant dopé au bore (13 Ah L⁻¹) qu'avec une électrode de dioxyde de plomb (25 Ah L⁻¹). Ajouté à cela, les intermédiaires mesurés en solution sont en quantité moindre dans le cas de l'électrolyse sur le DDB. L'examen visuel de la couleur de la solution au cours de l'électrolyse met en évidence la production d'un intermédiaire intensément coloré en utilisant l'électrode de PbO_2 . Les électrolyses présentées étaient réalisées pour des conditions où le transfert de charge est limitatif, ces résultats suggèrent que les activités electrocatalytiques du dioxyde de plomb et du diamant sont différentes.

III.1.2. Electrolyses galvanostatiques à $i_{\text{imposé}} > i_{\text{lim}}^{\circ}$

Les électrolyses suivantes sont réalisées dans la même cellule, avec les deux matériaux d'anode, et à une densité de courant de 142 mA cm^{-2} , supérieure à la densité de courant limite initiale calculée à partir de la DCO (108 mA cm^{-2}).

III.1.2.1. Avec une anode en dioxyde de plomb

La Figure III-6 présente les variations de concentration du phénol et de ses intermédiaires lors d'une électrolyse galvanostatique réalisée avec une densité de courant imposée supérieure à la densité de courant limite initiale. La concentration du phénol atteint une valeur pratiquement nulle vers 40 Ah L^{-1} . A partir de 60 Ah L^{-1} , la disparition totale des composés aromatiques est atteinte. Les intermédiaires sont les mêmes que ceux identifiés dans l'expérience précédente ($i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$) et présentent les mêmes profils au cours de l'électrolyse, mais les concentrations maximales observées sont légèrement inférieures.

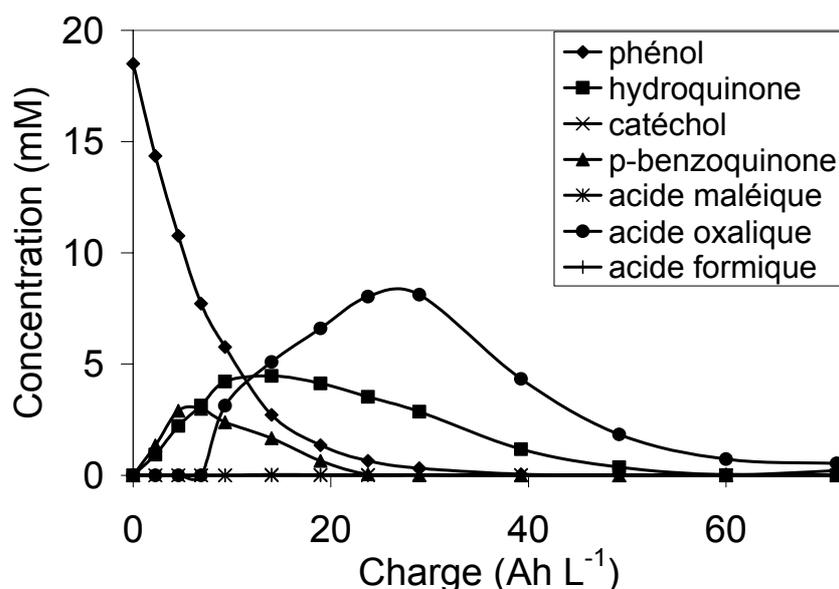


Figure III-6. Variation de la concentration des composés organiques lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h^{-1} ; Anode : PbO_2 ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr ; $i = 142 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^{\circ} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

Le pic correspondant à l'hydroquinone (détection de l'hydroquinone et probablement d'oligomères) montre que ces composés persistent plus longtemps que la p-benzoquinone, comme pour l'expérience de la Figure III-1. De plus, la solution prend une couleur orange vif, comparable à celle de l'expérience de la Figure III-1, dès les premiers instants de l'électrolyse. Le pic d'intensité de la couleur est repéré pour une charge environ égale à 25 Ah L^{-1} ; ce qui correspond à une surface de pic de l'hydroquinone encore importante (fin

du plateau). Cette coloration disparaît vers 60 Ah L⁻¹ (Figure III-7), ce qui concorde avec la disparition du pic lié à l'hydroquinone et aux composés colorés.



Figure III-7. Variation de la couleur des échantillons prélevés lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H₂SO₄ 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h⁻¹; Anode : PbO₂ (63,6 cm²) et cathode : Zr ; $i = 142 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^{\circ} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

Parallèlement aux observations liées aux couleurs, l'écart entre le COT mesuré et le COT calculé, avec ou sans la contribution du pic d'hydroquinone, reste important à cette densité de courant (Figure III-8), tout au long de l'électrolyse. En exemple, en fin d'électrolyse pour une charge de 70 Ah L⁻¹, le COT calculé est proche de zéro alors que le COT mesuré est juste inférieur à 500 mg L⁻¹.

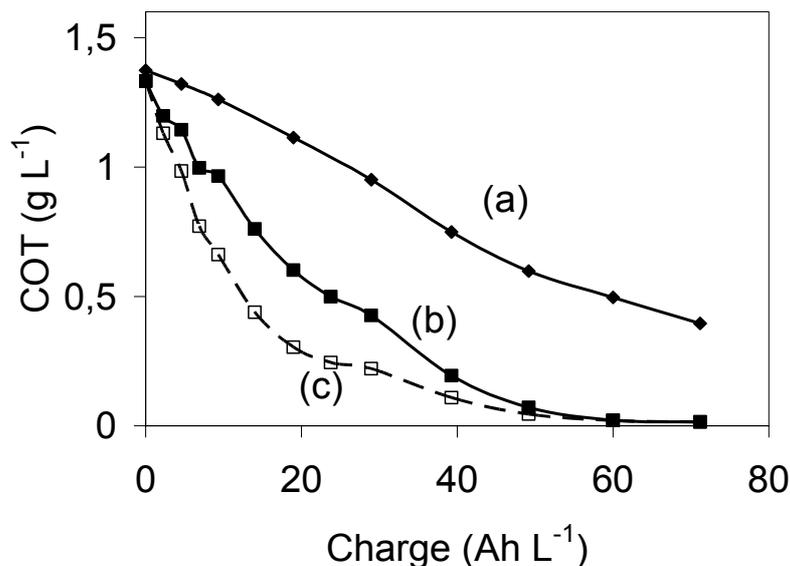


Figure III-8. Comparaison entre le COT expérimental (a) et le COT calculé en tenant compte du pic d'hydroquinone (b) et sans en tenir compte (c) lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H₂SO₄ 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h⁻¹; Anode : PbO₂ (63,6 cm²) et cathode : Zr ; $i = 142 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^{\circ} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

Les courbes (c) (Figure III-8 et Figure III-3) présentent un palier, respectivement aux alentours de 20-30 Ah L⁻¹ et 10-15 Ah L⁻¹, correspondant aussi au maximum de l'intensité de la couleur dans les deux cas. L'apparition de la couleur orange lors des expériences menées pour les deux densités de courant, inférieures et supérieures à la densité de courant limite initiale, suggère un mécanisme de réaction identique, favorisant l'apparition d'oligomères.

III.1.2.2. Avec une anode en diamant dopé au bore

La Figure III-9 montre les résultats de l'électrolyse réalisée sous une densité de courant de 142 mA cm^{-2} en utilisant une anode de DDB. Le phénol disparaît totalement vers 40 Ah L^{-1} , et pour cette même charge, tous les composés aromatiques ont disparu. La concentration des intermédiaires recherchés est très faible ou nulle, et contrairement à l'expérience réalisée à 47 mA cm^{-2} (Figure III-4), l'acide formique n'est pas détecté en quantités significatives. Une très légère coloration en jaune pâle est observée (Figure III-10), en accord avec la très faible quantité de p-benzoquinone mesurée par HPLC (ordre de grandeur de 1 mM). De plus, le COT calculé et le COT mesuré sont très proches (encart Figure III-9), ce qui indique que les composés identifiés représentent la majeure partie des intermédiaires d'oxydation du phénol.

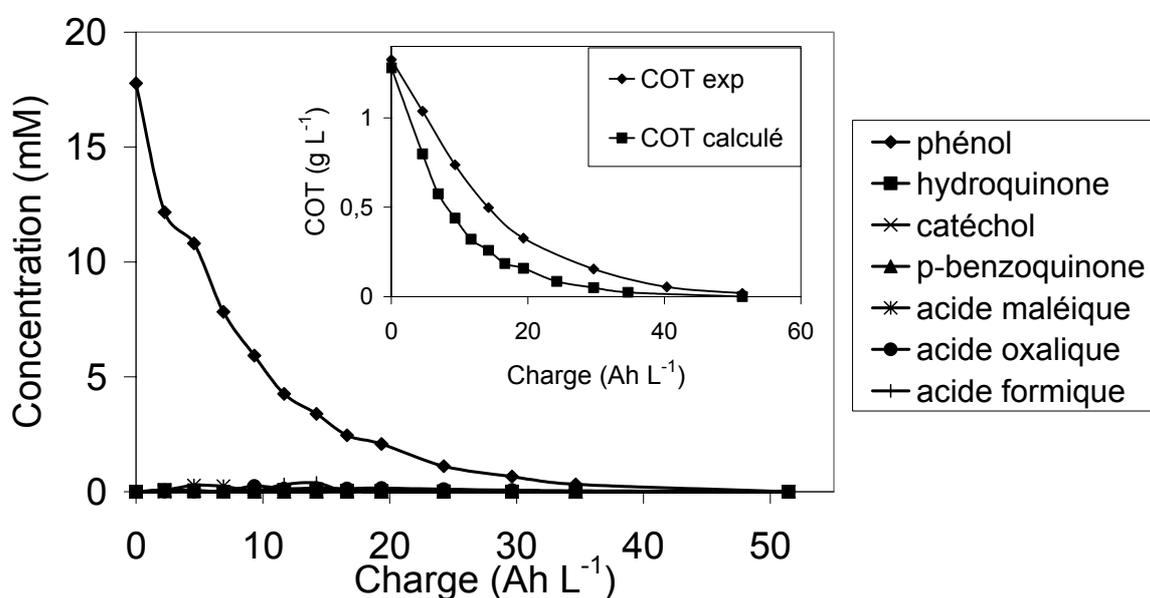


Figure III-9. Variation de la concentration des composés organiques lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ contenant $0,02 \text{ M}$ de phénol (sans séparateur). Débit = 200 L h^{-1} ; Anode : DDB ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr ; $i = 142 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^{\circ} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$. Encart : COT expérimental et calculé.



Figure III-10. Variation de la couleur des échantillons prélevés lors de l'électrolyse de 1 L de solution de H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ contenant $0,02 \text{ M}$ de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h^{-1} ; Anode : DDB ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr ; $i = 142 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_{\text{lim}}^{\circ} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

III.1.3. Conclusions

Lorsque les électrolyses sont réalisées sous une densité de courant de 47 mA cm^{-2} (inférieure à i_{lim}°), l'anode de DDB permet d'atteindre plus rapidement la disparition du phénol. Par contre, avec 142 mA cm^{-2} (supérieure à i_{lim}°), les deux matériaux d'électrodes nécessitent le même temps pour faire disparaître totalement le phénol, mais la disparition quasi-totale des intermédiaires nécessite quelques heures supplémentaires d'électrolyse. La Figure III-11 présente la variation de la concentration adimensionnelle du phénol en fonction du temps, pour les quatre électrolyses précédemment détaillées.

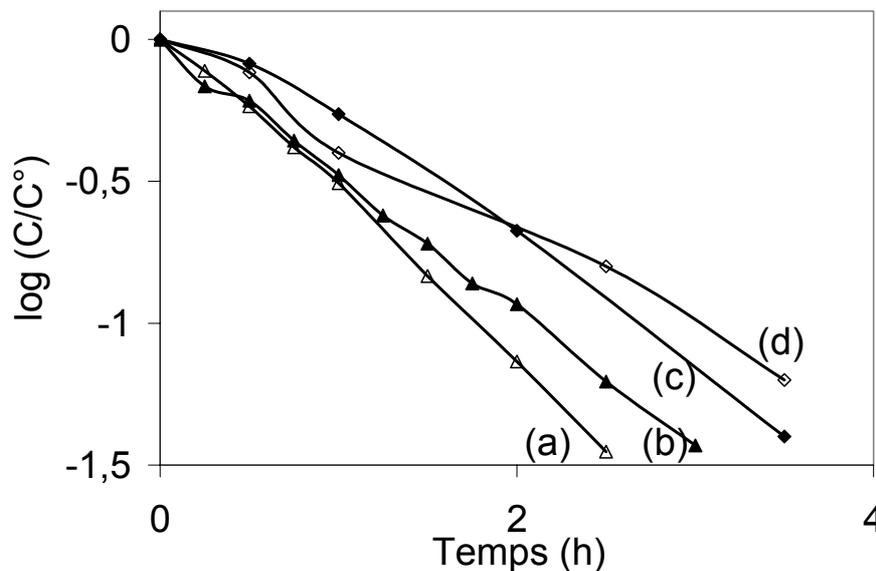


Figure III-11. Variation de la concentration adimensionnelle du phénol lors des électrolyses de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h^{-1} ; $S = 63,6 \text{ cm}^2$.
 $i = 142 \text{ mA cm}^{-2}$ (a) : PbO_2 et (b) : DDB; $i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$ (c) : DDB et (d) : PbO_2

Les courbes se regroupent en fonction de la densité de courant appliquée, plutôt que par rapport au matériau d'électrode. Les vitesses d'oxydation augmentent avec l'augmentation de l'intensité. Dans le cas des électrolyses réalisées à 142 mA cm^{-2} (courbes a et b) et jusqu'à un temps d'environ 2 h (autour de 20 Ah L^{-1}) indiquant 90% environ de disparition du phénol, les profils de concentrations sont très proches, le PbO_2 présentant même une efficacité un peu meilleure. Dans cette première zone, le profil linéaire du logarithme de la concentration est cohérent avec le fait que la plupart des réactions d'oxydation du phénol sont limitées par le transfert de matière. Toutefois, bien que le phénol disparaisse à la même vitesse sur les deux matériaux dans cette zone, le diamant a la particularité de transformer immédiatement tout le phénol en CO_2 et en eau (Figure III-9), ce qui n'est pas le cas du dioxyde de plomb.

Les courbes représentant les électrolyses réalisées à 47 mA cm^{-2} (c et d) avec les deux matériaux montrent que la vitesse de disparition du phénol est plus rapide avec le DDB. Ces courbes sont assez proches de la linéarité, ce qui indique une vitesse de disparition du phénol selon un processus limité par le transfert de matière. En effet, la densité de courant limite initiale calculée avec l'Eq. II-20 nécessite la détermination du nombre d'électrons échangés, ce nombre est fonction de la réaction prise en compte. Le Tableau III-1 donne quelques valeurs de densité de courant limite initiale calculée pour trois cas de conversion partielle de la molécule de phénol et le cas de minéralisation.

Réaction	i_{lim}° (mA cm^{-2}) Eq. II-20
$C_6H_5OH + H_2O \rightarrow C_6H_4(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	8
$C_6H_5OH + H_2O \rightarrow C_6H_4O_2 + 4H^+ + 4e$	15
$C_6H_5OH + 7H_2O \rightarrow C_4H_4O_4 + 2CO_2 + 16H^+ + 16e$	62
$C_6H_5OH + 11H_2O \rightarrow 6CO_2 + 28H^+ + 28e$	108

Tableau III-1 : Valeurs de la densité de courant limite initiale calculée avec l'Eq. II-20 dans laquelle le nombre d'électrons est déterminé par la réaction électrochimique considérée. Les calculs sont réalisés à partir d'une concentration de phénol de 20 mM.

Les valeurs contenues dans le Tableau III-1 indiquent que, par exemple, pour une densité de courant imposée de 47 mA cm^{-2} , la cinétique de la réaction d'oxydation du phénol en hydroquinone est limitée par le transfert de matière ($i_{\text{lim}}^{\circ} = 8 < i_{\text{imposé}}$) alors que la cinétique de minéralisation du phénol est limitée par le transfert de charge ($i_{\text{lim}}^{\circ} = 108 > i_{\text{imposé}}$).

La Figure III-11 montre que l'oxydation du phénol est moins efficace avec l'électrode de PbO_2 lorsque la densité de courant imposée est la plus faible. Ces légères différences observées entre les courbes (a) et (b) d'une part, et (c) et (d) d'autre part, sont peu significatives et résultent probablement de la production d'oxygène qui augmente avec l'intensité imposée et qui améliore le transfert de matière [8], ceci sera confirmé, avec nos conditions expérimentales, au § III.2.3.3.

III.2. Influence de l'intensité sur les paramètres globaux

Il a été montré précédemment que la densité de courant imposée lors de l'électrolyse influence de manière importante la concentration des intermédiaires d'oxydation du phénol. Etudions donc son effet, en utilisant les paramètres globaux d'oxydation (COT et DCO).

La disparition d'une molécule de phénol par oxydation électrochimique apparaît dès lors que deux électrons sont échangés (Tableau III-1). En effet, la variation de la concentration de phénol au cours de l'électrolyse est identique, que le phénol soit transformé en hydroquinone ou en dioxyde de carbone. Par contre, les paramètres globaux comme le carbone organique total et la demande chimique en oxygène permettent d'obtenir, en plus de l'analyse HPLC des intermédiaires d'oxydation, une évaluation de la performance de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation. Le Tableau III-2 montre quelques exemples de réactions partielles et la réaction totale d'oxydation du phénol avec les correspondances en terme de DCO et COT (en g L⁻¹), dans le cas où l'intégralité du phénol a été oxydée.

Réaction	DCO ⁰	DCO ^f	COT ⁰	COT ^f
$C_6H_5OH + H_2O \rightarrow C_6H_4(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	44,8	41,6	14,4	14,4
$C_6H_5OH + H_2O \rightarrow C_6H_4O_2 + 4H^+ + 4e$	44,8	38,4	14,4	14,4
$C_6H_5OH + 7H_2O \rightarrow C_4H_4O_4 + CO_2 + 16H^+ + 16e$	44,8	19,2	14,4	9,6
$C_6H_5OH + 11H_2O \rightarrow 6CO_2 + 28H^+ + 28e$	44,8	0	14,4	0

Tableau III-2 : Importance des paramètres globaux (DCO et COT en g L⁻¹) pour l'estimation des performances des électrolyses. Les calculs sont réalisés à partir d'une concentration de phénol de 20 mM.

Ce tableau met en évidence l'importance du suivi du COT en fonction de la densité de courant imposée, celui-ci est indicatif de la minéralisation totale des composés organiques. La DCO est aussi étudiée, en particulier en vue de déterminer les performances des électrolyses avec le rendement en courant calculé à partir des valeurs de la DCO expérimentale.

III.2.1. Variation du Carbone Organique Total

La Figure III-12 présente la variation de l'abattement en COT en fonction du temps pour trois densités de courant, en utilisant les anodes de DDB et de PbO₂. Dans tous les cas présentés,

l'efficacité de l'électrode de DDB est supérieure à celle de PbO_2 , seules les premières valeurs de 100 mA cm^{-2} sur PbO_2 et 47 mA cm^{-2} sur DDB sont proches. L'électrode de PbO_2 ne permet pas d'atteindre, dans les temps considérés (une dizaine d'heures), un abattement supérieur à 80%. La Figure III-12 permet de conclure que le temps de traitement diminue lorsque l'intensité augmente, et qu'il est possible en des temps relativement courts d'obtenir un abattement supérieur à 95% avec une électrode de DDB. Quel que soit le matériau d'électrode, l'abattement obtenu pour un même temps d'électrolyse avec les deux densités de courant les plus importantes diffère très peu, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un courant très supérieur au courant limite initial obtenu à partir de la composition de la solution. Le Tableau III-3 présente, à titre d'exemple, le temps et la charge nécessaires obtenus expérimentalement pour atteindre 65% d'abattement en COT.

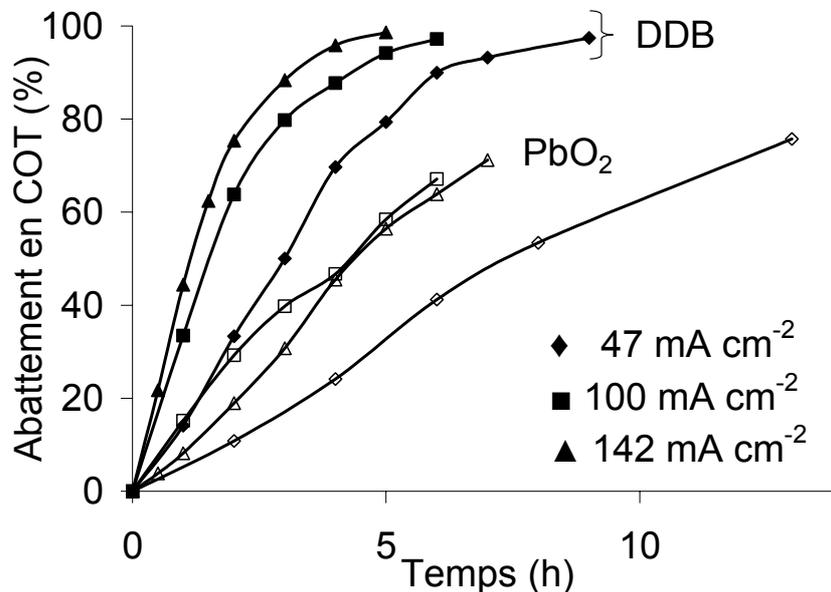


Figure III-12. Variation de l'abattement en COT en fonction du temps lors des électrolyses de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h^{-1} ; Anode : DDB ou PbO_2 ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i = 47; 100$ et 142 mA cm^{-2} . $i_{\text{lim}} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

Matériau d'électrode	Densité de courant imposée (mA cm^{-2})	Temps nécessaire (h)	Charge nécessaire (Ah L^{-1})
PbO_2	47	10,6	35
	100	6,1	40
	142	5,8	63
DDB	47	3,7	12
	100	2,1	13
	142	1,6	15

Tableau III-3 : Comparaison des temps et charges nécessaires à l'obtention de 65% d'abattement en COT.

Le Tableau III-3 montre que pour atteindre un abattement en COT donné, si la densité de courant augmente, le temps diminue avec une augmentation de la charge. L'abattement en COT est alors représenté en fonction de la charge en Figure III-13 ; deux groupes de courbes associés aux deux matériaux d'électrode sont observés de manière plus marquée qu'en Figure III-12. La représentation des résultats en fonction de la charge montre que l'abattement en COT augmente avec la diminution de l'intensité. Dans le cas du diamant, les courbes de variation du COT sont confondues pour une charge inférieure à 7 Ah L^{-1} , dans le cas des deux plus faibles densités de courant (Figure III-13). Au-delà de cette charge, l'abattement en COT pour une charge donnée est d'autant plus élevé que la densité de courant est faible, et les courbes représentatives des expériences conduites à 100 et 142 mA cm^{-2} sont relativement peu différentes. La meilleure performance est observée pour l'intensité la plus faible. Avec l'électrode de PbO_2 , l'abattement en COT au cours de la charge pour les densités de courant de 47 et 100 mA cm^{-2} sont quasi similaires jusqu'à 20 Ah L^{-1} . En travaillant à densité de courant supérieure à la densité de courant limite (108 mA cm^{-2}), l'abattement est identique pour une charge donnée.

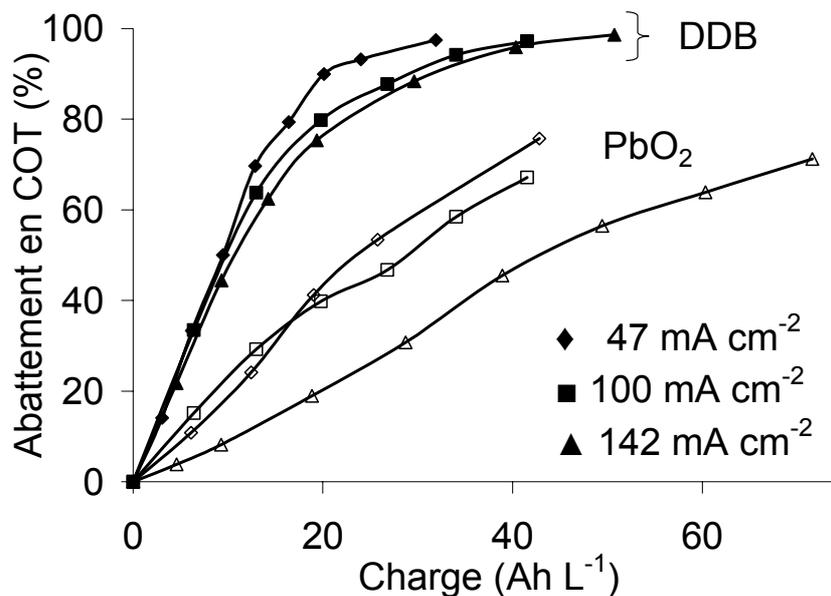


Figure III-13 : Variation de l'abattement en COT en fonction de la charge lors des électrolyses de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h^{-1} ; Anode : DDB ou PbO_2 ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i = 47; 100$ et 142 mA cm^{-2} . $i_{\text{lim}} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

III.2.2. Variation de la Demande Chimique en Oxygène

La variation de la DCO peut être représentée en fonction de la charge ou du temps, nous présentons seulement la variation en fonction de la charge. La Figure III-14 confirme le résultat obtenu Figure III-12, à savoir l'abattement en DCO est plus efficace avec le DDB

qu'avec le PbO_2 , quelle que soit la densité de courant utilisée. L'utilisation du DDB permet d'atteindre des abattements en DCO très proches de 100% alors que dans les mêmes conditions, le PbO_2 permet tout juste d'atteindre 80%. L'abattement en fonction de la charge augmente avec la diminution de la densité de courant appliquée pour les deux matériaux ; et les profils des deux plus hautes densités de courant sont assez similaires. Les courbes correspondant aux trois densités de courant avec le DDB sont très proches les unes des autres, contrairement aux courbes représentatives du PbO_2 . Cela signifie que pour le DDB, la charge nécessaire est presque identique pour un objectif d'abattement donné. Avec PbO_2 , par contre, l'augmentation de la densité de courant correspond aussi à une augmentation de la charge nécessaire. On remarque que seuls les premiers instants des électrolyses de 47 mA cm^{-2} sur PbO_2 et 142 mA cm^{-2} sur DDB sont proches, mais très rapidement la charge augmente pour atteindre un même abattement en DCO. La connaissance de la DCO expérimentale est un atout pour évaluer le rendement instantané en courant des électrolyses.

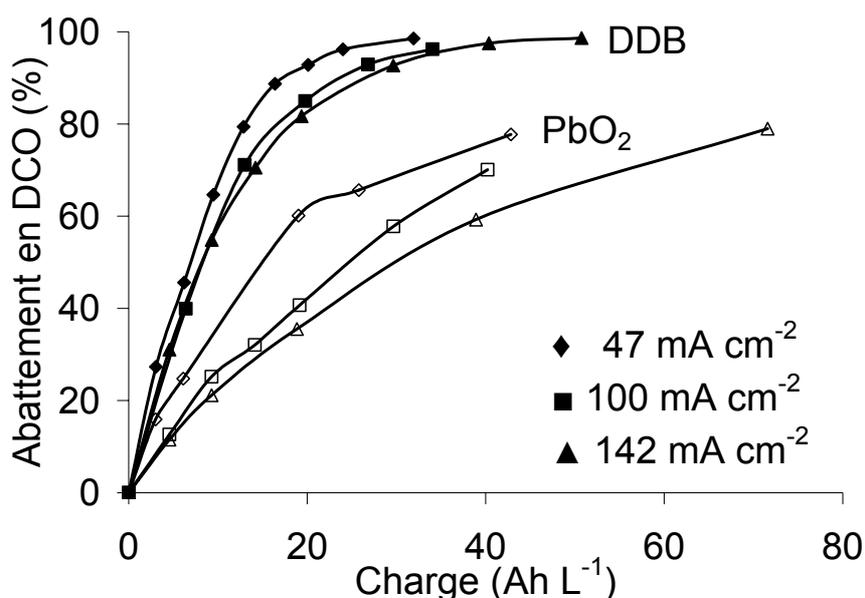


Figure III-14. Variation de l'abattement en DCO en fonction de la charge lors des électrolyses de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h^{-1} ; Anode : DDB ou PbO_2 ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i = 47; 100$ et 142 mA cm^{-2} . $i_{\text{lim}}^0 = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

III.2.3. Rendement instantané en courant

III.2.3.1. Avec une anode en dioxyde de plomb

La Figure III-15 présente les rendements instantanés en courant (Eq. II-34) obtenus lors des électrolyses à différentes densités de courant. Dans le cas de l'électrode de dioxyde de plomb, quelle que soit la densité de courant, le rendement instantané en courant calculé à partir de la

DCO ne permet pas d'atteindre 100%. La densité de courant la plus faible correspond à une zone où le transfert de charge est limitatif en début d'électrolyse, le rendement en courant devrait donc être égal à 1 jusqu'à ce que la densité de courant limite de la solution définie à partir de la DCO soit égale à la densité de courant imposée. Ceci signifie que même dans une zone limitée par le transfert de charge, une partie importante de l'énergie n'est pas utilisée pour la conversion, partielle ou totale, des composés organiques.

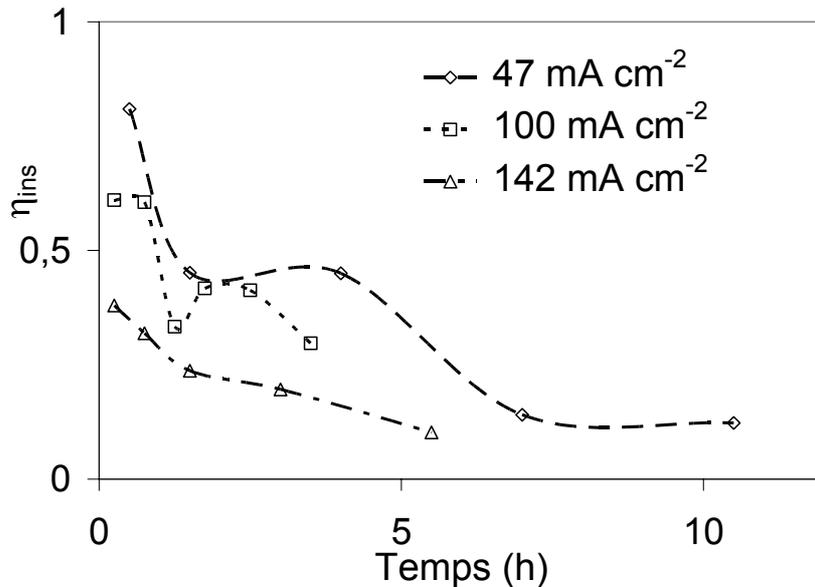


Figure III-15. Rendement en courant expérimental (Eq. II-34) lors des électrolyses de 1 L de solution de H₂SO₄ 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h⁻¹; Anode : PbO₂ (63,6 cm²) et cathode : Zr. $i = 47 ; 100 \text{ et } 142 \text{ mA cm}^{-2}$. $i_{lim}^{\circ} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$.

III.2.3.2. Avec une anode en diamant dopé au bore

La Figure III-16 présente les rendements instantanés en courant (Eq. II-34) obtenus lors de l'électrolyse à 47 mA cm⁻² avec le DDB, le rendement théorique (Eq. II-39) en trait plein et la variation de concentration du phénol. A cette densité de courant, le changement de régime cinétique de la DCO apparaît au bout d'environ 3 h d'électrolyse ; et il coïncide avec la disparition de plus de 75% de la concentration initiale de phénol. Cette figure montre bien la grande différence entre le régime cinétique de transfert de matière lorsqu'on parle de la disparition de la DCO et de la vitesse de disparition de la molécule organique initiale qui, d'après la Figure III-11 est essentiellement contrôlée par la diffusion.

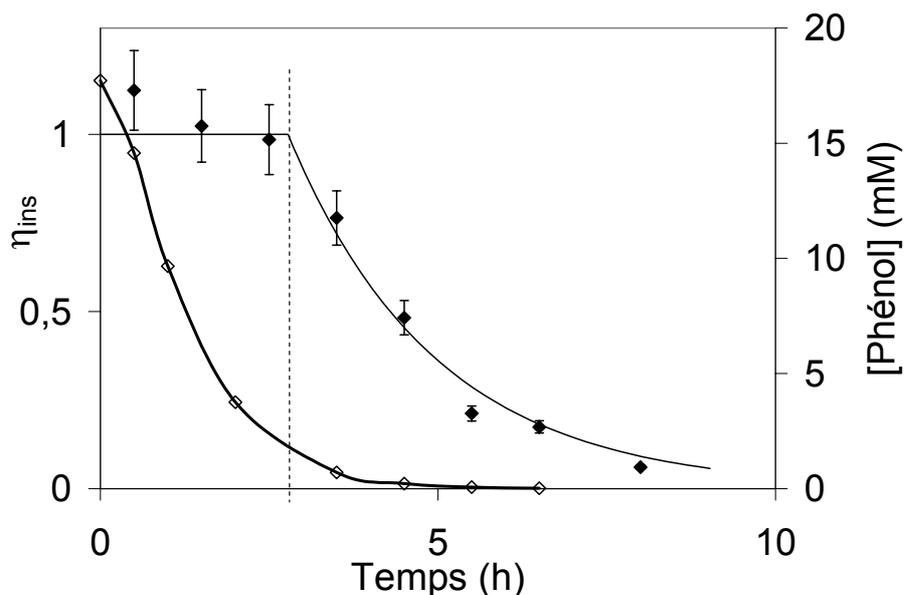


Figure III-16. Variation de la concentration du phénol et du rendement en courant expérimental (symboles) et théorique (ligne) lors des électrolyses de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol (sans séparateur). Débit = $200 L h^{-1}$; Anode : DDB ($63,6 cm^2$) et cathode : Zr. $i = 47 mA cm^{-2}$.

La Figure III-17 montre les rendements en courant obtenus pour les trois densités de courant, lorsque les électrolyses sont réalisées avec une électrode de DDB. Afin de ne pas alourdir la figure, seul le profil de rendement théorique de l'expérience à la plus faible densité de courant est représenté.

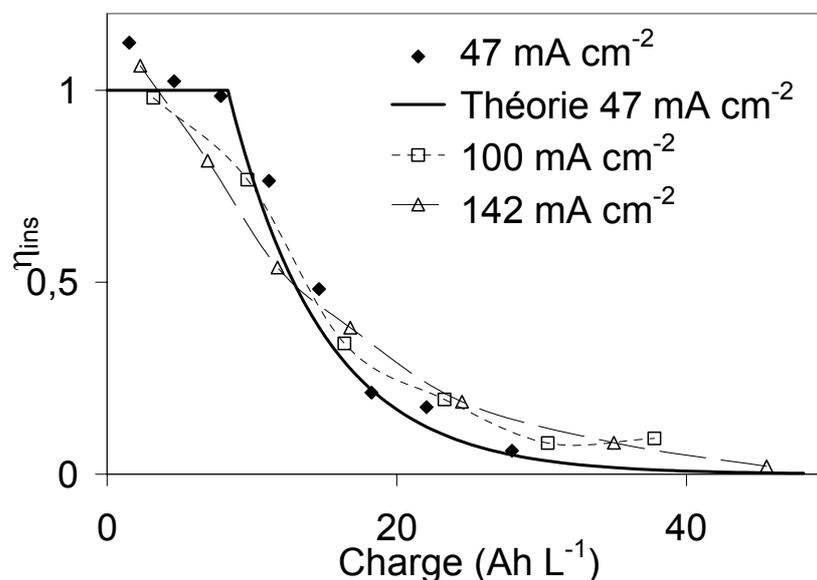


Figure III-17. Rendement en courant expérimental et théorique lors des électrolyses de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = $200 L h^{-1}$; Anode : DDB ($63,6 cm^2$) et cathode : Zr. $i = 47 ; 100$ et $142 mA cm^{-2}$. $i_{lim}^o = 108 mA cm^{-2}$.

Dans le cas de l'électrode de DDB, la représentation du rendement faradique instantané pour une densité de courant de 47 mA cm^{-2} , est en bon accord avec le profil calculé avec l'Eq. II-39. Dans les premiers instants de l'électrolyse, le rendement est proche de 1, ce qui indique que l'électrode de DDB a une activité électrocatalytique qui permet de ne pas avoir de déperdition d'énergie électrique, contrairement au cas de l'électrode de PbO_2 . Pour les plus hautes densités de courant, le rendement instantané en courant diminue au cours de l'électrolyse, ce qui est en accord avec le fait que la cinétique de disparition de la DCO soit contrôlée par la diffusion (Eq. II-32). Dans ce cas, les profils de rendement en courant pour ces deux densités de courant sont très proches, ce qui est en accord avec les observations de la Figure III-14, où les courbes d'abattement en DCO en fonction de la charge sont quasiment identiques pour ces deux cas. Le profil du rendement en courant pour la plus haute densité de courant dénote une valeur proche de 1 au début de l'électrolyse. Alors que la densité de courant limite initiale vaut 108 mA cm^{-2} à cette concentration de phénol, le rendement devrait être largement inférieur à 1 dès le début de l'électrolyse. En travaillant à de hautes densités de courant, la réaction de dégagement d'oxygène est non négligeable, la production de ces bulles modifie alors l'hydrodynamique de la cellule [8]. Nous allons voir, au prochain paragraphe, dans quelle mesure le dégagement d'oxygène augmente le transfert de matière.

III.2.3.3. Densité de courant et hydrodynamique

A la Figure III-11, nous avons vu que la vitesse de disparition du phénol était identique lors des électrolyses à 142 mA cm^{-2} avec les deux matériaux d'électrodes. Comme les profils d'abattement en DCO entre ces deux matériaux sont très différents, le rendement en courant est présenté Figure III-18, accompagné du rendement théorique (Eq. II-33). Le rendement obtenu avec l'électrode de PbO_2 est nettement inférieur à celui obtenu avec l'électrode de DDB. Par exemple à 0,75 h, le rendement vaut 81% avec le DDB alors qu'il atteint tout juste 30% avec le PbO_2 . Même dans la zone diffusionnelle, l'électrode de PbO_2 est globalement moins efficace que le DDB. Par contre, pour le DDB, les points expérimentaux ne sont pas du tout en accord avec la courbe théorique (en trait plein) calculée à partir d'une valeur de k_a proposée au § II.2.3.3, le rendement expérimental est meilleur. En ajustant la valeur du coefficient de transfert de matière, on tient compte de la modification de l'hydrodynamique de la cellule provenant d'un dégagement plus important de gaz à la surface des électrodes. En donnant au coefficient de transfert de matière la valeur de $3,3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ au lieu de la valeur

de $2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ dans l'Eq. II-33, une nouvelle courbe de rendement théorique (pointillés) est superposable aux points expérimentaux.

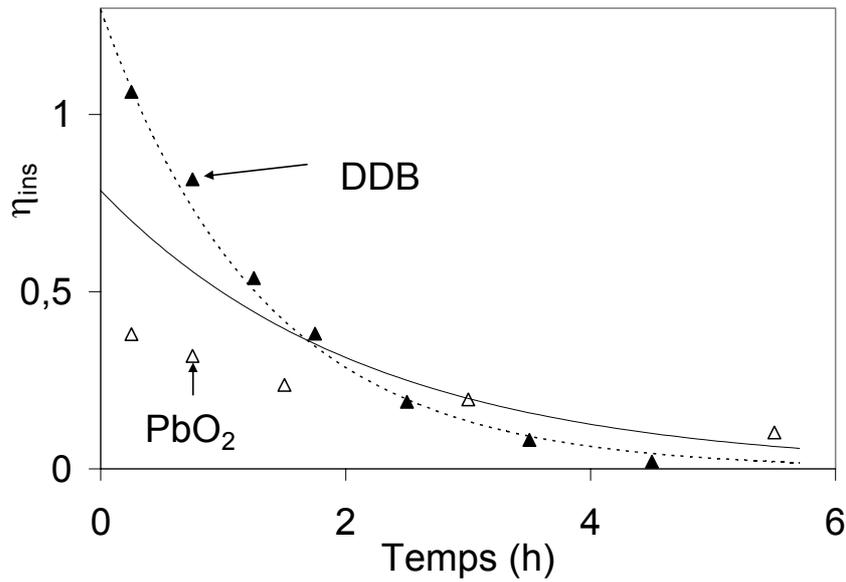


Figure III-18. Rendement en courant expérimental (symboles) et théorique (trait) lors des électrolyses de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h^{-1} ; Anode : DDB ou PbO_2 ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i = 142 \text{ mA cm}^{-2}$. $i_{\text{lim}}^\circ = 108 \text{ mA cm}^{-2}$. Trait plein : $k_d = 2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ et Pointillé : $k_d = 3,3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

Beck [9] a montré que le coefficient de transfert de matière k_d est alors la somme des contributions liées au débit de recyclage k_d^h et à la convection forcée due aux bulles k_d^b (Eq. III-1).

$$k_d = k_d^h + k_d^b \quad \text{Équation III-1}$$

Vogt [10] a testé et proposé une corrélation plus précise qui tient compte de l'influence du débit sur le rayon de la bulle avant décrochement :

$$k_d = k_d^b \left[1 + \left(\frac{k_d^h}{k_d^b} \right)^2 \right]^{0,5} \quad \text{Équation III-2}$$

Pour ces deux équations, la valeur du coefficient de transfert de matière lié au débit est fixe (Eq. II-2), avec un débit de 200 L h^{-1} , $k_d^h = 2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

Le terme k_d^b dépend du flux de production de gaz $\left(\frac{\dot{V}_G}{A} \right)$ qui est fonction de la densité de courant imposée [8] :

$$k_d^b = \text{const} \left(\frac{\dot{V}_G}{A} \right)^m D^{0,5} \quad \text{Équation III-3}$$

Dans cette équation, D est le coefficient de diffusion du gaz dans la phase liquide. La valeur de la constante est caractéristique des bulles et dépend notamment du facteur de forme, du rayon de la bulle avant décrochement et de la fraction de surface recouverte par les bulles de gaz. De nombreux auteurs ont déterminé expérimentalement la valeur de m en fonction de la nature du gaz produit. Pour le dioxygène en milieu acide, la valeur moyenne du paramètre m est égale à 0,5 [9, 11, 12]. Avec les manipulations aux deux densités de courant les plus élevées, nous allons évaluer la valeur de la constante dans les deux cas. Comme la température est régulée pour l'ensemble des expériences, le coefficient de diffusion du gaz dans la phase liquide est intégré dans la constante, nous obtenons alors :

$$\chi = \text{const} D^{0,5} = k_d^b \left(\frac{\dot{V}_G}{A} \right)^{-m} \quad \text{Équation III-4}$$

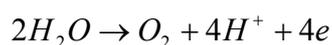
La valeur du coefficient de transfert de matière global ajusté afin de s'approcher du profil expérimental de variation de DCO est égal à $2,7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, pour une densité de courant de 100 mA cm^{-2} . Le flux de production du gaz est calculé à partir de la densité de courant utilisée pour produire du dioxygène. Pour l'électrolyse réalisée avec une densité de courant de 100 mA cm^{-2} , les premiers instants de l'électrolyse, environ 45 minutes, correspondent à un régime de transfert de charge pour la disparition de la DCO. Dans ces conditions, il n'y a pas production de dioxygène. La densité de courant choisie pour réaliser le calcul doit donc être significative, nous choisissons de nous placer au milieu de l'électrolyse ($t = 3 \text{ h}$). La densité de courant correspondant à la production d'oxygène est donc :

$$i_{O_2}(t = 3h) = i_{\text{imposé}} - i_{\text{lim}}^{\text{solution}}(t = 3h) \quad \text{Équation III-5}$$

Pour les deux densités de courant, nous choisissons de calculer la valeur de la constante χ , dans les deux cas, pour un temps de 3 h d'électrolyse. Le flux de production est donc le produit de la vitesse de production du dioxygène par le volume molaire (Eq. III-6).

$$\left(\frac{\dot{V}_G}{A} \right) = \frac{i_{O_2}}{n F} V_{\text{mol}} \quad \text{Équation III-6}$$

La réaction de production électrochimique d'une mole de dioxygène nécessite 4 électrons :



Équation III-7

Le volume molaire est calculé avec la loi des gaz parfaits, et dans les conditions opératoires considérées, T = 20°C et P = 1 Atm, le volume molaire vaut :

$$V_{mol} = \frac{RT}{P} = 24,05 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Équation III-8

Nous pouvons donc déterminer la valeur de la constante χ définie dans l'Eq. III-3, par les deux valeurs de densité de courant :

$i_{imposé}$ (A m ⁻²)	i_{O_2} (A m ⁻²)	k_d^b (m s ⁻¹) (Eq. III-1)	k_d^b (m s ⁻¹) (Eq. III-2)	$\left(\frac{\dot{V}_G}{A}\right)$ (m s ⁻¹)	χ (Eq. III-1)	χ (Eq. III-2)
1000	707	$0,7 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-5}$	$4,41 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$
1420	1234	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,62 \times 10^{-5}$	$7,69 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-3}$	$2,99 \times 10^{-3}$

Tableau III-4 : Calcul de la constante χ par les deux méthodes.

Les valeurs de la constante pour le calcul réalisé avec l'Eq. III-1 sont du même ordre de grandeur, mais l'erreur est tout de même de près de 20%. Par contre dans le cas du calcul avec la définition du transfert de matière par l'Eq. III-2, l'erreur est de 5%.

Dans ce deuxième cas, il est possible de considérer que l'erreur n'est pas significative, donc les valeurs expérimentales du coefficient de transfert de matière global évaluées graphiquement sont cohérentes. Dans le cas d'électrolyses réalisées avec des densités de courant supérieures à la densité de courant limite de la solution calculée avec la DCO, la DCO diminue exponentiellement en fonction du temps. Alors, quel que soit le courant imposé, la DCO présentera le même profil au cours du temps.

Nous pouvons alors généraliser le calcul du coefficient de transfert de matière lié aux bulles pour des électrolyses réalisées : dans notre réacteur, à densité de courant supérieure à la densité de courant limite et pour un temps de 3 h d'électrolyse, en utilisant la valeur de la constante calculée pour le cas de la densité de courant supérieure à la densité de courant limite initiale.

$$k_d^b = 2,99 \times 10^{-3} \left(\frac{i_{O_2}(t=3h)}{4F} V_{mol} \right)^{0,5}$$

Équation III-9

Il est aussi possible de définir le coefficient de transfert de matière lié aux bulles à partir de la densité de courant limite initiale de la solution et de la densité de courant imposée, lorsque celle-ci est nécessairement supérieure à la densité de courant limite initiale. La constante est alors recalculée à partir des valeurs au temps initial :

$$k_d^b = 5,69 \times 10^{-3} \left(\frac{i_{\text{imposé}} - i_{\text{lim}}^0}{4F} V_{\text{mol}} \right)^{0,5} \quad \text{Équation III-10}$$

De ce fait, il est possible de tracer sur une même courbe les trois coefficients de transfert de matière, sachant que ce graphe est valable pour le réacteur considéré, fonctionnant à densité de courant constante supérieure, dès le temps initial, à la valeur de la densité de courant limite de la solution calculée avec la DCO, et pour une température de 20°C.

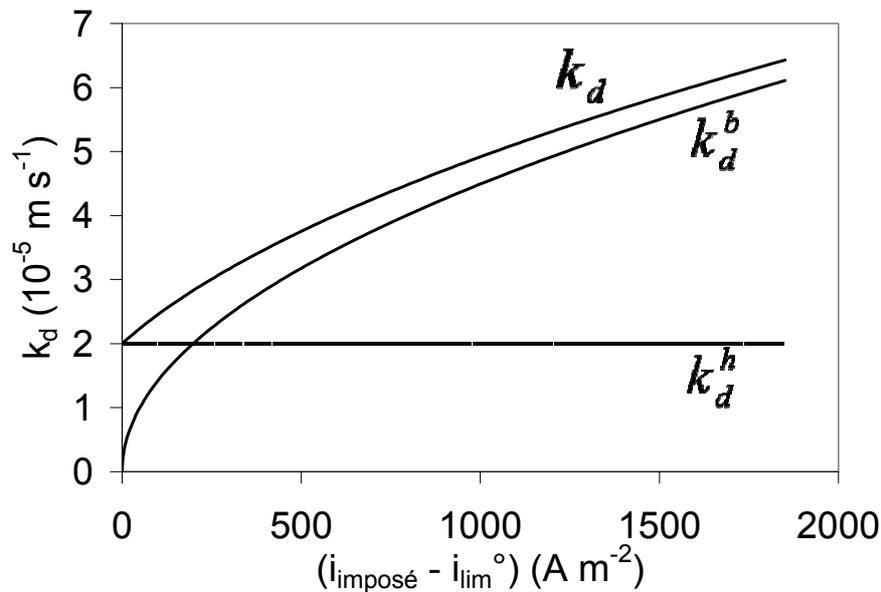


Figure III-19. Représentation du coefficient de transfert de matière lié aux bulles (Eq. III-10), lié au débit et global (Eq. III-2) pour des électrolyses de 1 L de solution de H₂SO₄ 0,1 M contenant 0,02 M de phénol ($i_{\text{lim}}^0 = 108 \text{ mA cm}^{-2}$) dans une cellule sans séparateur. Débit = 200 L h⁻¹; Anode : DDB (63,6 cm²) et cathode : Zr. T = 20°C. Valable pour $i_{\text{imposé}} > 1080 \text{ A m}^{-2}$.

La Figure III-19 montre que le k_d^b tend rapidement vers les valeurs du k_d global, cette figure montre bien l'importance et l'influence de la densité de courant imposée, et donc de la quantité de bulles susceptibles d'être formées, sur la valeur du coefficient de transfert de matière de la cellule. Donc, à haute densité de courant, en régime diffusionnel, la convection due aux bulles améliore considérablement le transfert de matière.

III.2.3.4. Conclusions

L'utilisation de ces matériaux comme anode lors de l'électrolyse du phénol permet d'atteindre 80% d'abattement en COT et DCO avec le PbO₂ et plus de 95% avec le DDB, dans les conditions opératoires considérées. Ces courbes présentant l'abattement en COT et DCO en fonction de la charge ou du temps ont permis de montrer, non seulement que les électrodes de DDB étaient plus efficaces que les électrodes de PbO₂ vis-à-vis de la dégradation électrochimique du phénol, mais aussi qu'une diminution de rendement apparaît lors de l'utilisation d'un courant élevé d'électrolyse avec les électrodes de PbO₂. L'hydrodynamique, nous l'avons vu à la Figure III-18, influence le rendement en courant ; l'effet du débit doit donc être étudié.

III.3. Influence du débit

Afin de réaliser l'électrolyse sous contrôle du transfert de charge puis de la diffusion, la densité de courant imposée est choisie inférieure à la densité de courant limite initiale de la solution. Avec les conditions opératoires d'électrolyse ($i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$, $\Phi = 200 \text{ L h}^{-1}$ et $C^0 = 20 \text{ mM}$), la cinétique d'abattement de la DCO est contrôlée par le transfert de charge jusqu'à $7,7 \text{ Ah L}^{-1}$. Cette charge critique indique que la densité de courant limite de la solution devient égale à la densité de courant imposée. La Figure III-20 présente la variation de l'abattement en COT en fonction de la charge lors de l'électrolyse des solutions de phénol sous une densité de courant de 47 mA cm^{-2} , pour des débits de 42 ; 200 et 336 L h^{-1} avec les deux matériaux d'anode. Les courbes de la Figure III-20 mettent en évidence une différence très marquée d'efficacité entre les deux matériaux d'électrode, et ce quel que soit le débit. Le profil d'abattement en COT au cours du temps est identique pour tous les débits dans le cas du dioxyde de plomb. Le fait que le débit n'ait aucune influence sur la vitesse d'oxydation signifie que la diffusion ne semble pas être le facteur limitatif du processus global de dégradation du phénol sur le PbO₂. Analysée en termes de COT, ou de DCO (non montré), la réaction est donc limitée par le transfert de charge ; cette limitation est liée aux propriétés électrocatalytiques du matériau d'électrode. Les expériences menées avec l'électrode de DDB montrent que dans une première zone, jusqu'à environ 8 Ah L^{-1} , l'abattement en COT est assez proche pour les trois débits. Par contre au-delà de cette charge, l'abattement augmente avec une augmentation du débit, cette observation est en bon accord avec le changement de

régime cinétique. Au-delà de cette charge, les performances des électrolyses réalisées avec les deux plus importants débits sont identiques. Dans cette zone, c'est l'acide formique, une molécule de petite taille, qui est l'espèce prédominante (Figure III-4) mais il se trouve à une concentration inférieure à 2 mM. Dans ces conditions, la probabilité pour une molécule de rencontrer des radicaux hydroxyles est faible et l'augmentation du débit ne permet pas d'améliorer cette probabilité. Alors, l'énergie dépensée pour augmenter le débit ne crée pas de gain d'efficacité. L'étude comparative de l'efficacité des deux matériaux d'électrode pour l'oxydation du phénol et la disparition de la toxicité de la solution est abordée maintenant en termes de consommation énergétique.

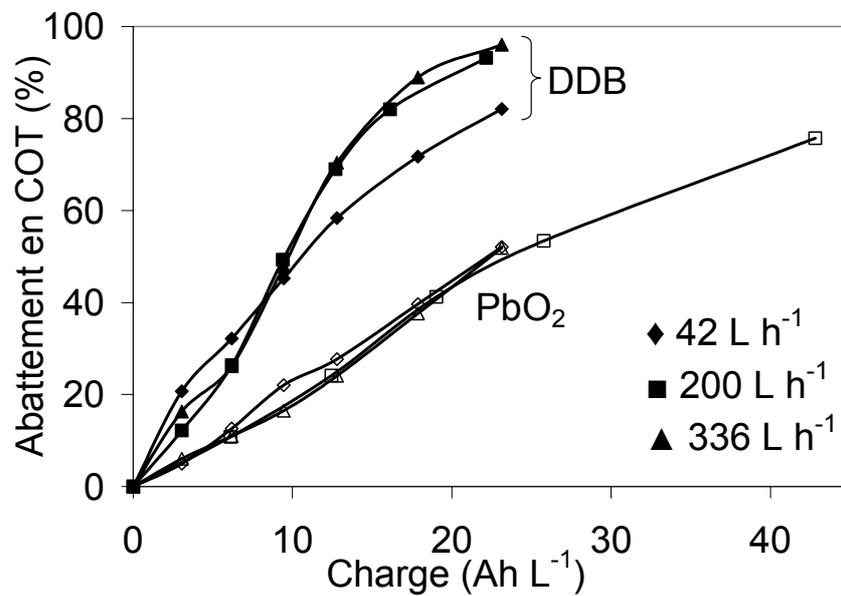


Figure III-20. Variation de l'abattement en COT en fonction de la charge lors des électrolyses de 1 L de solution de H₂SO₄ 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Anode : DDB ou PbO₂ (63,6 cm²) et cathode : Zr. $i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$. Débit = 42 ; 200 et 336 L h⁻¹.

III.4. Comparaison énergétique

Cette partie vise à évaluer les consommations énergétiques pour le traitement électrochimique de solutions de phénol en utilisant les deux matériaux d'électrode. Pour un réacteur électrochimique, fonctionnant en mode galvanostatique, l'énergie d'électrolyse est donnée par l'Eq. III-11 :

$$E = \int_t U(t) I dt \quad \text{Équation III-11}$$

La tension aux bornes de la cellule $U(t)$ est donnée par la somme des termes : $U = U^0 + \eta_A + |\eta_C| + \sum RI$. Où, U^0 est la différence de potentiel à courant nul, η_A et η_C sont respectivement les surtensions anodiques et cathodiques et $\Sigma (RI)$ représente essentiellement la chute ohmique à travers la solution ; elle résulte du passage du courant dans l'électrolyte de résistance R . La tension aux bornes est mesurée directement au cours des électrolyses, mais le Tableau III-5 fournit un ordre de grandeur des différents termes composant la tension aux bornes de la cellule, pour les deux matériaux d'électrode et pour une densité de courant de 47 mA cm^{-2} . Pour l'ensemble des électrolyses réalisées, avec trois densités de courant ainsi que les deux matériaux d'électrodes, on observe une diminution de la tension aux bornes au cours du temps. Cette diminution n'excède pas 10% dans tous les cas, et elle est moins importante avec l'électrode de DDB. La variation de la tension aux bornes est due à la variation de la chute ohmique de la solution, puisque la composition est modifiée.

Terme de tension (V)	U^0	η_A	η_C	$\Sigma (RI)$	$U(t)$ évalué	$U(t)$ moyen mesuré
Anode : PbO_2 Cathode : Zr	1,2	1,5	0,5	1	4,2	4,5
Anode : DDB Cathode : Zr	1,2	2,5	0,5	1	5,2	5,6

Tableau III-5 : Ordre de grandeur de chaque terme $U(t)$ pour une densité de courant de 47 mA cm^{-2} .
Épaisseur de la tranche d'électrolyte = 1 cm et $T = 20^\circ\text{C}$.

Le calcul d'énergie est réalisé pour une cellule traitant 1 m^3 de solution et ayant le même rapport surface / volume, que la cellule utilisée ($0,0636 \text{ cm}^{-1}$). La surface de l'électrode serait $6,36 \text{ m}^2$ et elle serait obtenue en associant plusieurs électrodes. S'il est possible, aujourd'hui de disposer d'électrodes de PbO_2 (déposé sur du titane) d'une surface unitaire de l'ordre du m^2 , des éléments en DDB d'une surface identique ne semblent pas encore disponibles commercialement. En conservant le même rapport S / V , en utilisant les mêmes densités de courant et la même composition de la solution, les ddp mesurées expérimentalement aux bornes de la cellule peuvent être utilisées à cette nouvelle échelle.

Le critère choisi pour comparer les différentes expériences est la disparition de la toxicité ; on admet que la toxicité est essentiellement liée à la présence de composés aromatiques. En effet,

le phénol est un composé toxique, mais les quinones issues de son oxydation le sont encore plus [1]. Connaissant les concentrations de ces composés au cours de l'électrolyse, il est possible d'établir la quantité de composés aromatiques présents en solution à tout instant. La stoechiométrie des réactions de production des composés aromatiques à partir du phénol initial est égale à 1 ; ceci signifie que la concentration maximale en espèces aromatiques dans la solution ne peut excéder la concentration initiale de phénol. La solution est détoxifiée dès lors que la concentration des intermédiaires quinoniques est inférieure à 1% de la concentration initiale de phénol. Nous avons vu dans la partie III.1 que la concentration de l'hydroquinone, avec l'électrode de PbO₂, n'était pas fiable de par la présence d'un composé coloré ayant le même temps de rétention. Mais nous avons aussi noté que le pic d'hydroquinone disparaissait avec la disparition de la couleur. En utilisant dans le calcul la disparition de la concentration de composés aromatiques, on réalise une erreur sur la concentration réelle à chaque instant, mais cela permet d'obtenir une valeur probablement sous-estimée de la consommation énergétique avec PbO₂. L'abattement en composé aromatique (Eq. III-12) est d'abord représenté sur la Figure III-21, en fonction du temps.

$$C_{disp} = \frac{C_{phénol}^0 - C_{arom}}{C_{phénol}^0} \times 100 \quad \text{Équation III-12}$$

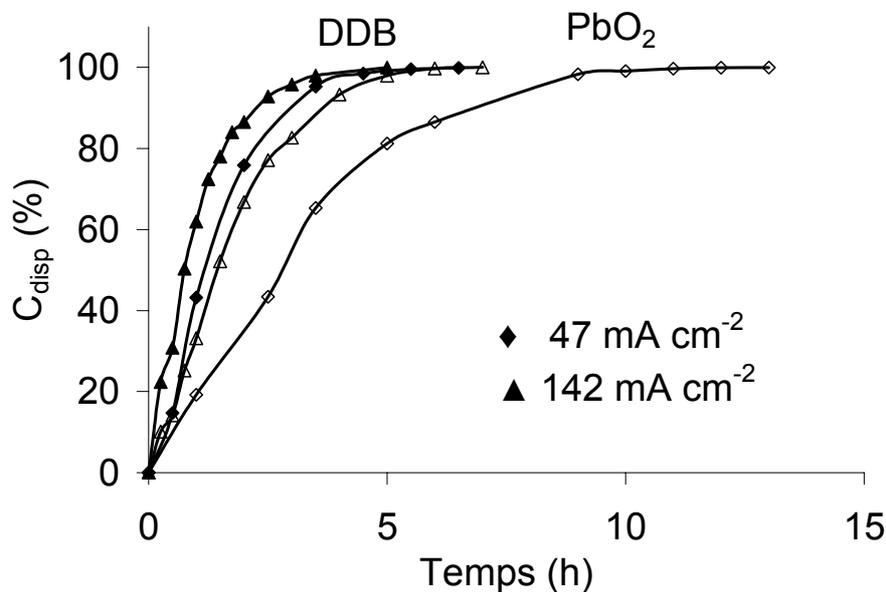


Figure III-21. Variation de l'abattement de la concentration d'aromatiques en fonction du temps lors des électrolyses de 1 L de solution de H₂SO₄ 0,1 M contenant 0,02 M de phénol dans une cellule sans séparateur. Anode : DDB ou PbO₂ (63,6 cm²) et cathode : Zr. $i = 47$ et 142 mA cm^{-2} . Débit = 200 L h^{-1} .

Tout comme à la Figure III-13 et à la Figure III-14, l'électrode de DDB permet d'atteindre un meilleur abattement que l'électrode de PbO_2 en fonction du temps. L'expérience réalisée avec l'électrode de dioxyde de plomb sous 47 mA cm^{-2} est nettement moins efficace que celles utilisant le DDB. Toutefois, on note que les manipulations réalisées sous une densité de courant de 47 mA cm^{-2} avec DDB et 142 mA cm^{-2} avec le PbO_2 permettent d'atteindre 99% d'abattement en composés aromatiques en environ 5 h (Figure III-21). Pour ces expérimentations, la quantité d'énergie nécessaire est représentée en Figure III-22. Pour détruire 99% des composés aromatiques, la quantité d'énergie nécessaire vaut 80 kWh m^{-3} (DDB, 47 mA cm^{-2}), alors qu'avec PbO_2 sous une densité de courant de 142 mA cm^{-2} , il faut 330 kWh m^{-3} . En France, le prix du kWh industriel est d'environ 5 centimes d'euros en 2006, les consommations seraient évaluées à : $4,00 \text{ € m}^{-3}$ avec l'anode de DDB et $16,50 \text{ € m}^{-3}$ avec l'anode de PbO_2 . L'électrode de diamant est donc plus efficace énergétiquement que le PbO_2 , cette différence est liée au temps de travail mais aussi à l'activité électrocatalytique, en effet rappelons qu'avec une densité de courant inférieure à la densité limite, l'activité électrocatalytique du dioxyde de plomb est largement plus faible que celle du diamant. Mais pour compléter cette étude énergétique, il faudrait aussi tenir compte du coût d'investissement des électrodes et de leur durée de vie.

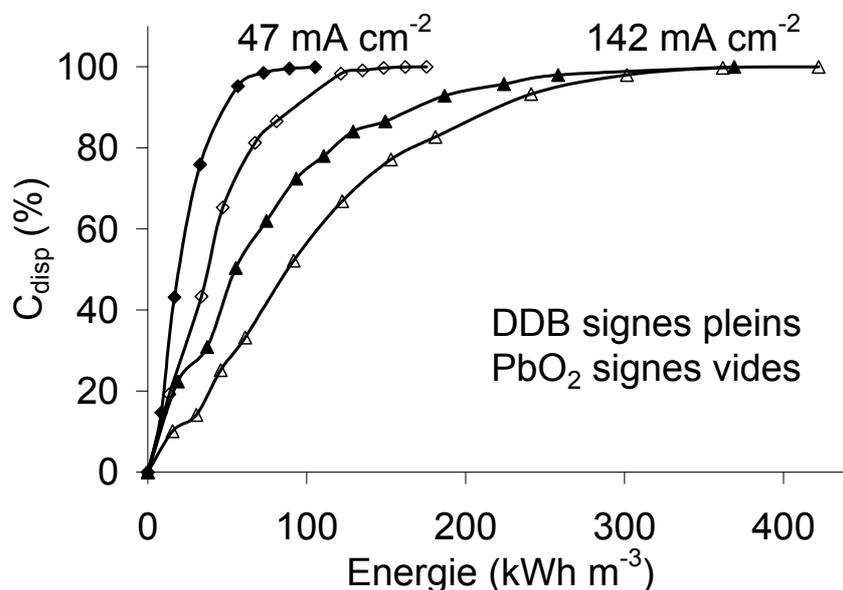


Figure III-22. Variation de l'abattement de la concentration d'aromatiques en fonction de l'énergie consommée lors des électrolyses de 1 L de solution de H_2SO_4 0,1 M contenant 20 mM de phénol dans une cellule sans séparateur. Anode : DDB ou PbO_2 ($63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i = 47$ et 142 mA cm^{-2} . Débit = 200 L h^{-1} .

III.5. Conclusions

La comparaison des performances de deux matériaux d'électrodes (PbO_2 , DDB) utilisés dans le même dispositif d'électrolyse pour la dégradation d'une molécule modèle comme le phénol a permis de mettre en évidence la différence d'activité de ces matériaux vis-à-vis du phénol et de ses intermédiaires. Sous contrôle du transfert de charge, la disparition du phénol et un fort abattement en COT et DCO est atteint beaucoup plus rapidement avec une anode en DDB qu'en PbO_2 . Lorsque la cinétique de réaction est initialement contrôlée par la diffusion, la vitesse de disparition du phénol est la même sur les deux matériaux mais en terme de COT et DCO, le DDB est largement plus efficace. De plus, la quantité et le nombre des intermédiaires de réaction sont plus importants avec PbO_2 . De ce fait, on conclut que l'activité électrocatalytique du DDB est meilleure, car le nombre d'électrons échangés pour chaque molécule est proche du nombre maximal (peu d'intermédiaires). Les ddp mesurées aux bornes de la cellule étant quasiment identiques pour une densité de courant donnée avec les deux matériaux, c'est le temps nécessaire pour atteindre la spécification qui détermine avec précision la consommation énergétique. De ce fait, la disparition du phénol et de ses intermédiaires aromatiques nécessite plus de temps avec PbO_2 donc plus d'énergie. Par exemple, les manipulations réalisées sous une densité de courant de 47 mA cm^{-2} avec DDB et 142 mA cm^{-2} avec le PbO_2 permettent d'atteindre 99% d'abattement en composés aromatiques en environ 5 h (Figure III-21). Pour ces expérimentations, la quantité d'énergie nécessaire vaut 80 kWh m^{-3} (DDB, 47 mA cm^{-2}), alors qu'avec PbO_2 sous une densité de courant de 142 mA cm^{-2} , il faut 330 kWh m^{-3} .

III.6. Références

1. C. Pulgarin, N. Adler, P. Péringer et C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Wat. Res.*, 1994. **28**: p. 887-893.
2. B. Fleszar et J. Ploszynska, An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism, *Electrochim. Acta*, 1985. **30**(1): p. 31-42.
3. C. Comninellis et C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 1993. **23**: p. 108-112.
4. N. Belhadj Tahar et A. Savall, Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/ PbO_2 Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**(10): p. 3427-3434.

5. P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, et C. Sáez, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes, *Wat. Res.*, 2005. **39**: p. 2687-2703.
6. U. Schümann et P. Gründler, Electrochemical degradation of organic substances at PbO₂ anodes: monitoring by continuous CO₂ measurements, *Wat. Res.*, 1998. **32**(9): p. 2835-2842.
7. P. Cañizares, J.A. Domínguez, M.A. Rodrigo, J. Villaseñor, et J. Rodríguez, Effect of the Current Intensity in the Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes at an Activated Carbon and Steel Anode, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999. **38**: p. 3779-3785.
8. H. Vogt, *Gas-Evolving Electrodes*, dans *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, E. Yeager, et al., Editors. 1983, Plenum Press: New York. p. 445-489.
9. T.R. Beck, A contribution to the theory of electrolytic chlorate formation, *J. Electrochem. Soc.*, 1969. **116**: p. 1038-1041.
10. H. Vogt, Mass transfert at gas-evolving electrodes with superposition of hydrodynamic flow, *Electrochim. Acta*, 1978. **23**: p. 203-205.
11. L.J.J. Janssen et J.G. Hoogland, The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer, *Electrochim. Acta*, 1970. **15**: p. 1013-1023.
12. L.J.J. Janssen et J.G. Hoogland, The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer, II., *Electrochim. Acta*, 1973. **18**: p. 543-550.

CHAPITRE IV

OXYDATION DES ACIDES
CARBOXYLIQUES SIMPLES

Table des matières

IV.1. Etude électrochimique	117
IV.1.1. Acides seuls en solution	117
IV.1.1.1. L'Acide Maléique (AM)	117
IV.1.1.2. L'Acide Oxalique (AO)	118
IV.1.1.3. L'Acide Formique (AF)	119
IV.1.1.4. Conclusions	120
IV.1.2. Solutions contenant plusieurs acides	120
IV.1.2.1. Acide Maléique et Acide Formique	120
IV.1.2.2. Acide Maléique et Acide Oxalique	121
IV.1.2.3. Acide Maléique, Acide Oxalique et Acide Formique	122
IV.1.2.4. Conclusions	123
IV.2. Etude cinétique comparative	123
IV.2.1. L'Acide Maléique	124
IV.2.1.1. Variation des concentrations au cours de l'électrolyse	124
IV.2.1.2. Variation des paramètres globaux	126
IV.2.1.3. Contribution des intermédiaires identifiés	127
IV.2.2. Acide Maléique et Acide Formique	127
IV.2.3. Acide Maléique et Acide Oxalique	129
IV.2.4. Acide Maléique, Oxalique et Formique présents simultanément dans la même solution	132
IV.2.5. Conclusions	133
IV.3. Performance des électrolyses galvanostatiques	133
IV.3.1. L'Acide Maléique	133
IV.3.2. Rendement en courant dans le cas de solutions contenant 2 ou 3 acides	135
IV.3.2.1. Acide Maléique et Acide Formique	135
IV.3.2.2. Acide Maléique et Acide Oxalique	136
IV.3.2.3. Acides Maléique, Oxalique et Formique présents simultanément	136
IV.3.3. Conclusions	137
IV.4. Influence de l'électrolyte support	139
IV.4.1. Mise au point bibliographique	139
IV.4.2. Influence de l'acide perchlorique	140
IV.4.2.1. Paramètres Globaux et Rendement en Courant	140
IV.4.2.2. Variation des concentrations	143
IV.4.3. Mécanisme d'oxydation de l'acide maléique : intervention de l'électrolyte support	146
IV.4.3.1. Réactivité de l'acide perchlorique	146
IV.4.3.2. Rôle de la contre électrode	146
IV.4.3.3. Proposition sur le rôle de l'acide perchlorique	148

IV.4.4. Conclusions	152
IV.5. Influence de la densité de courant	153
IV.5.1. Variation des paramètres globaux	153
IV.5.2. Variation des concentrations des acides	155
IV.5.2.1. <i>Acide Maléique</i>	155
IV.5.2.2. <i>Acide Oxalique</i>	156
IV.5.2.3. <i>Acide Formique</i>	157
IV.5.3. Conclusions	158
IV.6. Conclusions	159
IV.7. Références	161

IV. OXYDATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES SIMPLES

L'étude cinétique de la dégradation électrochimique des composés contenant un groupe phényl a mis en évidence le passage par des intermédiaires résultant de l'ouverture du cycle aromatique [1, 2]. Ces intermédiaires sont essentiellement l'acide maléique (AM), un diacide composé de 4 atomes de carbone en configuration cis et des acides carboxyliques, parmi lesquels on trouve les acides oxalique (AO) et formique (AF). Un intérêt tout particulier est porté à l'acide maléique, car c'est le composé charnière entre les cycles aromatiques et les chaînes aliphatiques.

IV.1. Etude électrochimique

IV.1.1. Acides seuls en solution

Des voltamogrammes cycliques de solutions d'acide perchlorique 1 M contenant différentes concentrations de chacun des acides (de 0,0001 ou 0,001 à 0,25 M) ont été réalisés.

IV.1.1.1. L'Acide Maléique (AM)

Les voltamogrammes cycliques des solutions à différentes concentrations en acide maléique (de 0,0001 à 0,25 M) sont reportés à la Figure IV-1. Les courbes correspondant aux plus faibles concentrations (0,0001 et 0,001 M) présentent un courant spécifique d'oxydation situé dans la zone de décharge de l'eau (2,0 à 2,1 V / ESM). Cañizares *et al.* [3] ont observé le même comportement de l'acide maléique dans cette gamme de concentration (< 0,004 M), l'oxydation de l'acide maléique est alors réalisée par transfert direct d'électrons. Ce nombre d'électrons n'a pas été déterminé.

Pour les concentrations d'AM supérieures à 0,01 M, les voltamogrammes sont situés en dessous de la courbe du solvant. L'activité de la surface de l'électrode est donc réduite. Or l'électrode ayant été prétraitée par anodisation dans l'acide sulfurique avant chaque cycle, l'état de surface initial est le même pour chacune des courbes considérées. Chollier *et al.* [4] ont mis en évidence, à température ambiante, une forte adsorption de l'AM sur du Pt, empêchant le transfert direct d'électrons. Bien que l'électrode de DDB soit reconnue pour sa faible capacité d'adsorption [5], des travaux antérieurs ont montré que le triclosan [6] et

l'acide malique [7] sont adsorbés. Nous pouvons admettre que l'inhibition de la surface résulte de l'adsorption de l'AM. L'adsorption est un phénomène spontané qui stabilise l'état du système, l'oxydation de l'AM devient plus difficile. Au-delà de 0,05 M, la surface est probablement totalement saturée, car les courbes n'évoluent presque plus.

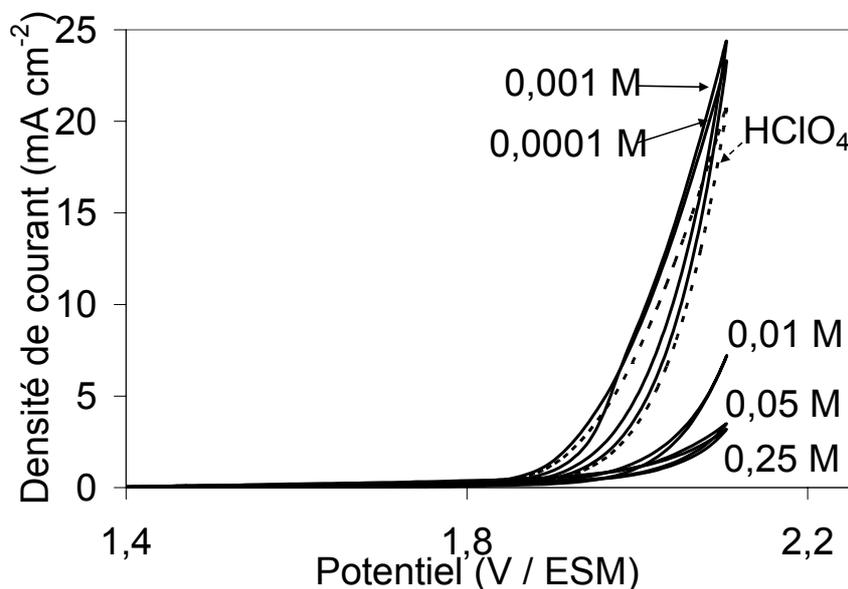
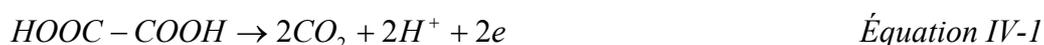


Figure IV-1. Voltammogrammes cycliques pour différentes concentrations d'acide maléique dans une solution d'acide perchlorique 1 M. Electrode de travail : DDB (0,196 cm²), Contre électrode : Pt, Electrode de référence : ESM. Vitesse de balayage : 50 mV s⁻¹.

IV.1.1.2. L'Acide Oxalique (AO)

La Figure IV-2 présente les voltammogrammes cycliques de solutions d'acide oxalique pour des concentrations comprises entre 0,001 et 0,25 M. L'augmentation de la concentration de l'AO ($\geq 0,05$ M) laisse apparaître une vague d'oxydation avant la décharge de l'eau. L'acide oxalique est donc oxydé directement à l'électrode, sans transfert d'atomes d'oxygène comme indiqué en Eq. IV-1.



Au potentiel de 2 V / ESM, le rapport des valeurs de l'intensité des pseudo-plateaux est comparable à celui des concentrations pour les deux solutions les plus concentrées (0,05 et 0,25 M). Dans ces conditions, cette réaction semble donc limitée par le transfert de matière. Pour des concentrations comprises entre 0 et 0,004 M, Cañizares *et al.* [3] avaient aussi observé un courant d'oxydation de l'AO avant la décharge de l'eau en milieu acide sulfurique / sulfate de sodium (pH = 2). Par contre, dans d'autres études, des voltammogrammes de l'AO réalisés en milieu acide perchlorique n'avaient pas démontré de pic avant la décharge de l'eau

car les balayages avaient été réalisés jusqu'à un potentiel de 1,8 V / ESM [8-10] ou 1,9 V / ESM [11].

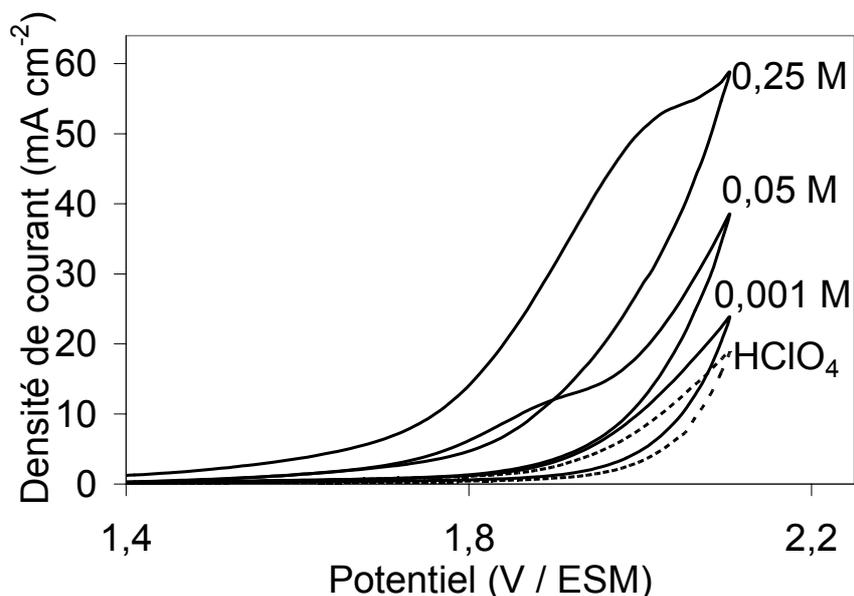


Figure IV-2. Voltammogrammes cycliques pour différentes concentrations d'acide oxalique dans une solution d'acide perchlorique 1 M. Electrode de travail : DDB (0,196 cm²), Contre électrode : Pt, Electrode de référence : ESM. Vitesse de balayage : 50 mV s⁻¹.

IV.1.1.3. L'Acide Formique (AF)

Dans le cas de l'acide formique (Figure IV-3), une vague d'oxydation apparaît avant la décharge de l'eau.

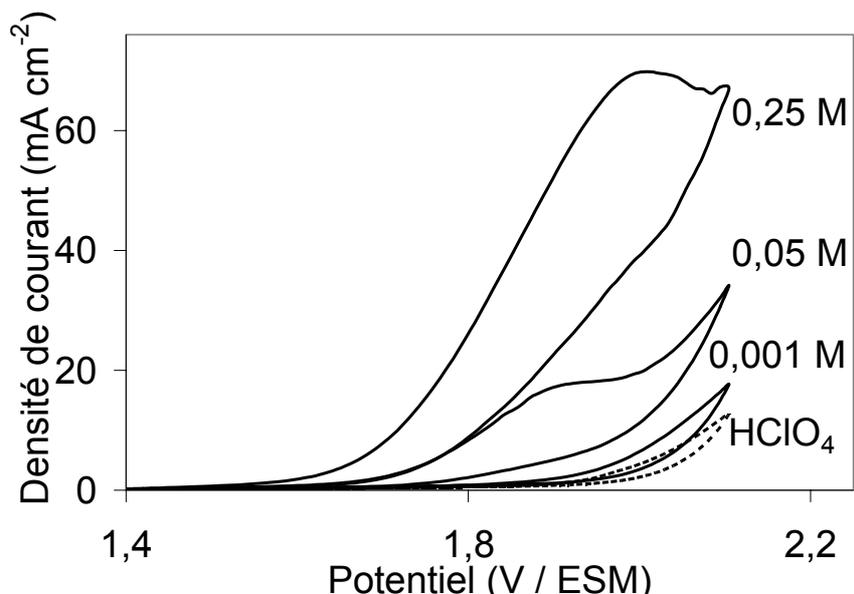


Figure IV-3. Voltammogrammes cycliques pour différentes concentrations d'acide formique dans une solution d'acide perchlorique 1 M. Electrode de travail : DDB (0,196 cm²), Contre électrode : Pt, Electrode de référence : ESM. Vitesse de balayage : 50 mV s⁻¹.

Comme pour l'acide oxalique, la densité de courant mesurée sur les pseudo-plateaux (2 V / ESM) varie proportionnellement avec la concentration. Nous pouvons admettre que l'oxydation directe de l'AF est limitée par le transfert de matière. De même que pour l'AO, l'oxydation de l'AF peut avoir lieu par simple transfert d'électrons (Eq. IV-2).



Aussi dans le cas de l'AF, des balayages stoppés avant 2,1 V / ESM n'avaient pas mis en évidence le pic avant la décharge de l'eau [8-11].

IV.1.1.4. Conclusions

L'acide formique et l'acide oxalique sont oxydés par transfert direct d'électrons avant le potentiel standard de production des radicaux hydroxyles par oxydation de l'eau (2,1 V / ESM, ou 2,75 V / ESH) [12]. Dans les conditions potentiostatiques, l'oxydation de l'AM est inhibée par son adsorption sur l'électrode de DDB.

IV.1.2. Solutions contenant plusieurs acides

Des solutions aqueuses contenant simultanément l'AM avec d'autres acides (chacun à une concentration de 0,05 M), dans l'acide perchlorique 1 M, ont été étudiées par voltamétrie cyclique.

IV.1.2.1. Acide Maléique et Acide Formique

Le voltamogramme de la solution contenant les deux acides, présenté à la Figure IV-4, montre une allure proche de la courbe obtenue pour l'acide maléique seul. Alors que l'acide formique, lorsqu'il est seul en solution, présente un pic avant la décharge de l'eau, la présence d'acide maléique dans le milieu bloque l'activité de l'électrode. Dans la zone de potentiel comprise entre 1,7 et 2,1 V / ESM, un courant d'oxydation supérieur à celui de l'AM seul est perceptible pour la solution contenant les deux acides. L'oxydation de l'AF est donc ralentie en raison de l'adsorption de l'AM sur l'électrode.

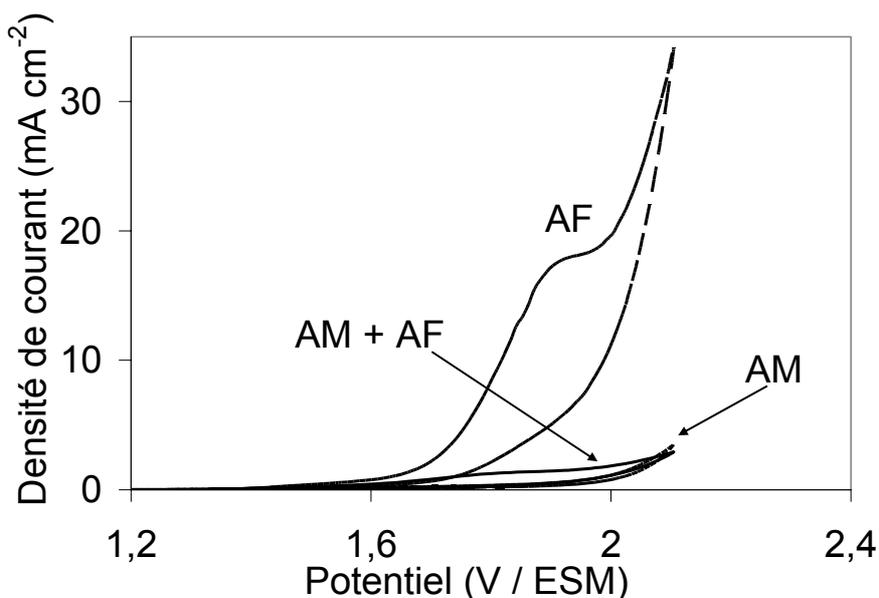


Figure IV-4. Voltammogrammes cycliques de solutions contenant 0,05 M d'AM, 0,05 M d'AF et 0,05 M de AM et AF dans HClO₄ 1 M. Electrode de travail : DDB (0,196 cm²), Contre électrode : Pt, Electrode de référence : ESM. Vitesse de balayage : 50 mV s⁻¹.

IV.1.2.2. Acide Maléique et Acide Oxalique

Pour une solution contenant l'acide maléique et l'acide oxalique (Figure IV-5), le comportement est du même type qu'avec une solution contenant l'AM et l'AF (§ IV.1.2.1).

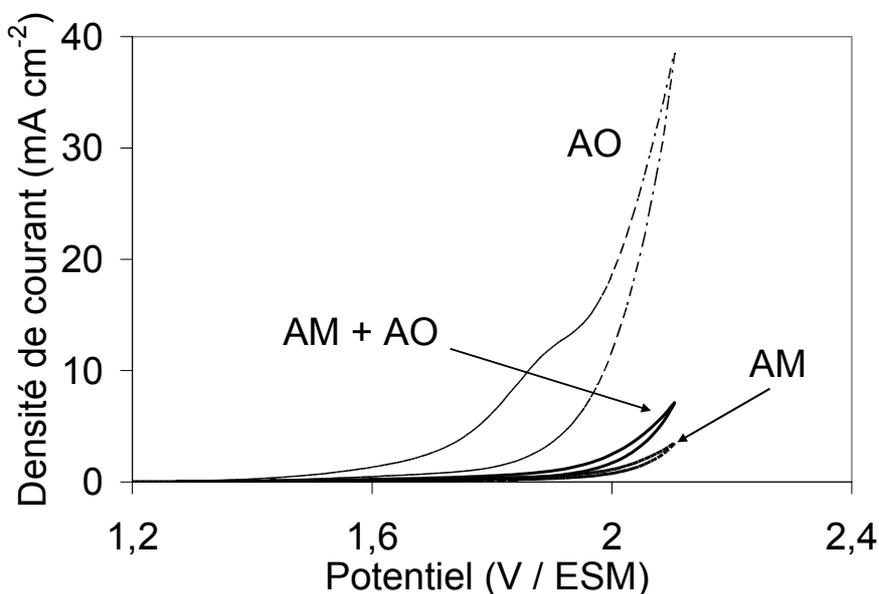


Figure IV-5. Voltammogrammes cycliques de solutions contenant 0,05 M d'AM, 0,05 M d'AO et 0,05 M de AM et AO dans HClO₄ 1 M. Electrode de travail : DDB (0,196 cm²), Contre électrode : Pt, Electrode de référence : ESM. Vitesse de balayage : 50 mV s⁻¹.

L'AO peut s'oxyder directement à la surface de l'électrode. Il s'agit probablement d'un transfert direct d'électrons puisque la vague s'étale de 1,6 à 1,9 V / ESM, avant l'oxydation

de l'eau (courbe AO, Figure IV-5). Dans la zone de potentiel d'oxydation de l'AO (environ 1,6 - 1,9 V / ESM), le voltamogramme de la solution contenant l'AM et l'AO montre un courant d'oxydation très faiblement supérieur à celui de l'AM seul (Figure IV-5). Par contre, dans la zone de potentiel juste avant la décharge de l'eau, de 2 à 2,1 V / ESM, la densité de courant augmente par rapport à celle de l'AM seul. Dans la zone de potentiel caractéristique de l'oxydation de l'acide oxalique, l'acide maléique a donc modifié la surface de l'électrode, en empêchant le transfert direct d'électrons entre l'AO et la surface de DDB.

IV.1.2.3. Acide Maléique, Acide Oxalique et Acide Formique

La Figure IV-6 montre les voltamogrammes cycliques comparés de chacun des acides seuls en solution et d'une solution contenant simultanément les trois acides à la même concentration. Comme dans les deux cas précédemment étudiés, la présence de l'acide maléique modifie probablement la surface de l'électrode ce qui ralentit considérablement le transfert direct d'électrons avec les molécules d'acide oxalique et formique.

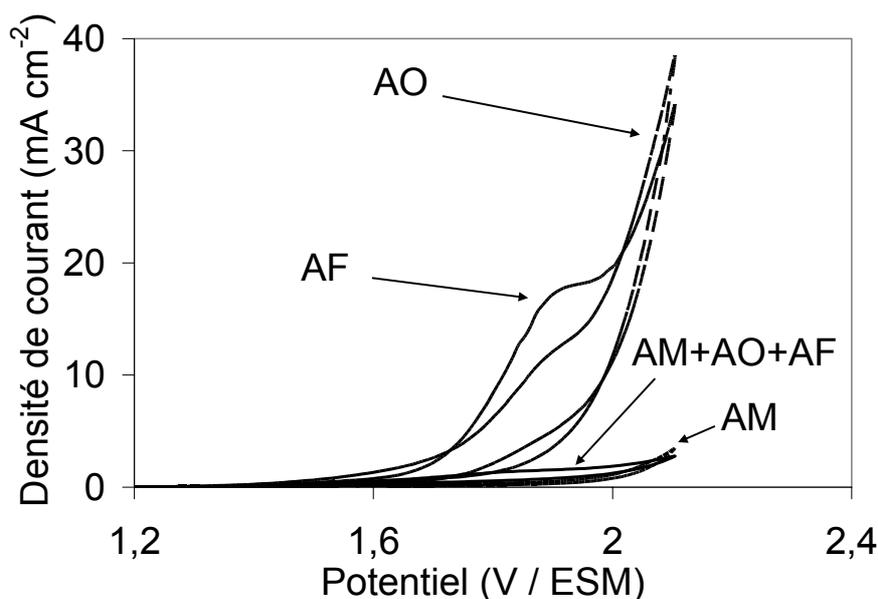


Figure IV-6. Voltamogrammes cycliques de solutions contenant 0,05 M d'AM, 0,05 M d'AO et 0,05 M de AM, AO et AF dans HClO₄ 1 M. Electrode de travail : DDB (0,196 cm²), Contre électrode : Pt, Electrode de référence : ESM. Vitesse de balayage : 50 mV s⁻¹.

Le profil obtenu dans le cas d'une solution contenant les trois acides est ressemblant au comportement déjà observé en Figure IV-4 dans une solution contenant seulement l'AM et l'AF. En effet, dans la zone correspondant aux pseudo plateaux d'oxydation de l'AO et de l'AF (1,9 V / ESM), un léger courant d'oxydation étendu sur une large plage de potentiel (de

1,6 à 2,1 V / ESM) est observé. La zone précédant la décharge du solvant ne permet pas de distinguer une densité de courant supérieure à l'AM seul, comme à la Figure IV-5.

IV.1.2.4. Conclusions

La présence de l'acide maléique à la concentration de 0,05 M implique une importante diminution de la densité de courant des pseudos-plateaux caractéristiques de l'oxydation de l'AO et de l'AF. La présence de l'AM inhibe donc l'oxydation directe de l'AO et de l'AF. On peut supposer que l'adsorption de l'AM empêche le transfert direct d'électrons entre ces acides et l'électrode. En mode potentiostatique, il est nécessaire de fixer une valeur de potentiel suffisamment élevée pour démarrer le mécanisme d'oxydation. Les études suivantes seront réalisées en mode galvanostatique de manière à se situer dans la zone de décharge de l'eau. Les performances des électrolyses seront analysées à l'aide de paramètres globaux, et l'étude cinétique comparée se basera sur les concentrations obtenues par analyses HPLC.

IV.2. Etude cinétique comparative

Les électrolyses réalisées à hautes densités de courant permettent la production de radicaux hydroxyles. Les constantes de vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques sont, en général, plus faibles pour les chaînes courtes saturées [13]. Pour les acides carboxyliques considérés, ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau IV-1.

Réaction	Constante de vitesse (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
$C_4H_4O_4 + OH^\bullet \rightarrow HOOC - C^\bullet H - CHOH - COOH$	6×10^9	[14]
$HOOC - COOH + OH^\bullet \rightarrow$	$1,4 \times 10^6$	[15]
$HCOOH + OH^\bullet \rightarrow C^\bullet OOH + H_2O$	$1,3 \times 10^8$	[16]

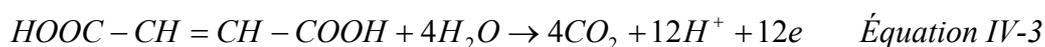
Tableau IV-1 : Constantes de vitesse de réaction de acides carboxyliques avec les radicaux hydroxyles.

La comparaison des constantes de vitesses de réaction des composés organiques avec les radicaux hydroxyles permet de comprendre les vitesses d'oxydation des composés mis initialement dans la même solution. En effet, dans une solution contenant l'AO et l'AF, à la

même concentration, la disparition quasi-totale de l'AF est achevée avant que l'oxydation de l'AO ne débute [8, 9]. Le Tableau IV-1 montre que la constante de vitesse de réaction de l'AF avec les radicaux hydroxyles est 100 fois plus élevée que celle correspondant à l'AO.

IV.2.1. L'Acide Maléique

L'acide maléique, à une concentration de 0,09 M dans de l'acide perchlorique 1 M, a été oxydé sous une densité de courant constante de 40 mA cm⁻². Avec un débit de 200 L h⁻¹, la densité de courant limite calculée avec la DCO (Eq. II-27) vaut 210 mA cm⁻². L'équation de minéralisation de ce composé s'écrit :



IV.2.1.1. Variation des concentrations au cours de l'électrolyse

Les analyses HPLC réalisées au cours de l'électrolyse montrent simultanément la diminution de la concentration d'AM et la formation de petites quantités d'AO et d'AF (Figure IV-7). La courbe de concentration de l'acide maléique présente un premier changement de pente autour de 4 Ah L⁻¹ (disparition de 60% de l'AM) puis un second vers 11 Ah L⁻¹ (disparition de 95% de l'AM). La première zone semble relativement linéaire, la vitesse de disparition de l'acide maléique est donc constante. Dans la deuxième zone, la diminution de la concentration de l'AM est aussi assez linéaire, mais la vitesse est moins importante que dans la première zone. Enfin, au-delà de 11 Ah L⁻¹, la concentration de l'acide maléique varie beaucoup plus lentement, probablement selon une exponentielle décroissante. L'oxydation électrochimique de l'AM (10 mM) dans la région de décharge de l'eau avec une électrode de diamant dopé au bore a été réalisée par Cañizares *et al.* [3], dans une solution de Na₂SO₄ (5 g L⁻¹, pH = 2). Une seule zone linéaire avait été observée, jusqu'à 80% de disparition du composé initial.

Au tout début de la réaction (charge < 2 Ah L⁻¹), la diminution de la concentration d'acide maléique semble résulter à peu près exclusivement de sa dégradation complète en CO₂ et H₂O. En effet, la diminution de la concentration de l'AM ($\Delta C = 0,026$ M) n'est que très faiblement compensée par les quantités d'acides oxalique et formique formés en solution. De plus, la Figure IV-9 montre que la variation de COT calculé avec les valeurs de concentration obtenues lors des analyses HPLC est très peu différente de celle donnée par la mesure directe. Johnson *et al.* [17] avaient montré que la quantité de dioxyde de carbone produite lors de l'électrolyse d'acide maléique avec une électrode de PbO₂ était plus importante au tout début de l'électrolyse.

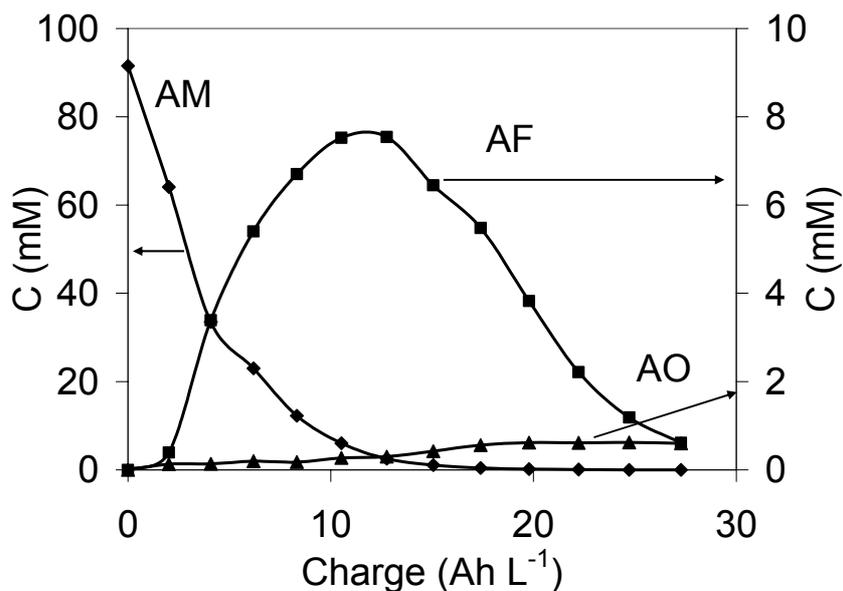


Figure IV-7. Variation des concentrations des acides lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution de HClO₄ 1 M contenant 0,09 M d'acide maléique. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 210 \text{ mA cm}^{-2}$.

La Figure IV-7 montre que lors du processus d'oxydation de l'AM, il se forme une quantité plus importante d'AF que d'AO. Un maximum de concentration de l'acide formique est atteint quand la quantité d'acide maléique devient presque nulle (vers 11 Ah L^{-1}). Ce maximum de concentration correspond à 8 mM et donc à environ un dixième de la concentration initiale d'AM. Mais la concentration mesurée de l'AF à chaque instant de l'électrolyse, tout comme l'AO, résulte de sa production par oxydation de l'AM mais aussi de sa disparition par oxydation. De ce fait, l'oxydation de l'acide maléique conduit soit à une production plus importante d'AF que d'AO, soit la vitesse d'oxydation de l'AO est plus rapide. Le profil de concentration de l'AO présente un plateau entre 15 Ah L^{-1} et 32 Ah L^{-1} , charge à partir de laquelle la concentration commence à baisser (non présenté en Figure IV-7). La présence de ce plateau est soit la résultante d'un équilibre des vitesses de disparition et d'apparition, soit synonyme d'une faible électroactivité couplée à une faible production. L'acide oxalique est souvent l'intermédiaire résiduel principal d'oxydation des composés organiques [2, 18] avec une électrode de DDB, donc la présence de ce plateau est sûrement synonyme d'une plus grande difficulté de l'acide oxalique à être oxydé. Alors, le processus d'oxydation de l'acide maléique favorise l'apparition de l'acide formique plutôt que l'acide oxalique.

IV.2.1.2. Variation des paramètres globaux

La Figure IV-8 montre les variations de DCO et COT au cours de l'électrolyse d'une solution d'acide maléique à 0,09 M.

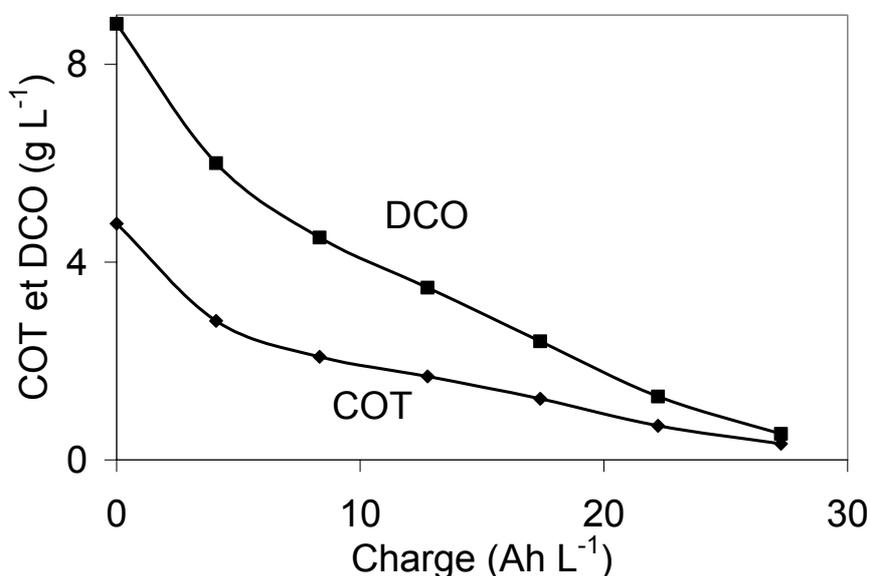


Figure IV-8. Variation du COT et de la DCO en fonction de la charge lors de l'électrolyse galvanostatique d'une solution d'acide perchlorique 1 M contenant 0,09 M d'AM (0,5 L). Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 210 \text{ mA cm}^{-2}$.

L'acide maléique peut être quasiment entièrement minéralisé sur l'électrode de DDB ; en effet, pour une charge de 27 Ah L^{-1} , les abattements en COT et DCO atteignent respectivement 93% et 94%. Durant la première phase de l'électrolyse (théoriquement jusqu'à 24 Ah L^{-1}), la réaction est sous contrôle du transfert de charge du point de vue de la DCO ; la vitesse de disparition de la DCO devrait donc être constante. Pourtant, un changement de pente est observé pour les courbes de DCO et de COT vers 4 Ah L^{-1} (abattement de 30 à 40%). Sur la Figure IV-7, le même changement de pente se produit sur la courbe représentant la concentration de l'AM. De part et d'autre de cette charge, les profils sont linéaires, indiquant que dans chacune des zones les vitesses de disparition du COT et de la DCO sont constantes. L'oxydation de l'acide maléique est susceptible de donner lieu à divers intermédiaires, mais leur identification exhaustive est un problème délicat [19-23] souligné dans l'Annexe 2. Des vitesses de réaction différentes de ces intermédiaires pourraient expliquer le changement de pente.

IV.2.1.3. Contribution des intermédiaires identifiés

Le changement de pente pour les trois courbes (Figure IV-7 et Figure IV-8) intervient pour une charge d'environ 4 Ah L^{-1} : les abattements en COT et DCO atteignent 30% tandis que 60% d'AM a disparu. La différence entre ces pourcentages est probablement due aux intermédiaires d'oxydation. La Figure IV-9 compare la contribution au COT des trois acides (AM, AO, AF), calculée à partir des concentrations mesurées par HPLC, et la courbe de COT mesuré. Jusqu'à environ 7 Ah L^{-1} , les profils des deux courbes sont proches, puis une différence apparaît, due certainement à d'autres intermédiaires. Par exemple, pour une charge de 13 Ah L^{-1} , le COT mesuré vaut $1,69 \text{ g L}^{-1}$ alors que le COT calculé atteint $1,17 \text{ g L}^{-1}$, ce qui représente une différence de 31%.

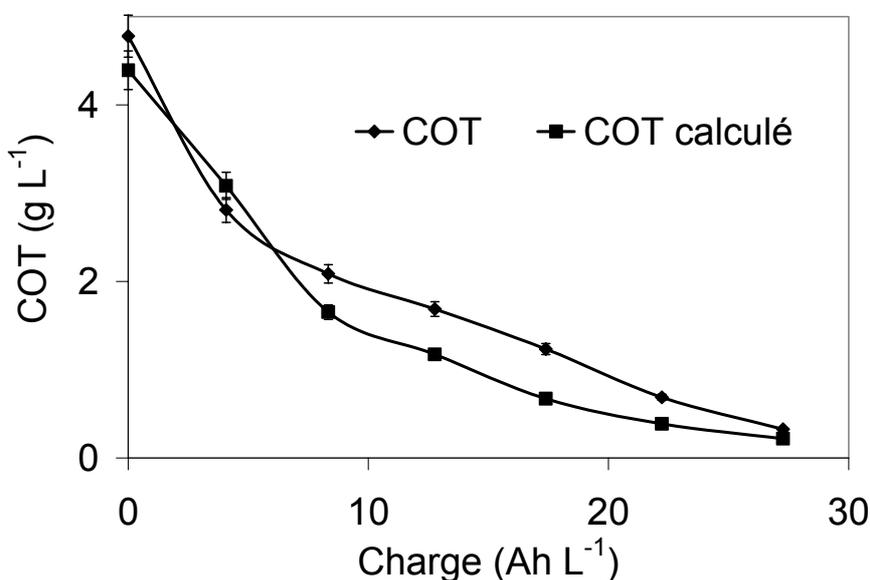


Figure IV-9. Comparaison du COT calculé et du COT mesuré lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 1 M contenant 0,09 M d'AM. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}} = 210 \text{ mA cm}^{-2}$.

En résumé, bien que la quantité des intermédiaires non identifiés soit non négligeable, l'AO et l'AF sont les principaux produits de l'oxydation de l'AM en terme de carbone. D'autre part, la vitesse observée à 4 Ah L^{-1} dans le cas de l'oxydation de l'AM intervient dans une zone où l'AO et l'AF sont les deux principaux produits connus. L'acide oxalique et l'acide formique étant les principaux produits de l'oxydation de l'acide maléique, des études comparatives de cinétique ont été entreprises.

IV.2.2. Acide Maléique et Acide Formique

La Figure IV-10 montre le suivi de l'électrolyse d'une solution contenant initialement l'AM et l'AF, chacun à la concentration initiale de 0,05 M.

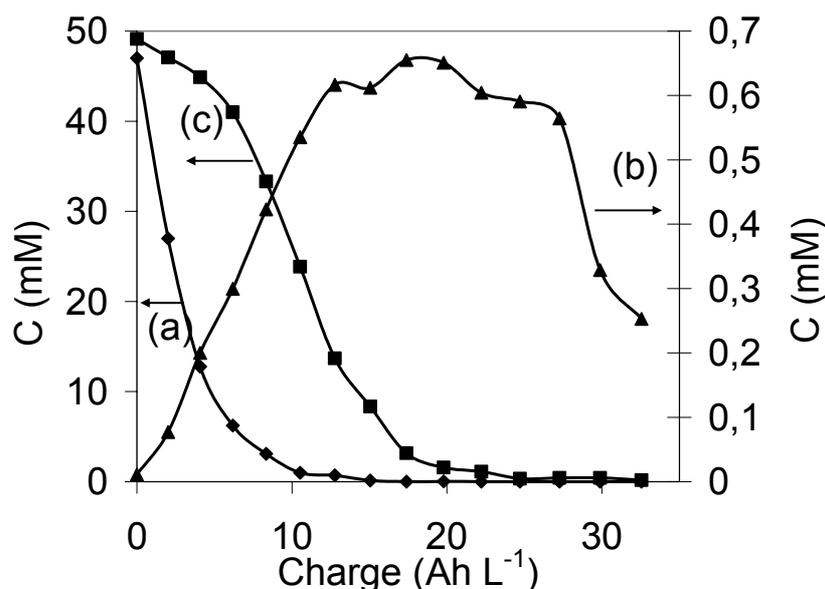


Figure IV-10. Variation des concentrations des acides lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution de HClO₄ 1 M. Concentrations initiales d'AM et d'AF : 0,05 M. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. (a) : AM, (b) : AO, (c) : AF. $i_{\text{lim}}^\circ = 110 \text{ mA cm}^{-2}$.

Au début de l'électrolyse, l'AM est rapidement oxydé tandis que l'AF est oxydé plus lentement. La vitesse d'oxydation de l'AF augmente avec la diminution de la concentration de l'AM et passe par un maximum quand la concentration de l'AM atteint 0,001 M, autour de 10 Ah L^{-1} . La courbe de diminution de la concentration de l'AM ne présente pas deux pentes différentes comme dans l'expérience précédente, et ceci peut être expliqué de deux manières. Dans l'expérience décrite précédemment (Figure IV-7), la concentration de l'AM était à peu près deux fois supérieure à la valeur actuelle, et d'un autre côté, l'environnement de l'électrode change car deux acides sont présents initialement à la même concentration. Pour une charge de 7 Ah L^{-1} , la concentration d'AM a diminué de plus de 87% tandis que la concentration de l'AF n'a diminué que de 20%. Or, la concentration d'AF résulte de la somme entre sa quantité formée par oxydation de l'AM et la quantité détruite lors de sa propre oxydation. La Figure IV-7 montre que la quantité d'AF produite lors de l'oxydation de l'AM est faible (maximum de 9% molaire) et sa contribution ne peut pas expliquer à elle seule la faible vitesse de disparition de l'AF comparée à celle de l'AM. Les constantes de vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyles et les acides valent : $1,3 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [16] pour l'AF et $6,0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [14] pour l'AM. Si l'oxydation des deux acides se produisait par l'action des radicaux hydroxyles, la vitesse de consommation de l'AM devrait être supérieure à celle de l'AF. Les courbes de concentration de la Figure IV-10 sont en bon accord avec cette hypothèse de l'oxydation des acides organiques par les radicaux hydroxyles. En conséquence, en régime intensostatique, l'oxydation de l'AF en présence d'AM ne semble

pas être réalisée seulement par transfert direct d'électrons, comme indiqué en commentaire des voltampérogrammes de la Figure IV-3 (contrôle potentiostatique).

La Figure IV-11 présente, pour l'électrolyse galvanostatique de la solution composée d'AM et d'AF initialement à la même concentration, les courbes du COT mesuré (a) et du COT calculé avec les concentrations : d'AM, d'AO et d'AF pour la courbe (b) et seulement d'AM en courbe (c). Jusqu'à 8 Ah L^{-1} , l'écart entre les courbes (b) et (c) est quasi constant, ceci indique que la contribution au COT de l'AF et de l'AO produit est constante. De plus, ce résultat concorde avec le fait que l'AF atteint une vitesse de disparition significative à partir de cette même charge.

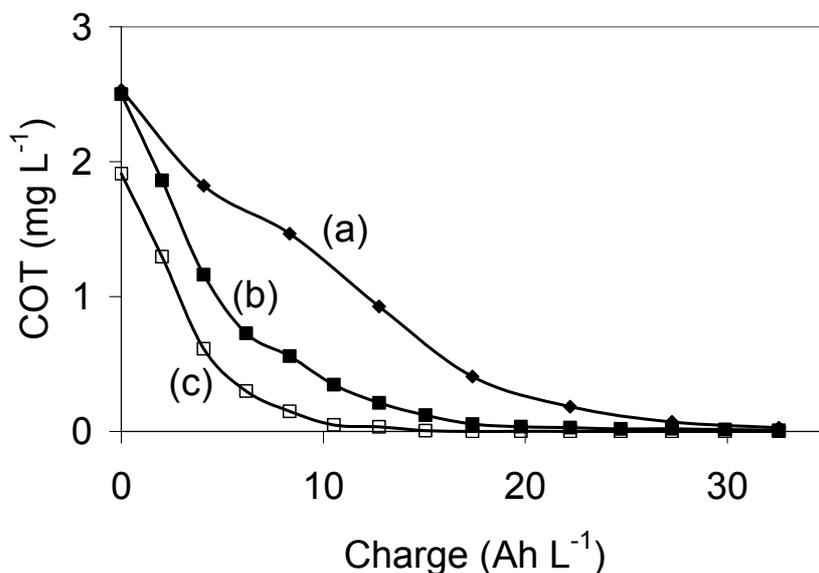


Figure IV-11. Comparaison du COT mesuré (a) et du COT calculé (b et c) lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 1 M contenant 0,05 M d'AM et 0,05 M d'AF. COT calculé avec les concentrations de : AM, AO et AF (b) et AM seulement (c). Conditions opératoires : $T = 20^\circ\text{C}$, $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 110 \text{ mA cm}^{-2}$.

Lors de l'électrolyse de l'AM seul (Figure IV-9), l'AM se dégradait complètement en CO_2 , la présence d'AF met en évidence une différence sensible entre le COT expérimental et le COT calculé (Figure IV-11). Cette différence entre les courbes (a) et (b) est d'environ 33% après seulement 4 Ah L^{-1} . La présence d'AF semble jouer un rôle dans le mécanisme de réaction de l'AM, favorisant la production d'intermédiaires plutôt que la minéralisation.

IV.2.3. Acide Maléique et Acide Oxalique

La Figure IV-12 présente la variation des concentrations d'AM, d'AO et d'AF pour une solution électrolysée sous une densité de courant anodique constante de 40 mA cm^{-2} et contenant initialement l'AM et l'AO, chacun à la concentration initiale de 0,05 M.

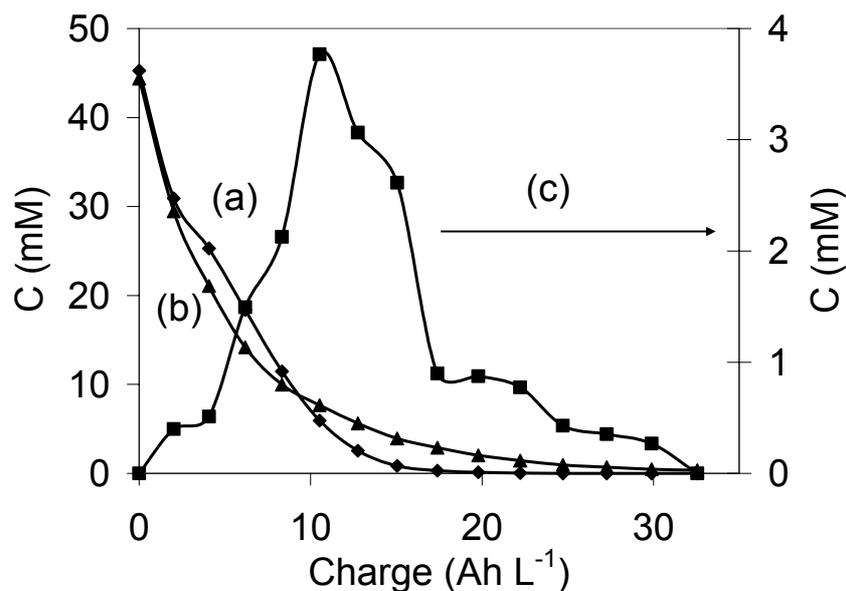


Figure IV-12. Variation des concentrations des acides lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution électrolytique de HClO_4 1 M contenant initialement 0,05 M d'AM et d'AO. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. (a) : AM, (b) : AO, (c) : AF. $i_{\text{lim}}^\circ = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

Le profil de concentration de l'AO (courbe b) est très similaire à celui de l'AM (courbe a), les concentrations de ces deux acides diminuent à des vitesses du même ordre. La Figure IV-7, relative à l'électrolyse d'une solution ne contenant que l'AM, montre que la quantité d'AO produite ne dépasse pas 10% de la concentration initiale d'AM. En conséquence, les processus d'oxydation de l'AM et l'AO ont probablement des étapes limitatives du même type.

La valeur de la constante de vitesse de la réaction entre les radicaux hydroxyles et l'AO en solution aqueuse est de $1,4 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [15] ; cette constante est 4285 fois plus faible que celle de la réaction entre les radicaux hydroxyles et l'AM. Si l'oxydation de l'AM et de l'AO résultait seulement de leur réaction avec les radicaux hydroxyles, la vitesse de disparition de l'AM devrait être beaucoup plus grande que celle de l'AO. Les courbes (a) et (b) de la Figure IV-12 prouvent que, sous des conditions galvanostatiques, l'adsorption de l'AM sur la surface de l'électrode (§ IV.1.2.2) ne peut limiter la vitesse d'oxydation de l'AO, très probablement en raison de la réaction très rapide entre l'AM et les radicaux hydroxyles. En conséquence, contrairement aux conditions potentiostatiques (Figure IV-5), l'oxydation de l'AO ne peut pas être masquée par l'adsorption de l'AM. D'autre part, l'étude en voltamétrie cyclique a montré que l'AO peut s'oxyder par transfert direct d'électrons (§ IV.1.1.2). Il semble donc que le même processus d'oxydation de l'AO par transfert direct d'électron soit possible sous des conditions galvanostatiques. Dans le cas d'un processus d'oxydation où la vitesse est limitée

par le transfert de matière, la concentration de AO devrait varier en suivant une exponentielle décroissante du temps (Eq. II-23). La Figure IV-13 représente la variation de la concentration expérimentale adimensionnelle des deux acides en fonction du temps, ainsi que la courbe calculée par l'Eq. II-23. Les points expérimentaux de l'AO correspondent parfaitement avec la courbe théorique de la limitation par le transfert de matière, ce qui n'est pas exactement le cas de l'AM.

Martínez-Huitle *et al.* se sont intéressés à l'oxydation de l'AO sur divers matériaux d'électrodes en conditions galvanostatiques avec [24] et sans recirculation [11]. Sans recirculation, le PbO₂, sur lequel l'adsorption d'acide oxalique est importante, démontre les meilleures performances. Par contre dans le second cas, assimilable au nôtre, le dioxyde de plomb et le diamant révèlent sensiblement les mêmes vitesses de dégradation et les profils de concentration de l'AO à différentes densités de courant étaient plutôt linéaires.

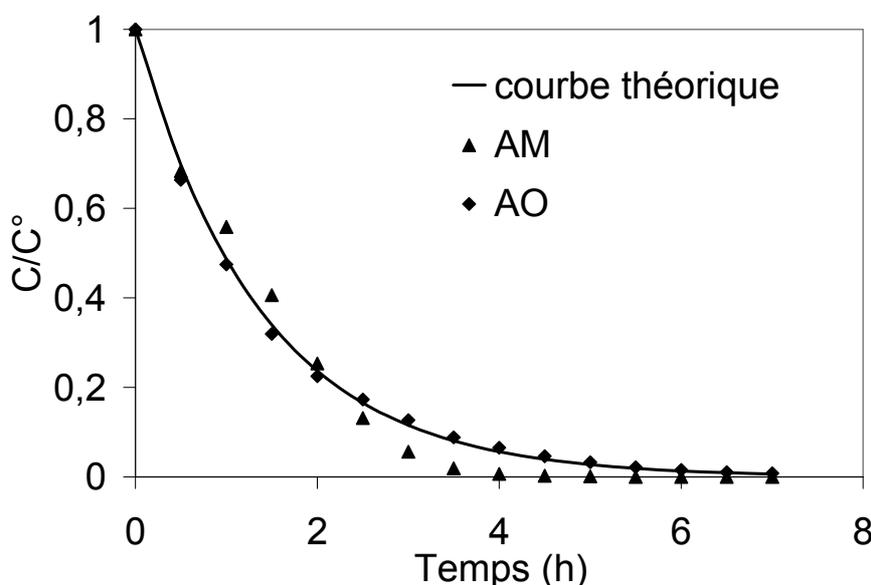


Figure IV-13. Variation des concentrations expérimentales d'AM et d'AO en fonction du temps lors de l'électrolyse galvanostatique, comparée à la variation théorique en régime de diffusion. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 0,5 \text{ L}$, $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ M}$, $[\text{AM}] = [\text{AO}] = 0,05 \text{ M}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. (Un temps de 1 h équivaut à une charge de 4 Ah L^{-1}).

En résumé, dans les conditions de l'expérience, l'oxydation de l'AO apparaît par transfert direct d'électrons avec l'anode selon l'Eq. IV-1. Ces composés ont donc un mécanisme d'oxydation différent quand ils sont tous deux en compétition pour l'oxydation. De plus, nous pouvons remarquer que la valeur du rapport des concentrations de l'AF et de l'AM à la Figure IV-12 est identique à celle obtenue à la Figure IV-7. Donc la présence d'AO ne semble pas modifier le mécanisme de dégradation de l'AM, alors que la présence d'AM a un effet sur le mécanisme de dégradation de l'AO.

IV.2.4. Acide Maléique, Oxalique et Formique présents simultanément dans la même solution

La Figure IV-14 montre la variation de la concentration de chacun des acides présents initialement à la même concentration (0,05 M) dans la solution. L'acide oxalique et l'acide maléique, comme en Figure IV-12, sont consommés avec des vitesses très proches. Quand la concentration de ces acides atteint 40% de la valeur initiale, la concentration d'acide formique commence seulement à décroître. Au tout début de l'électrolyse, la concentration d'AF croît légèrement, ceci indique que la vitesse de production de l'AF par oxydation de l'AM est supérieure à la vitesse d'oxydation de l'AF.

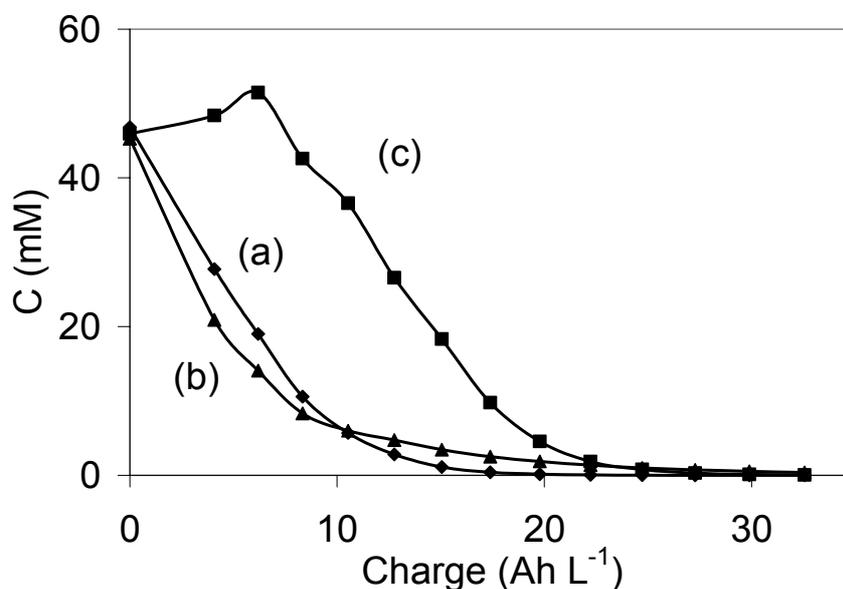


Figure IV-14. Variation des concentrations des acides lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution d'acide perchlorique 1 M contenant l'AM, l'AO et l'AF chacun à la concentration initiale de 0,05 M. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. (a) : AM, (b) : AO, (c) : AF. $i_{\text{lim}}^\circ = 140 \text{ mA cm}^{-2}$.

Comme dans le cas de l'électrolyse d'une solution contenant l'AO et l'AM à la même concentration initiale (Figure IV-13), la variation de concentration de l'AO suit aussi un profil exponentiel (Figure IV-15). Sous les conditions galvanostatiques, l'oxydation de l'AO doit probablement être réalisée par transfert direct d'électrons. Il est notable que la présence de l'AM modifie les vitesses relatives d'oxydation de l'AO et de l'AF avec l'électrode de DDB. En effet, Marselli *et al.* [9] ont montré que dans le cas d'une solution contenant l'AO et l'AF à la même concentration initiale, l'AO ne commence à disparaître que lorsque la concentration de l'AF atteint une valeur presque nulle, ce qui est en bon accord avec un mécanisme d'oxydation de ces deux acides par l'action des radicaux hydroxyles (Tableau IV-1).

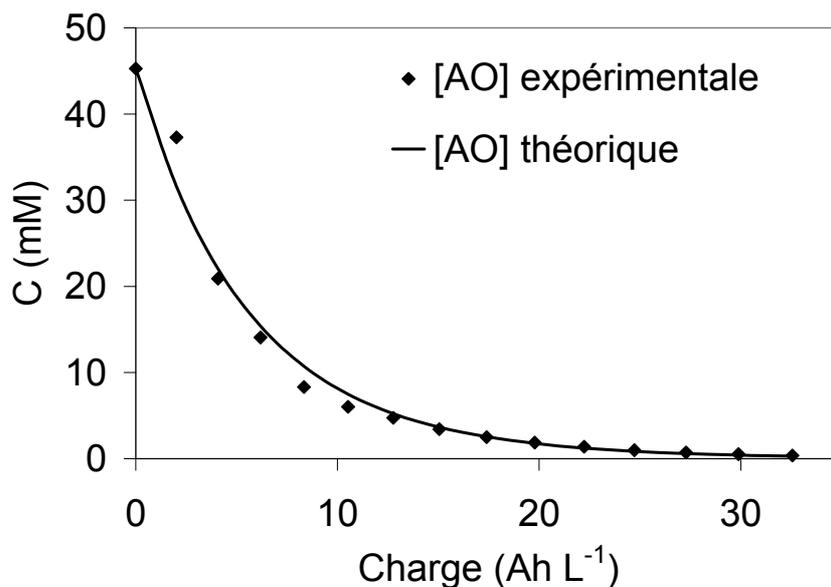


Figure IV-15. Variation de la concentration expérimentale d'AO lors de l'électrolyse galvanostatique, comparée à la variation calculée pour un régime diffusionnel. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , $V = 0,5 \text{ L}$, $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ M}$, $[\text{AM}] = [\text{AO}] = [\text{AF}] = 0,05 \text{ M}$. Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. (Un temps de 1 h équivaut à une charge de 4 Ah L^{-1})

IV.2.5. Conclusions

L'acide maléique, malgré sa capacité d'adsorption sur l'électrode de DDB, peut être oxydé efficacement en mode galvanostatique. Alors que l'AF et l'AO réagissent avec les radicaux hydroxyles dans une solution contenant ces deux acides [9], la présence de l'AM modifie fortement le processus d'oxydation ; il en résulte que l'AO s'oxyde avec une vitesse proche de celle de l'AM. La forme exponentielle décroissante que prend la concentration d'AO au cours de l'électrolyse laisse penser à un phénomène d'oxydation directe plutôt qu'à une réaction chimique avec les radicaux hydroxyles. La section suivante présente la variation des paramètres globaux au cours des électrolyses, permettant d'affiner les hypothèses cinétiques.

IV.3. Performance des électrolyses galvanostatiques

IV.3.1. L'Acide Maléique

L'acide maléique, à une concentration de $0,09 \text{ M}$ dans de l'acide perchlorique 1 M , a été oxydé sous une densité de courant constante de 40 mA cm^{-2} . A cette concentration, la densité de courant limite initiale exprimée en fonction de la DCO (Eq. II-27) vaut 210 mA cm^{-2} . En termes de vitesse de transfert d'atomes d'oxygène, la réaction de dégradation de l'AM est

donc limitée par la vitesse du transfert de charge. Le changement de pente des courbes de variation de la DCO et du COT en Figure IV-8 indique un changement de vitesse du transfert des atomes d'oxygène. Dans le cas de l'électrolyse galvanostatique de la solution d'AM, le rendement instantané (η_{inst}) expérimental (Eq. II-34) et le rendement théorique (Eq. II-39) sont représentés en Figure IV-16. Le rendement instantané en courant (η_{inst}) présente pour le premier point ($Q = 2 \text{ Ah L}^{-1}$) une déviation positive d'environ 240% par rapport au rendement théorique (trait plein) ; l'incertitude expérimentale étant de l'ordre de 10%, on ne peut pas attribuer la valeur anormalement élevée du rendement à une incertitude d'origine expérimentale sur la mesure de la DCO. Les points calculés pour des charges plus grandes sont assez proches de la valeur théorique de 1 (à 10% près). La courbe représentative du rendement instantané en courant peut être interprétée en admettant l'existence d'un phénomène chimique associé à la réaction électrochimique (rendement > 1) ; ce phénomène n'a d'effets mesurables que dans les premiers instants de l'électrolyse ($Q < 10 \text{ Ah L}^{-1}$ ou $t < 2,5 \text{ h}$). La réaction chimique intervient essentiellement en début d'électrolyse, elle entre en jeu pour la dégradation de l'acide maléique plutôt que de ses intermédiaires. Une tentative d'identification et d'explication concernant cette réaction chimique additive sera proposée au paragraphe IV.4.3.

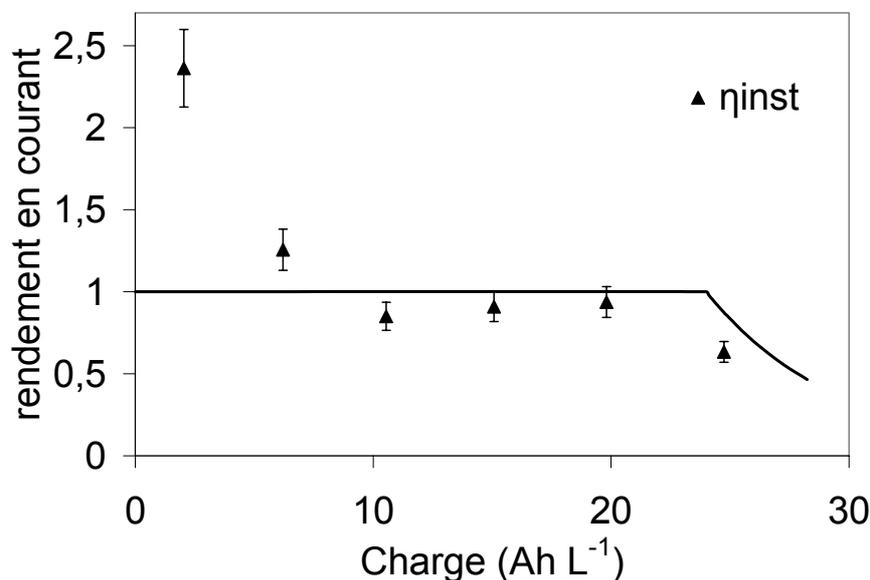


Figure IV-16. Rendement en courant calculé à partir des valeurs de DCO mesurées lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 1 M contenant 0,09 M d'acide maléique. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 210 \text{ mA cm}^{-2}$.

IV.3.2. Rendement en courant dans le cas de solutions contenant 2 ou 3 acides

Le rendement en courant a été calculé de la même façon dans le cas des solutions contenant plusieurs acides, afin de détecter l'existence éventuelle d'un couplage d'une réaction chimique au processus électrochimique.

IV.3.2.1. *Acide Maléique et Acide Formique*

Pour une solution contenant l'acide maléique et l'acide formique à la même concentration au temps initial, la Figure IV-17 présente le rendement en courant instantané. Malgré quelques oscillations, le rendement instantané en courant est assez proche de la valeur théorique, contrairement à l'expérience précédente (Figure IV-16). Pour cette expérience, la charge critique est située autour de 10 Ah L^{-1} , et d'après la Figure IV-10, cette charge correspond à la quasi disparition de l'acide maléique dans la solution. Par rapport à l'expérience précédente, deux paramètres ont varié : la concentration initiale d'AM a été divisée par deux et la solution contient deux acides, ceci pouvant expliquer cette différence de comportement. Nous avons déjà vu que l'AF jouait un rôle important sur le mécanisme de dégradation de l'AM (§ IV.2.2), notamment sur la présence d'intermédiaires, il semble donc que la réaction chimique évoquée dans le cas d'une solution ne contenant que de l'AM n'ait pas lieu en présence simultanée d'AM et d'AF.

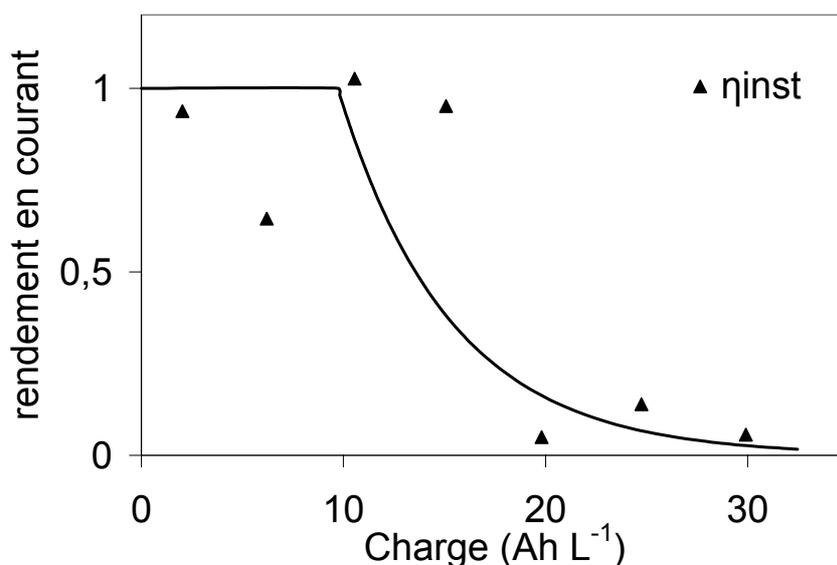


Figure IV-17. Rendement en courant calculé à partir des valeurs de DCO mesurées lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution d'acide perchlorique 1 M contenant 0,05 M d'AM et d'AF. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} . Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^0 = 110 \text{ mA cm}^{-2}$.

IV.3.2.2. Acide Maléique et Acide Oxalique

La Figure IV-18 présente le rendement en courant pour l'électrolyse galvanostatique d'une solution contenant initialement l'acide oxalique et l'acide maléique à la même concentration (0,05 M). La valeur initiale du rendement instantané en courant est, dans ce cas, supérieure à 1 comme en Figure IV-16, mais l'écart à la valeur 1 (1,4 en Figure IV-16 et 2,4 en Figure IV-18) est plus faible. Rappelons que l'analyse HPLC de cette solution a montré que jusqu'à 10 Ah L^{-1} , l'AM et l'AO disparaissent avec des vitesses d'oxydation proches ; par contre au-delà de cette charge, l'AM disparaît plus rapidement que l'AO, et la concentration d'AM devient quasi nulle dès 20 Ah L^{-1} .

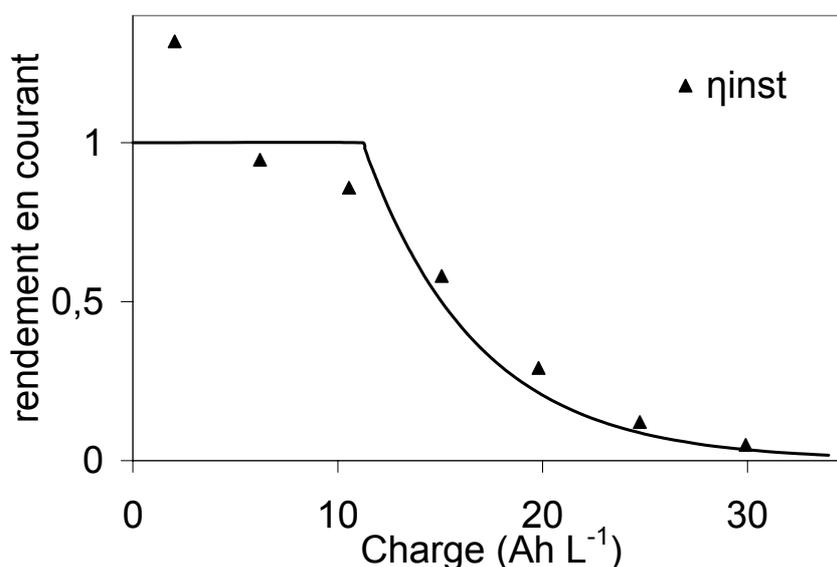


Figure IV-18. Rendement en courant calculé à partir des valeurs de DCO mesurées lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution de HClO_4 1 M contenant 0,05 M d'AM et d'AO. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

IV.3.2.3. Acides Maléique, Oxalique et Formique présents simultanément

La Figure IV-19 présente le rendement en courant instantané pour une solution contenant les trois acides initialement à la même concentration de 0,05 M. Dans cette situation, le rendement dans les premiers instants de l'électrolyse est supérieur à 1, comme dans le cas de l'AM, puis devient inférieur à la valeur théorique avant d'atteindre la charge critique (14 Ah L^{-1}), comme dans le cas d'une solution contenant l'AM et l'AF. Après la charge critique (14 Ah L^{-1}), le rendement instantané est proche de la valeur théorique, comme dans le cas d'une solution contenant initialement l'AM et l'AO. La disparition de l'acide formique

démarre vers 7 Ah L⁻¹, lorsque près de 60% des quantités initiales d'acides oxalique et maléique ont disparues (Figure IV-14). La disparition quasi-totale de l'AM survient peu avant 20 Ah L⁻¹. Les comportements observés dans les deux cas précédents sont retrouvés dans cette expérience, la présence des trois acides en solution influence fortement les vitesses d'oxydation de chacun d'entre eux mais aussi le rendement instantané.

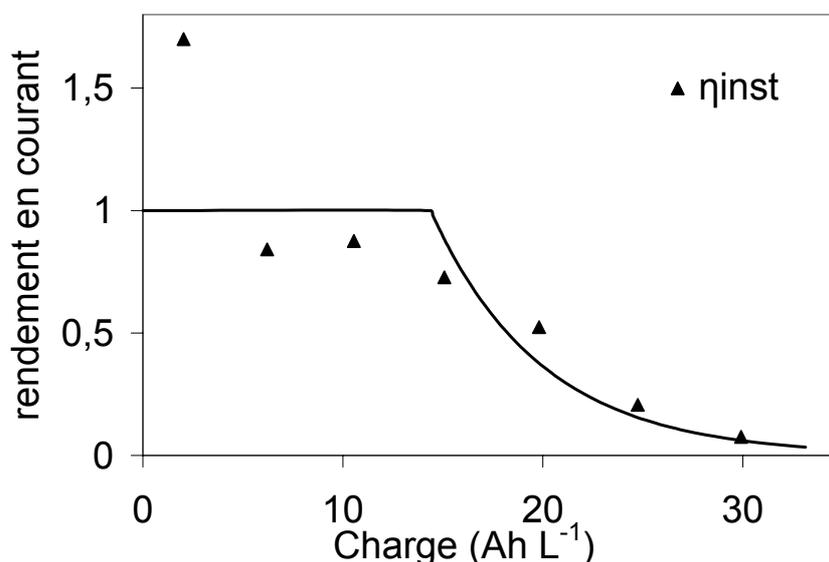


Figure IV-19. Rendement en courant calculé à partir des valeurs de DCO mesurées lors de l'électrolyse galvanostatique de 0,5 L d'une solution de HClO₄ 1 M contenant 0,05 M d'AM, d'AO et d'AF. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h⁻¹, Anode : DDB ($S = 50 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^0 = 140 \text{ mA cm}^{-2}$.

IV.3.3. Conclusions

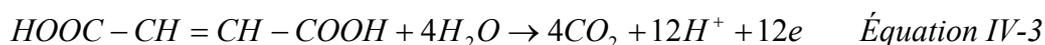
Le rendement instantané obtenu au début de l'électrolyse est supérieur à 1 dans trois des cas étudiés, et la valeur la plus élevée est obtenue dans le cas de l'acide maléique seul. Seul le rendement instantané correspondant à la solution composée d'acide maléique et d'acide formique ne dépasse pas la valeur de 1. Les rendements instantanés supérieurs à 1, indiquent que seul le processus électrochimique ne peut être responsable de la dégradation des composés organiques de la solution. Il semble donc qu'un processus chimique soit couplé au processus électrochimique. Il est admis que la première étape d'un processus d'oxydation utilisant une anode de DDB à un potentiel suffisamment élevé pour produire du dioxygène implique la production des radicaux hydroxyles [9, 25] :



Pour obtenir un rendement supérieur à 1, il faut qu'une autre espèce présente en solution ait la capacité d'être activée par un électron et puisse transférer plus d'un atome d'oxygène à la

molécule organique de façon à obtenir un rendement proche de 2. Les différents phénomènes pouvant être envisagés sont les suivants :

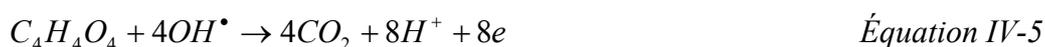
- Oxydation directe :



La dégradation totale par oxydation directe est peu probable en raison du grand nombre d'électrons à échanger, et ne peut expliquer un rendement élevé.

- Oxydation indirecte via les radicaux hydroxyles :

Le bilan de la dégradation complète de l'AM s'écrit :



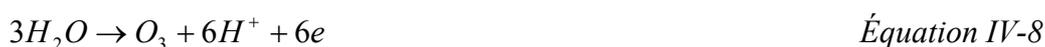
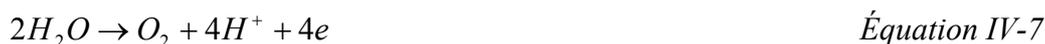
La Figure IV-8 et la Figure IV-9 prouvent que, sur l'électrode de DDB, la minéralisation de l'AM (Eq. IV-5) a lieu dès le début de l'électrolyse. L'oxydation par les radicaux hydroxyles permet d'atteindre un rendement de 1 au maximum.

- Recombinaison des radicaux pour donner de l'eau oxygénée :



Dans cette situation, l'eau oxygénée peut effectivement transmettre deux atomes d'oxygène mais comme elle naît de la recombinaison de deux radicaux, une molécule de peroxyde d'hydrogène correspond alors à deux électrons.

- Production d'autres oxydants issus de l'eau :



Pour chacune des équations, le rapport correspondant au nombre maximal d'atomes d'oxygène pouvant être transmis sur le nombre d'électrons nécessaires à la formation des produits n'atteint pas 2. En aucun cas, une réaction chimique éventuelle de l'AM avec les oxydants générés par l'oxydation de l'eau ne peut expliquer un rendement supérieur à 1.

- Réaction des radicaux avec l'électrolyte support : il est possible d'observer l'oxydation de l'électrolyte support à l'électrode, comme par exemple l'ont montré Serrano *et al.* [26] avec des solutions d'acide sulfurique.

Dans nos conditions expérimentales, la disparition de l'AM a une vitesse initiale très grande, la valeur très supérieure à 1 du rendement instantané en courant en début d'électrolyse (Figure IV-16) laisse à penser qu'un phénomène supplémentaire au transfert électronique ait lieu. La Figure IV-10 prouve que l'acide formique s'oxyde par les radicaux hydroxyles lorsque l'AM a pratiquement disparu ; mais il semble empêcher ou ralentir la réaction chimique complémentaire puisque le rendement initial en courant est très proche de 1 (Figure IV-17). L'acide oxalique s'oxyde directement à l'électrode (Eq. IV-1 et Figure IV-12), mais sa présence, contrairement à l'AF, n'a pas la capacité d'empêcher la réaction chimique complémentaire. Le paragraphe suivant a pour objectif de proposer une explication à la valeur anormalement élevée du rendement en courant instantané observée au début de la dégradation de l'AM.

IV.4. Influence de l'électrolyte support

IV.4.1. Mise au point bibliographique

Parmi les électrolytes support, les plus communément employés dans les études de dégradation de composés organiques sont fréquemment des acides : acide sulfurique [5], perchlorique [5, 9] ou phosphorique [3], plus rarement des sels. L'acide perchlorique est employé dans des études fondamentales en raison des faibles pouvoirs polarisants et complexants de l'ion perchlorate.

L'oxydation de l'acide sulfurique en utilisant une électrode de diamant dopée au bore a été étudiée par Serrano *et al.* [26] en vue de produire l'acide peroxodisulfurique, un oxydant puissant. Cette production d'acide peroxodisulfurique est favorisée à basses températures (9°C) et pour des solutions d'acide sulfurique concentrées (> 2 M). La production de peroxodiphosphates, étudiée par Cañizares *et al.* [27] est favorisée pour des pH élevés et plus particulièrement à pH 12,5. En milieu acide phosphorique, la production d'oxydants de type inorganique est moins performante et le mécanisme plus complexe [27].

De plus, Cañizares *et al.* ont étudié le comportement des acides maléique, oxalique et formique seuls en solution sous différentes conditions opératoires telles que la température, la densité de courant et la nature de l'électrolyte support [3]. L'utilisation de l'acide phosphorique comme électrolyte support à la place de l'acide sulfurique a pour effet de diminuer les performances des électrolyses des solutions d'acide formique. En effet, pour une

même charge (4 Ah L^{-1}), 90% de la quantité d'AF initiale a disparu en milieu acide sulfurique / sulfate de sodium, alors que seulement 40% ont été oxydés en milieu acide phosphorique / phosphate de sodium. Dans cette étude, la concentration d'acide maléique n'est pas influencée par ce changement d'électrolyte alors que l'acide oxalique voit son efficacité diminuer légèrement. La production d'intermédiaires de type peroxosulfates est favorisée par rapport à des peroxophosphates dans ces conditions de pH, ce qui explique cette différence d'efficacité. L'électrolyte support peut donc avoir une influence importante sur les processus d'oxydation. L'acide perchlorique, quant à lui, n'a pas fait l'objet d'études sur sa capacité à produire des peroxy-composés, il est même considéré comme stable vis-à-vis des radicaux hydroxyles [5]. Afin de vérifier si l'acide perchlorique, joue un rôle dans une réaction chimique additionnelle, des électrolyses galvanostatiques sont réalisées en modifiant la quantité et la nature de l'électrolyte support.

IV.4.2. Influence de l'acide perchlorique

Les électrolyses suivantes ont été réalisées avec des solutions contenant initialement de l'AM à la concentration de 0,05 M, dont la charge critique correspondante est de 11 Ah L^{-1} . Les solutions sont préparées avec l'électrolyte support HClO_4 à différentes concentrations : 0,5 ; 0,05 et 0,005 M, correspondant à des valeurs du rapport $[\text{HClO}_4]/[\text{AM}]$ respectivement égales à 10 ; 1 et 0,1. La quatrième solution contient H_2SO_4 à la concentration de 0,5 M (rapport de 10). Les résultats de l'étude expérimentale sont présentés en termes de variation du COT, de la DCO et du rendement instantané, en fonction du rapport $[\text{HClO}_4]/[\text{AM}]$.

IV.4.2.1. Paramètres Globaux et Rendement en Courant

La Figure IV-20 montre la variation du COT au cours de l'électrolyse dans les quatre milieux électrolytiques différents. Les courbes (b) et (c) sont quasi identiques, celles-ci correspondent à une solution contenant respectivement 0,5 et 0,05 M d'acide perchlorique. Un changement de pente est observé dans la variation du COT vers $2,5 \text{ Ah L}^{-1}$. En diminuant la concentration d'acide perchlorique, outre le changement de ddp aux bornes de la cellule, la courbe (a) se distingue des concentrations d'acide perchlorique plus élevées et apparaît moins efficace. Enfin, le remplacement de l'acide perchlorique (c) par de l'acide sulfurique (d) se traduit par une faible perte de vitesse de disparition du COT. Mais, aucun changement de pente brutal dans le profil n'est observé ; les points s'alignent sur une droite, néanmoins une légère déviation est observée pour le point à $2,5 \text{ Ah L}^{-1}$.

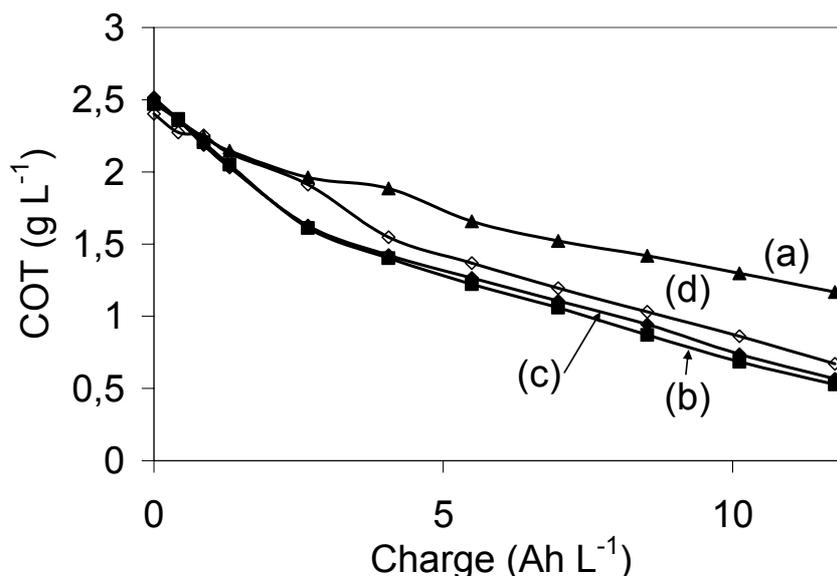


Figure IV-20. Influence de l'électrolyte sur la variation du COT lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L d'une solution contenant 0,05 M d'acide maléique. (a) = 0,005 M HClO₄, (b) = 0,05 M HClO₄, (c) = 0,5 M HClO₄ et (d) = 0,5 M H₂SO₄. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

La variation de la DCO dans les quatre solutions électrolytiques est présentée en Figure IV-21. La courbe théorique de la DCO dans ces conditions de densité de courant et de débit est ajoutée en pointillés suivant l'Eq. II-30.

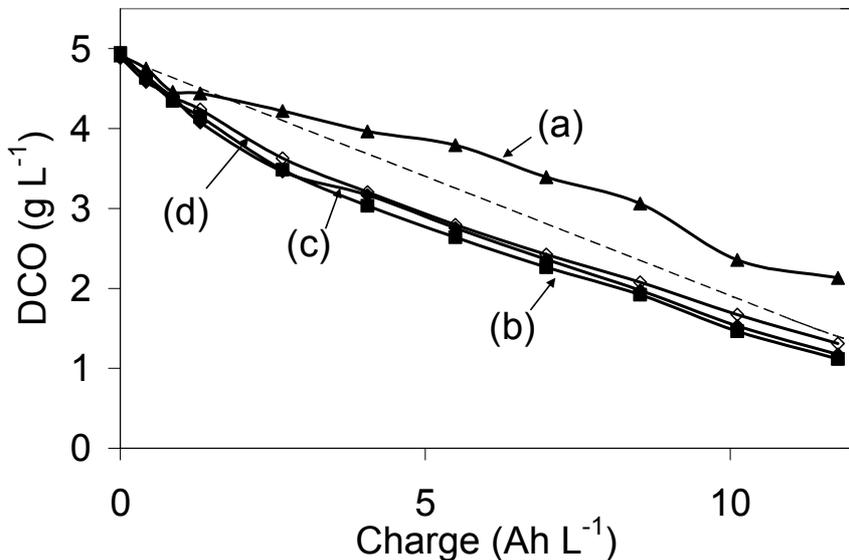


Figure IV-21. Influence de l'électrolyte sur la variation de la DCO lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L de solution contenant 0,05 M d'acide maléique. (a) = 0,005 M HClO₄, (b) = 0,05 M HClO₄, (c) = 0,5 M HClO₄ et (d) = 0,5 M H₂SO₄. Courbe en pointillés = variation théorique de la DCO. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

Les courbes (b), (c) et (d) à la Figure IV-21 sont pratiquement superposables ; la vitesse de disparition de la DCO est donc pratiquement la même pour ces trois solutions. Mais à la Figure IV-20, la courbe (d) n'était pas superposable avec les courbes (b) et (c). Cette

différence obtenue sur le profil du COT, alors que la DCO varie de manière identique aux deux autres courbes, indique qu'un ou plusieurs composés s'oxyde(nt), mais atteigne(nt) le stade terminal de CO_2 à des vitesses plus faibles. Néanmoins, comme à la Figure IV-20, c'est pour une solution contenant des concentrations identiques d'électrolyte et de composé organique que la vitesse de disparition de la DCO est la plus rapide ; l'acide sulfurique (d) atteint des performances légèrement inférieures à celles de l'acide perchlorique pour une même concentration. Le changement de pente est aussi observé vers $2,5 \text{ Ah L}^{-1}$. De plus, les valeurs expérimentales de DCO (courbes b, c et d de la Figure IV-21) sont systématiquement plus faibles que les valeurs théoriques, sauf en présence d'une très faible quantité d'acide perchlorique. Ceci indique que les rendements instantanés en courant correspondant aux courbes (b), (c) et (d) seront supérieurs à 1, ce qui est montré à la Figure IV-22.

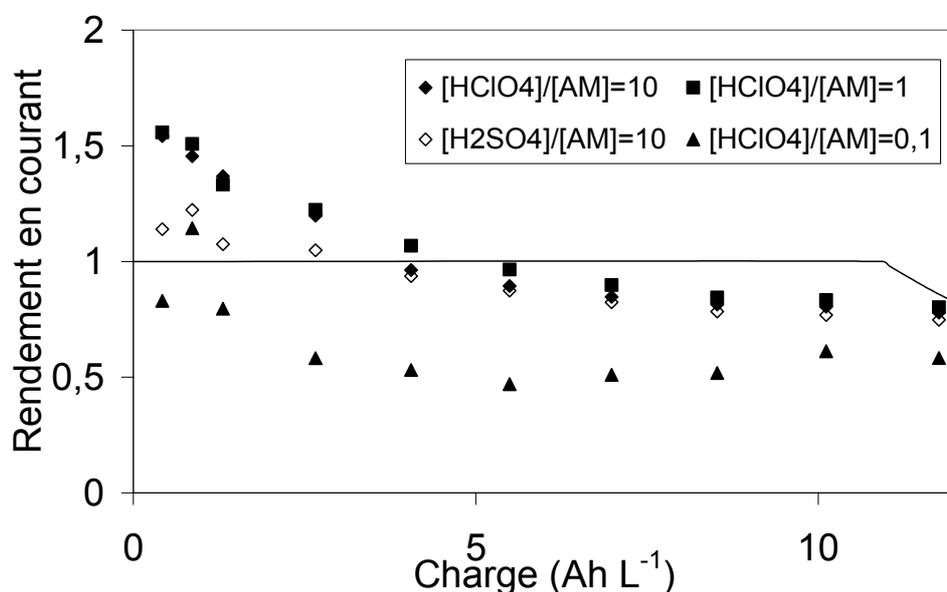


Figure IV-22. Influence de l'électrolyte sur le rendement instantané en courant lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L de solution contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr.

En effet, les rendements instantanés en courant obtenus pour les deux plus grandes concentrations d'acide perchlorique sont supérieurs à 1 jusqu'à une charge de 5 Ah L^{-1} , puis deviennent légèrement inférieurs à la théorie (trait plein). En milieu acide sulfurique, le rendement instantané en courant est aussi supérieur à 1 dans les premiers instants mais en moindre mesure, par contre celui-ci est inférieur à 1 dans un milieu faiblement concentré d'acide perchlorique. Il semble donc que l'acide perchlorique ait un effet sur l'oxydation des composés organiques en solution. Regardons maintenant plus précisément la concentration

d'acide maléique au cours de ces électrolyses, puisque l'acide perchlorique semblerait avoir un effet plus prononcé sur cet acide.

IV.4.2.2. Variation des concentrations

La Figure IV-23 montre la variation de la concentration de l'acide maléique, mesurée par HPLC, au cours d'électrolyses réalisées avec différentes concentrations d'électrolytes supports. En encart est rappelé la Figure IV-21, représentant pour ces mêmes expériences la variation de la DCO en fonction de la charge. Au début des électrolyses, jusqu'à une charge de $2,5 \text{ Ah L}^{-1}$, la disparition de l'AM est moins rapide en présence d'acide sulfurique qu'en présence d'acide perchlorique, quelle que soit sa concentration. Par exemple à $2,5 \text{ Ah L}^{-1}$, la concentration adimensionnelle vaut 0,34 (courbe b) et 0,51 (courbe d) pour respectivement HClO_4 et H_2SO_4 . Cet écart équivaut à près de 20% de la concentration initiale, ce qui est très important. Ce résultat est différent de celui observé précédemment avec le paramètre global DCO (encart).

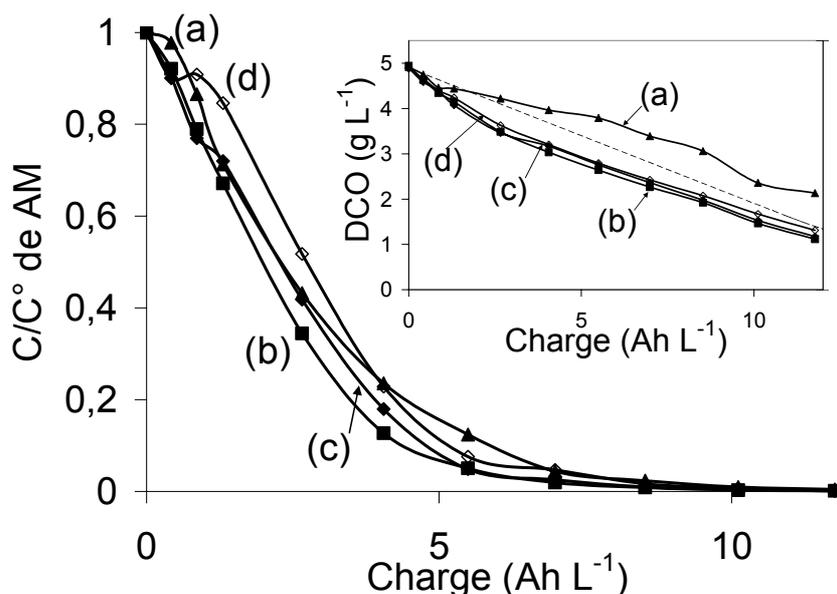


Figure IV-23. Influence de l'électrolyte sur la variation de [AM] lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L d'une solution contenant 0,05 M d'acide maléique. (a) = 0,005 M HClO_4 , (b) = 0,05 M HClO_4 , (c) = 0,5 M HClO_4 et (d) = 0,5 M H_2SO_4 . Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

Dans le cas où l'électrolyte support est l'acide perchlorique, le profil de concentration de l'AM est le même jusqu'à $2,5 \text{ Ah L}^{-1}$, quelle que soit la concentration d'acide perchlorique employée. Au-delà de 5 Ah L^{-1} , la concentration d'AM est très faible, la majorité des composés organiques représentant le COT ou la DCO sont des intermédiaires issus de la réaction de l'AM avec les radicaux hydroxyles et de la réaction chimique supplémentaire. Les

deux mécanismes étant différents, l'importance de chacun des mécanismes varie suivant la nature de l'électrolyte utilisé ; cela est mis en évidence par la variation du rendement instantané présenté à la Figure IV-22. Les produits formés sont donc différents, ce qui peut expliquer les différences de concentration en DCO et COT. Lors d'une série d'électrolyses de solution d'AM en utilisant une électrode de DDB, Cañizares *et al.* [3] ont mis en évidence que l'augmentation du rendement n'était pas une fonction linéaire de la concentration ; ces auteurs ont alors conclu que plus d'un mécanisme d'oxydation était impliqué dans le processus. De ce fait, ces auteurs ont admis la possibilité d'une intervention des peroxodisulfates dans la médiation de la réaction, une hypothèse validée en changeant la température. Les expériences de variation de température d'une part et de remplacement de l'électrolyte d'autre part ont aussi été réalisées avec l'acide oxalique (pas de différence) et l'acide formique (meilleurs résultats avec la température) [3]. Ces observations ont tendance à confirmer la présence d'un seul processus d'oxydation pour l'acide oxalique, et pour l'acide formique, un mécanisme dépendant de l'électrolyte support. Regardons alors les concentrations de ces deux acides lors de l'oxydation de l'AM dans les quatre solutions électrolytiques.

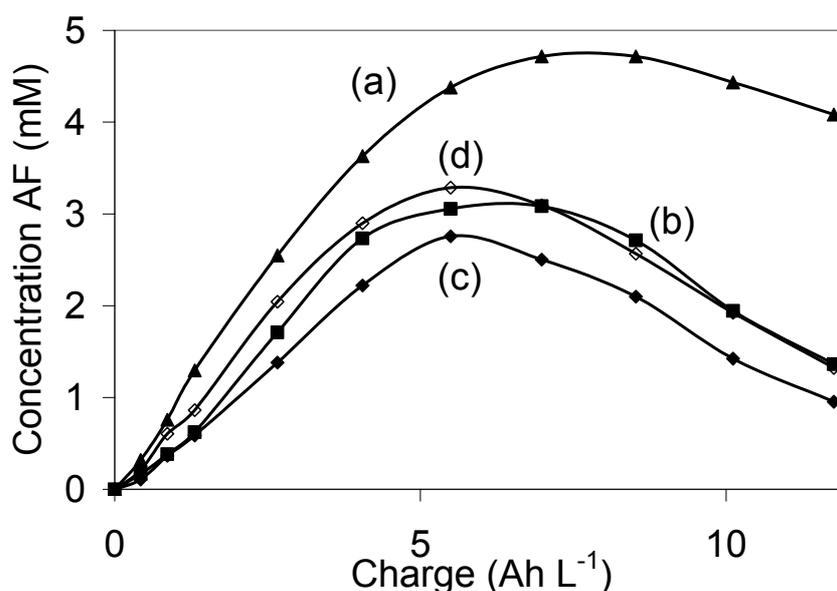


Figure IV-24. Influence de l'électrolyte sur la variation de [AF] lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L d'une solution contenant 0,05 M d'acide maléique. (a) = 0,005 M HClO₄, (b) = 0,05 M HClO₄, (c) = 0,5 M HClO₄ et (d) = 0,5 M H₂SO₄. Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

La Figure IV-24 montre la variation de la concentration d'acide formique au cours de l'oxydation galvanostatique de l'acide maléique. Pour les solutions contenant de l'acide perchlorique, la quantité d'acide formique restante est supérieure, à faibles concentrations d'acide perchlorique. En effet, pour une charge de 5 Ah L^{-1} , la quantité d'AF est près de deux

fois plus grande en milieu faiblement concentré en HClO_4 . Par contre en milieu acide sulfurique, pour un même rapport de concentrations, la concentration d'AF est plus importante en solution. Il n'est pas possible de déterminer si cette quantité plus importante est due à une production accrue d'AF formé lors de l'oxydation de l'AM ou à une vitesse de consommation plus lente d'AF. Compte tenu que l'AF s'oxyde beaucoup plus rapidement en milieu sulfate que phosphate [3], que la quantité d'oxydants formés à partir des phosphates (peroxomonophosphates, peroxodiphosphates..) est très faible à pH acide, la présence de perchlorate peut agir fortement sur la réaction et probablement l'accélérer.

La Figure IV-25 présente les profils de concentration de l'acide oxalique au cours des électrolyses.

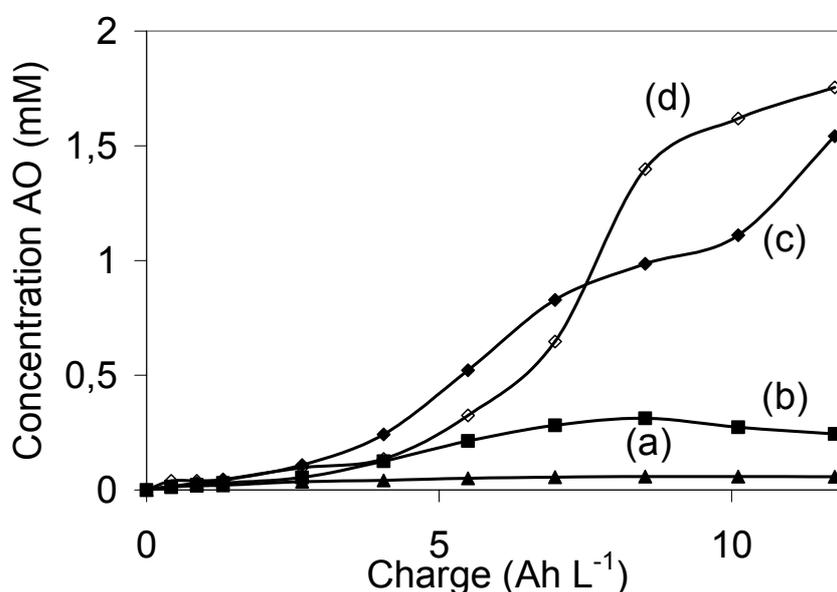


Figure IV-25. Influence de l'électrolyte sur la variation de [AO] lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L d'une solution contenant 0,05 M d'acide maléique. (a) = 0,005 M HClO_4 , (b) = 0,05 M HClO_4 , (c) = 0,5 M HClO_4 et (d) = 0,5 M H_2SO_4 . Conditions opératoires : $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1}
Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

On observe que l'AO apparaît à partir d'une charge de l'ordre de 4 Ah L^{-1} quelle que soit la concentration de l'électrolyte, ce comportement est semblable à celui observé à la Figure IV-7, pour une concentration initiale d'AM deux fois supérieure. A ce stade de l'électrolyse, 80% de l'AM a disparu. L'AO est formé via l'oxydation des composés intermédiaires issus de l'oxydation de l'AM. Au-delà de 7 Ah L^{-1} , on constate que plus la concentration d'acide perchlorique augmente dans le milieu, plus la quantité résiduelle d'acide oxalique est importante. A noter que celle-ci est très faible quand la concentration d'acide perchlorique vaut 0,005 M. La courbe (d) montre globalement la plus grande quantité d'AO dans le milieu. Pour la courbe (a) au-delà de $2,5 \text{ Ah L}^{-1}$, compte tenu que l'acide oxalique peut se dégrader

directement à l'électrode en présence d'AM (Figure IV-12), cette faible quantité d'AO est peut-être synonyme d'un état stationnaire entre les vitesses de production et de consommation. Le profil obtenu pour la courbe (d) montre un saut de concentration d'AO vers 7 Ah L⁻¹, dépassant celle de la courbe (c). Ces courbes se croisent probablement à cause d'un changement de comportement de la solution : au-delà de 7 Ah L⁻¹, la quantité d'acide maléique est presque nulle (< 10%) dans le milieu et donc la production d'AO devient beaucoup plus faible que dans le milieu contenant l'acide sulfurique. Ces expériences confirment donc que l'acide perchlorique influence le mécanisme d'oxydation de l'AM, un mécanisme impliquant l'acide perchlorique comme médiateur est alors proposé.

IV.4.3. Mécanisme d'oxydation de l'acide maléique : intervention de l'électrolyte support

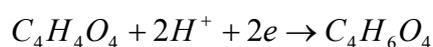
Les résultats expérimentaux du § IV.4.2 peuvent servir de base pour proposer un mécanisme réactionnel expliquant la valeur inattendue du rendement instantané en courant.

IV.4.3.1. Réactivité de l'acide perchlorique

L'acide perchlorique est un acide très fort (pK_a = -7), il est donc complètement dissocié (H⁺, ClO₄⁻) dans les conditions des expériences. C'est aussi un bon oxydant, le potentiel standard du couple ClO₃⁻ / ClO₄⁻ est 1,19 V / ESH. Le potentiel standard du couple AM / CO₂, calculé au Chap. I, étant égal à -0,01 V, la réaction est favorisée thermodynamiquement, mais la cinétique semble limitative. En effet, une solution contenant l'acide maléique et l'acide perchlorique a été mise en circulation dans la cellule, sans application du courant, pendant 3 h. La DCO de cette solution n'a pas varié au cours du temps, indiquant donc qu'aucune oxydation directe entre les composés n'a lieu.

IV.4.3.2. Rôle de la contre électrode

La cellule utilisée ne comporte pas de séparateur ; en conséquence, des réactions de réduction peuvent prendre part au processus électrochimique global. D'une part, la réduction de l'acide maléique en acide succinique (Eq. IV-10) pourrait modifier la vitesse de transformation de la DCO.



Équation IV-10

La Figure IV-26 montre la variation de la DCO au cours de deux expériences réalisées avec (b) et sans (a) séparateur, sous les mêmes conditions opératoires.

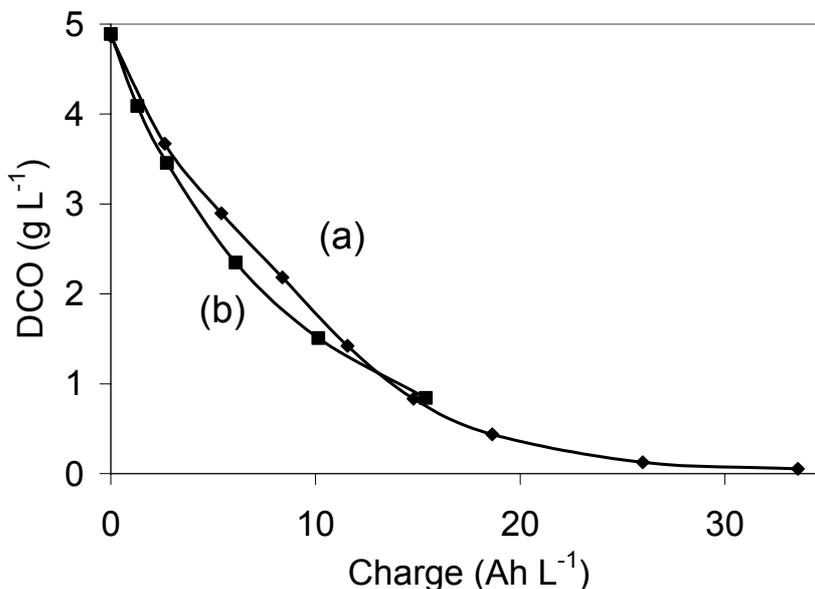
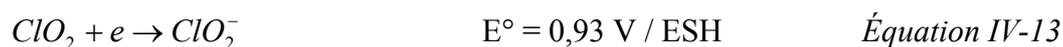
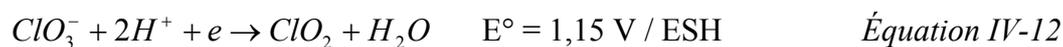
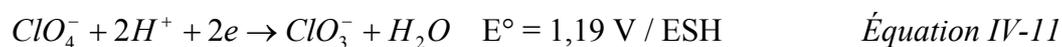


Figure IV-26. Variation de la DCO lors de l'électrolyse galvanostatique d'une solution de HClO_4 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique (1 L). (a) sans séparateur, (b) = avec séparateur. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^\circ = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

Cette expérience met en évidence que les profils de DCO sont assez proches avec ou sans séparateur ; la DCO diminue même un peu plus rapidement (dans la zone de 5 à 10 Ah L^{-1}) lors de l'électrolyse avec séparateur.

D'autre part, la réduction de l'ion perchlorate en ion chlorate, qui peut réagir avec les radicaux hydroxyles [28], pourrait entraîner une réaction chimique avec l'acide maléique. Les différentes réactions de réduction des espèces oxygénées du chlore sont données par les Eq. IV-11 à IV-13.



Ces réactions, favorisées thermodynamiquement, sont en compétition avec la réduction de l'eau en dihydrogène, mais cette dernière est plus favorisée cinétiquement. Malgré tout, ces ions, s'ils sont produits, peuvent ensuite réagir avec les radicaux hydroxyles et former des produits, radicalaires ou non, oxydant l'AM. La constante de vitesse de réaction est inférieure

à $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [28] pour l'ion chlorate (ClO_3^-), et égale à $6,1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour l'ion chlorite (ClO_2^-) [28], et l'ion chlorite pourrait transmettre deux oxygènes avec seulement un radical hydroxyle nécessaire à son activation. La valeur de la constante de vitesse des radicaux hydroxyles avec les ions chlorates est faible en regard de la constante de vitesse des radicaux sur l'acide maléique alors que celle de l'ion chlorite est du même ordre de grandeur que celle de l'AM. Une réduction des ions perchlorate n'est donc pas envisageable pour expliquer les valeurs de rendement en courant anormalement élevées (Figure IV-26).

IV.4.3.3. Proposition sur le rôle de l'acide perchlorique

La recherche bibliographique n'a pas permis d'obtenir d'informations sur la réaction entre l'ion perchlorate et le radical hydroxyle. Le Tableau IV-2 rassemble les constantes de vitesse de réaction entre certains composés chlorés et les radicaux hydroxyles.

Réaction	Constante de vitesse ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Référence
$\text{Cl}^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{ClOH}^-$	$4,3 \times 10^9$	[29]
$\text{ClO}^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{OH}^-$	$8,8 \times 10^9$	[28]
$\text{ClO}_2^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{OH}^-$	$6,1 \times 10^9$	[28]
$\text{ClO}_3^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow$	$< 1 \times 10^6$	[28]

Tableau IV-2 : Constantes de vitesse de réaction de composés chlorés avec les radicaux hydroxyles.

La vitesse de réaction la plus rapide est obtenue pour l'ion hypochlorite, le produit de cette réaction est un radical et donc cet élément est susceptible d'être très réactif. Un format identique est alors proposé pour la réaction de l'ion perchlorate :



A notre connaissance, cette équation n'a jamais été proposée. On peut imaginer que le radical perchlorate constitue, en raison de son déficit électronique, un bon réactif vis-à-vis de la double liaison éthylénique de l'acide maléique.

La représentation spatiale d'une molécule d'acide maléique est donnée en Figure IV-27. La configuration cis du diacide et l'existence de la liaison intra moléculaire par pont hydrogène favorisent une attaque aisée des atomes de carbone de la double liaison. La distance entre les

atomes de carbone de la double liaison est de 1,337 Å et la distance entre l'oxygène et l'hydrogène qui forment la liaison intra moléculaire est de 1,595 Å [30].

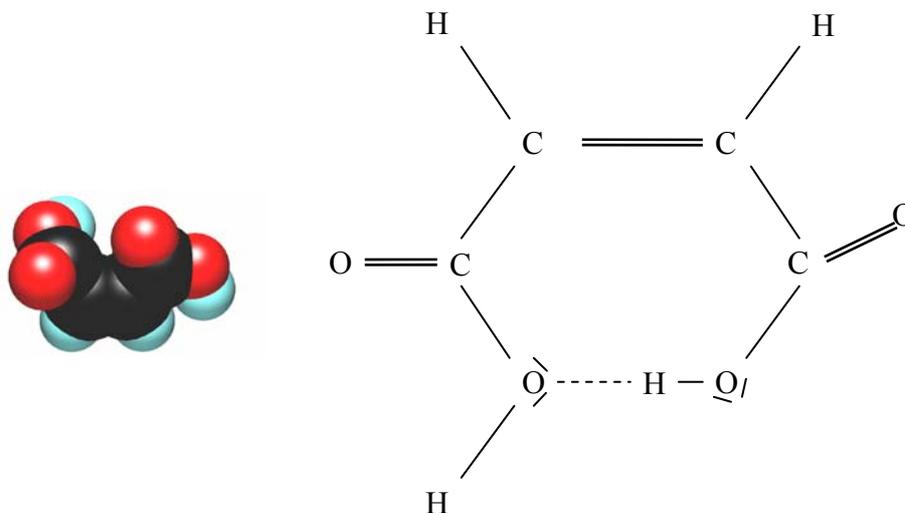


Figure IV-27. Représentation spatiale d'une molécule d'acide maléique avec la liaison intra moléculaire.

Le radical perchlorate, en se basant sur l'ion perchlorate correspondant, peut être représenté comme un tétraèdre. Pour l'ion perchlorate, les valeurs de la distance entre l'atome de chlore et les différents atomes d'oxygène sont identiques, tout comme les valeurs des angles. Ceci n'est pas le cas pour la molécule d'acide perchlorique. Pour l'ion perchlorate, avec un angle O-Cl-O de $109,5^\circ$ et une distance Cl-O de 1,44 Å [31], la distance entre deux atomes d'oxygène vaut alors 2,35 Å.

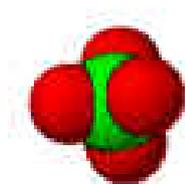
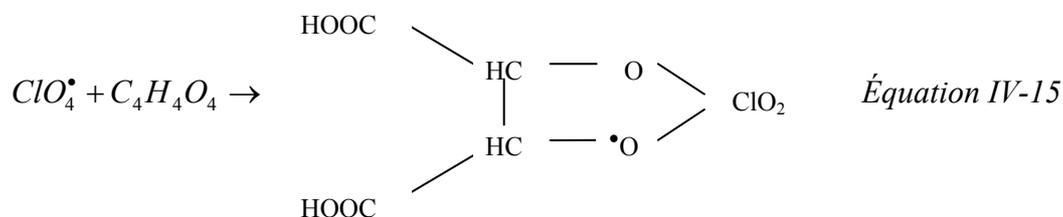


Figure IV-28. Représentation spatiale d'un ion perchlorate.

Une attaque du radical perchlorate directement sur la double liaison de l'AM permettrait de transférer deux atomes d'oxygène alors que l'activation n'a nécessité qu'un seul radical hydroxyle.

L'action précise du radical perchlorate n'est pas connue, mais il est possible d'envisager différents chemins, comme une attaque symétrique sur les deux carbones centraux, formant ainsi un pont, le radical étant probablement porté par un des atomes d'oxygène. La distance entre les deux atomes de carbone de la molécule d'acide maléique est près de deux fois

inférieure à la distance séparant deux atomes d'oxygène dans l'ion perchlorate. Ces distances ne coïncident pas, mais on peut penser que les distances inter atomiques puissent être modifiées entre l'ion et le radical, comme ils le sont entre l'acide perchlorique ($\approx 2,57 \text{ \AA}$) et l'ion perchlorate ($2,35 \text{ \AA}$).



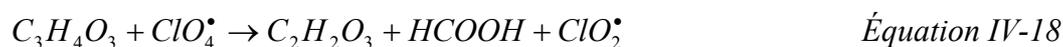
Ce pontage entraînerait alors la rupture de la liaison entre les deux carbones centraux, induisant alors la production de deux molécules identiques : l'acide glyoxylique selon l'Eq. IV-16.



Une attaque plus dissymétrique peut être aussi envisagée si le radical perchlorate agit consécutivement à un radical hydroxyle : il se formerait dans une première étape une molécule d'acide 3-hydroxy-2-propénoïque avec libération du radical $HOOC^\bullet$:



Dans un second temps, on peut envisager l'action du radical perchlorate sur la double liaison d'acide 3-hydroxy-2-propénoïque, ce qui conduirait alors à la rupture de la liaison carbone-carbone, en produisant deux molécules différentes : l'acide formique et l'acide glyoxylique :



Le Tableau IV-3 propose, parmi les nombreuses étapes d'une telle réaction, deux points clés du processus d'oxydation de l'acide maléique par le radical perchlorate selon les atomes cibles de l'attaque. La molécule d'acide glyoxylique, qui apparaît pour les deux mécanismes proposés, peut conduire soit à une molécule d'acide oxalique si un radical hydroxyle attaque l'hydrogène porté par le carbone de la fonction aldéhyde, soit à deux molécules d'acide formique si le radical attaque le carbone portant la fonction aldéhyde.

1 ^{ère} étape d'attaque	Selon Eq. IV-16 (sur les 2 C)	Selon Eq. IV-17 et IV-18 (OH [•] puis ClO ₄ [•])
Intermédiaires susceptibles d'apparaître	Radical perchlorate ponté sur AM	HOOC-CH=CHOH
Composé formé prédominant	2 HOOC-CHO	HOOC-CHO + HCOOH

Tableau IV-3 : Grandes lignes des mécanismes de réaction proposés entre l'acide maléique et le radical perchlorate en fonction du mécanisme supposé d'attaque.

L'arrêt de cette réaction pourrait alors être dû d'une part à la diminution importante de la quantité d'acide maléique dans le milieu. En effet, l'action de cette réaction supplémentaire n'est observable que jusqu'à 60 à 80% de disparition de la quantité initiale d'acide maléique. Cette hypothèse, selon laquelle un radical perchlorate attaquerait la double liaison de l'AM, expliquerait ainsi un rendement en courant supérieur à 1, lors des électrolyses réalisées avec l'AM seul, en présence d'AO ou en présence d'AO et d'AF. Par contre, le rendement en courant n'est pas supérieur à 1 lorsque que la solution contient initialement de l'AF à la même concentration que l'AM (Figure IV-17). En présence d'acide formique, une compétition entre les liaisons intra et intermoléculaires de l'AM peut apparaître, car l'acide formique est une petite molécule. En présence d'acide oxalique, ce type de liaisons intermoléculaires n'est pas possible, en raison de la taille de la molécule. Les représentations de ces deux types de liaisons sont données à la Figure IV-27 et à la Figure IV-29.

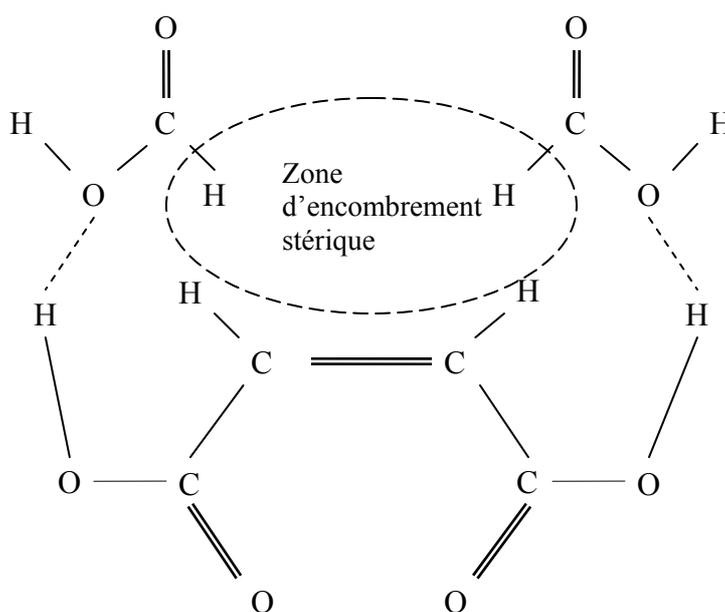


Figure IV-29. Liaisons intermoléculaires entre l'acide maléique et l'acide formique.

Ces liaisons intermoléculaires créent une zone d'encombrement stérique au niveau de la double liaison limitant ainsi l'accès du radical perchlorate. Dans les expériences de cinétique comparative, les concentrations molaires des deux acides sont identiques ; il est alors possible qu'une seule molécule d'AF en liaison intermoléculaire avec une molécule d'AM soit suffisante pour empêcher le radical perchlorate d'atteindre la double liaison. Une connaissance plus approfondie des intermédiaires obtenus lors de l'oxydation de l'acide maléique pourrait aider à la compréhension du mécanisme de dégradation (*Annexe 2*).

IV.4.4. Conclusions

Dans les conditions de l'expérience, la nature ainsi que la concentration de l'électrolyte support (HClO_4 ou H_2SO_4) ont une influence sur la vitesse de disparition de l'acide maléique, mais aussi sur la vitesse de diminution des paramètres globaux comme la DCO et le COT. Pour des rapports de concentration entre l'acide perchlorique et l'AM de 1 ou 10, les vitesses de disparition de la DCO, du COT et de l'acide maléique sont assez proches. Par contre, pour un rapport de concentration valant 0,1, le COT et la DCO diminuent beaucoup plus lentement. Lorsque l'acide perchlorique est remplacé par de l'acide sulfurique, avec un rapport de concentration de 10, le COT et la DCO diminuent un peu plus lentement qu'avec l'acide perchlorique, mais surtout la vitesse de disparition de l'AM est nettement plus faible. Le rendement en courant calculé à partir des valeurs expérimentales de DCO est égal à 1,5 pour les plus hautes concentrations d'acide perchlorique, à 1 pour la plus faible concentration et à 1,1 en présence d'acide sulfurique, et celui-ci diminue plus rapidement qu'en milieu perchlorate. Ces résultats montrent que l'acide perchlorique joue un rôle dans le mécanisme d'oxydation de l'acide maléique, impliquant des rendements en courant anormalement élevés. Parmi les différentes hypothèses envisagées, les résultats expérimentaux ont écartés la possibilité d'une réaction directe entre l'AM et l'acide perchlorique, ainsi que des réactions en réduction pouvant expliquer ce phénomène. Une réaction impliquant l'oxydation de l'ion perchlorate par le radical hydroxyle, permettant de produire un radical perchlorate qui se substituerait à la réaction de l'AM avec les radicaux hydroxyles semble alors la plus plausible. L'addition du radical perchlorate sur l'AM libérant par exemple du dioxyde de chlore et de l'acide glyoxylique permettrait d'interpréter un rendement en courant supérieur à 1. Cette hypothèse semble aussi être en accord avec le rendement en courant observé dans le cas de l'électrolyse d'une solution contenant initialement de l'AM et de l'AF. Dans ce cas, des liaisons intermoléculaires établies entre l'acide maléique et l'acide formique, qui se trouvent tous deux à la même concentration, empêcheraient l'accès du radical perchlorate à la

double liaison de l'AM. Dans ce cas, la valeur du rendement en courant est conforme à la valeur théorique de 1. Pour des solutions contenant seulement l'AM et l'acide perchlorique à une concentration 10 fois supérieure, étudions l'effet de la densité de courant.

IV.5. Influence de la densité de courant

La densité de courant limite initiale pour une solution d'acide maléique à 0,05 M, en utilisant un débit de 200 L h^{-1} , correspond à environ 120 mA cm^{-2} (7,5 A). Les expériences sont alors réalisées sous des densités de courant inférieures (40 mA cm^{-2}) et égales ou supérieures (120 et 160 mA cm^{-2}) à cette densité de courant limite. Dans ces conditions, les deux régimes cinétiques peuvent être étudiés dès le début des électrolyses. Les paramètres globaux ainsi que la quantité d'intermédiaires au cours de l'électrolyse seront comparés entre ces trois cas d'électrolyses.

IV.5.1. Variation des paramètres globaux

L'acide maléique est le seul composé organique présent au départ dans la solution, la Figure IV-30 présente la variation, au cours du temps et de la charge, du COT en fonction de la densité de courant appliquée.

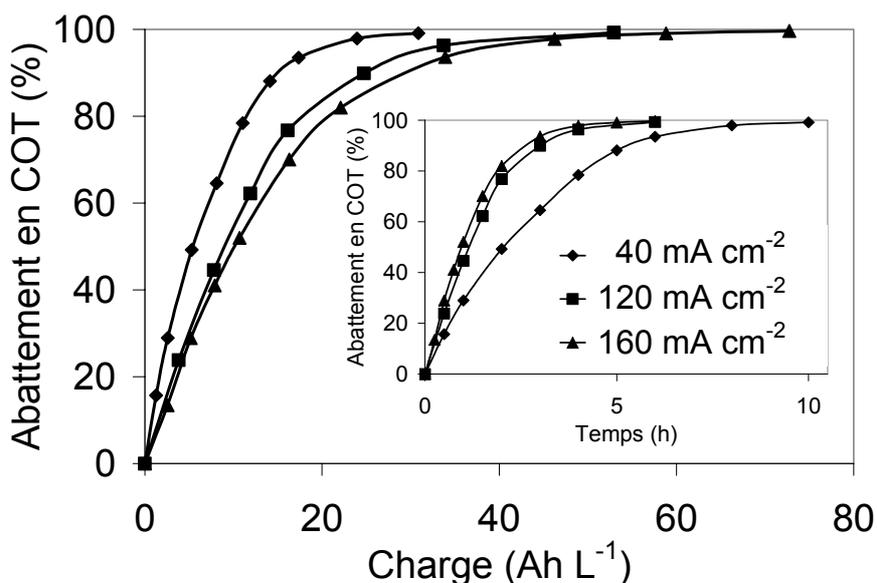


Figure IV-30. Variation du COT en fonction de la charge et du temps (encart) lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr, $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; 120 mA cm^{-2} ; 160 mA cm^{-2} . $i_{\text{lim}} = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

La Figure IV-30 montre que l'abattement en COT augmente, pour une charge donnée, avec la diminution de l'intensité ; la variation se produit en sens inverse lorsqu'un temps donné est considéré. Pour les deux intensités les plus importantes, les profils en temps et en charge sont assez proches ; la vitesse de disparition du COT est alors la même, et une augmentation de l'intensité imposée n'a pas permis d'augmenter l'efficacité de traitement. Dans ces conditions, la diffusion est bien le facteur contrôlant la vitesse de la réaction électrochimique. Le profil d'abattement en fonction du temps est moins rapide à faible densité de courant imposée, cette observation est en accord avec une limitation par le transfert de charge. Les profils d'abattement en DCO tracés en fonction du temps ou de la charge permettent d'atteindre les mêmes conclusions (non montré) ; les tracés des rendements en courant calculés à partir de l'Eq. II-34 sur la base des valeurs expérimentales de la DCO sont montrés en Figure IV-31.

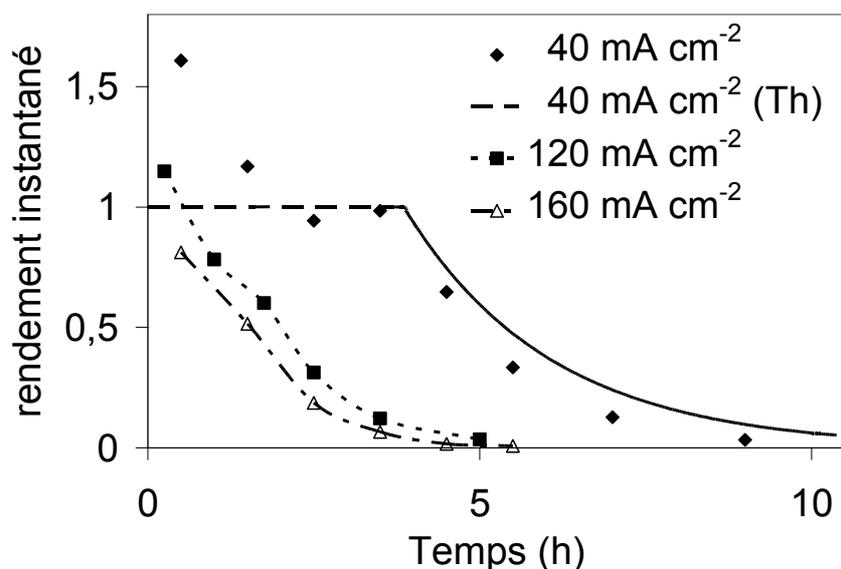


Figure IV-31. Rendement instantané en courant calculé avec les résultats expérimentaux de DCO en fonction du temps lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : $T = 20^{\circ}\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; 120 mA cm^{-2} ; 160 mA cm^{-2} . $i_{\text{lim}}^{\circ} = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

Le rendement en courant atteint une valeur très supérieure à 1 pour le premier point de la densité de courant la plus faible. Ce résultat était prévisible, compte tenu des expériences détaillées précédemment (§ IV.3.1). Au-delà de ce point, la théorie et l'expérience sont en accord. Pour les deux densités de courant supérieures à la densité de courant limite, le rendement instantané en courant diminue en permanence et il est meilleur à 120 mA cm^{-2} qu'à 160 . Ce résultat montre bien que dans la zone contrôlée par la diffusion, l'augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation de la part des réactions compétitives utilisant

les radicaux hydroxyles. Mais les valeurs absolues de ces rendements sont supérieures aux valeurs théoriques (non tracées) obtenues avec l'Eq. II-33 et en considérant le coefficient de transfert de matière égal à $2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. L'influence de l'augmentation de la densité de courant sur le coefficient de transfert de matière a été abordée au Chap. III (§ III.2.3.3). D'après la Figure III-19, une valeur du coefficient de transfert de matière permet de relier plus fidèlement les résultats expérimentaux de DCO aux valeurs théoriques calculées avec l'Eq. II-33 (non montré). Ces valeurs de rendement en courant supérieures aux valeurs calculées théoriquement sont dues à une modification de l'hydrodynamique de la cellule. Il n'est alors pas possible de mettre en évidence la part d'une réaction chimique impliquant l'électrolyte support.

D'un point de vue global, l'augmentation de la densité de courant imposée permet de diminuer le temps de traitement pour obtenir le même abattement en DCO ou en COT, mais la Figure IV-31 montre que la perte énergétique augmente puisque le dégagement d'oxygène augmente. D'un point de vue plus spécifique, en considérant les résultats obtenus par HPLC, l'influence de l'augmentation de la densité de courant va être interprétée sur la base des concentrations de l'acide maléique et de ses principaux intermédiaires.

IV.5.2. Variation des concentrations des acides

Dans un premier temps, le comportement de l'acide maléique qui est le composé initialement présent en solution est exposé. Dans un second temps, les variations de concentration de l'acide oxalique et de l'acide formique sont présentées. L'*Annexe 2* développe l'identification de quelques uns des nombreux pics détectés lors des analyses des échantillons par HPLC. La variation de la surface de ces pics, correspondant à des composés organiques identifiés ou non, est présentée en *Annexe 3*, en fonction de la densité de courant imposée.

IV.5.2.1. Acide Maléique

Tout d'abord, la variation de la concentration de l'acide maléique est tracée en fonction du temps pour les trois densités de courant considérées. La Figure IV-32 montre que la vitesse de disparition de l'acide maléique en fonction de la charge augmente avec la diminution de la densité de courant. L'AM disparaît plus rapidement en fonction du temps, et à la même vitesse pour les deux plus hautes densités de courant ; ceci étant en accord avec le fait que la vitesse de disparition de l'AM est contrôlée par la diffusion. Ces comportements étaient prévisibles, ce qui n'est pas le cas pour le temps nécessaire à l'apparition des intermédiaires

ou bien leur quantité détectée en solution, qui peut être directement influencée par la densité de courant imposée.

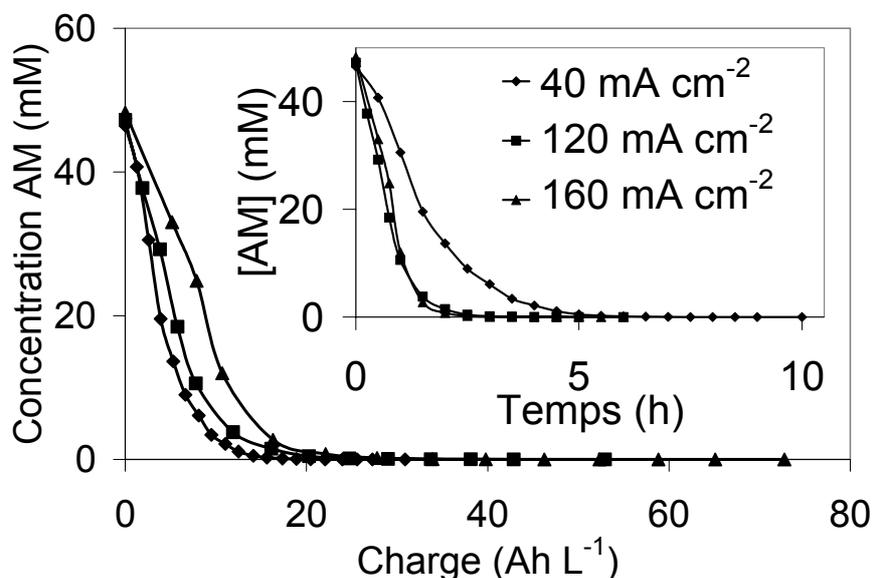


Figure IV-32. Variation de la concentration d'AM en fonction de la charge et du temps (encart) lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique à 0,5 M d'acide perchlorique contenant 0,05 M d'AM. Conditions opératoires : $T = 20^{\circ}\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; 120 mA cm^{-2} ; 160 mA cm^{-2} . $i_{\text{lim}}^{\circ} = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

IV.5.2.2. Acide Oxalique

La Figure IV-33 montre la variation de la concentration d'acide oxalique au cours du temps pour les différentes densités de courant.

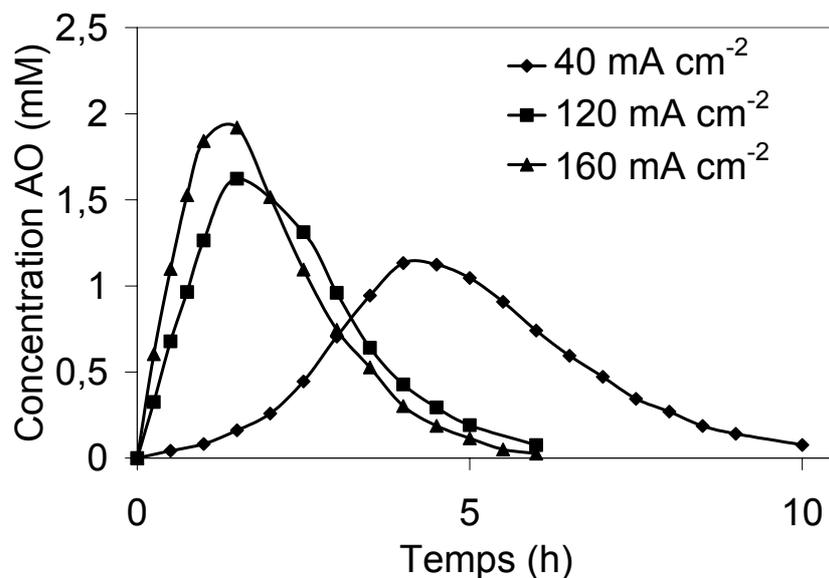


Figure IV-33. Variation de la concentration d'AO en fonction du temps lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : $T = 20^{\circ}\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , Anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; 120 mA cm^{-2} ; 160 mA cm^{-2} . $i_{\text{lim}}^{\circ} = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

A faible densité de courant, l'acide oxalique apparaît en quantités significatives à partir de 2 h d'électrolyse. Pour les plus hautes densités de courant, ce temps correspond à peu près au maximum de concentration détecté. La concentration maximale d'acide oxalique en solution augmente avec l'augmentation de la densité de courant. La Figure IV-32 indique que le maximum de concentration d'acide oxalique correspond à une disparition de près de 80% d'AM pour les deux plus hautes densités de courant et une disparition quasi-totale de l'AM dans le cas de la plus faible densité de courant. Le maximum de concentration d'acide oxalique semble être dépendant de la densité de courant imposée.

L'augmentation de la quantité d'acide oxalique en solution, compte tenu de sa difficulté à être oxydé par les radicaux hydroxyles, pourrait provenir d'une production accrue ou d'une diminution de la vitesse de disparition. Comme le coefficient de transfert de matière de la cellule augmente avec l'augmentation de la densité de courant (§ III.2.3.3), la diffusion est alors facilitée. Il n'est donc pas possible de conclure si l'augmentation de la densité de courant a conduit à une augmentation de la production d'acide oxalique, mais la quantité et la nature des intermédiaires donnant naissance à l'AO peuvent être modifiées.

IV.5.2.3. Acide Formique

La Figure IV-34 montre la variation de la concentration d'acide formique au cours du temps, pour les trois densités de courant considérées.

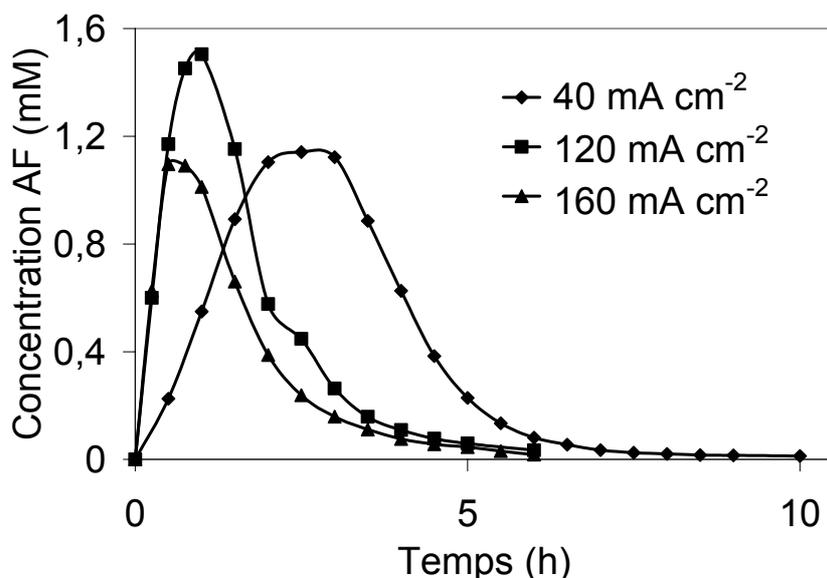


Figure IV-34. Variation de la concentration d'AF en fonction du temps lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique à 0,5 M d'acide perchlorique contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : T = 20°C, débit = 200 L h⁻¹, Anode : DDB (S = 63,6 cm²) et cathode : Zr. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; 120 mA cm^{-2} ; 160 mA cm^{-2} . $i_{\text{lim}}^{\circ} = 120 \text{ mA cm}^{-2}$.

La concentration est quasi identique au cours du temps dans les trois cas de densité de courant. Cela signifie que les équilibres entre les réactions de production et de consommation sont les mêmes, quelle que soit la densité de courant imposée. La Figure IV-32 indique que le maximum de concentration d'acide formique correspond à une disparition de plus de 80% d'AM pour les trois densités de courant ; le comportement de l'acide formique semble être identique quelle que soit la densité de courant imposée.

La concentration maximale mesurée en solution augmente légèrement pour la densité de courant intermédiaire. Cette augmentation de 0,4 mM au maximum de concentration peut être corrélée à l'augmentation du coefficient de transfert de matière mais aussi au changement de concentration de l'acide succinique dans le milieu (*Annexe 3*).

IV.5.3. Conclusions

L'augmentation de la densité de courant, et en particulier la transition vers un régime cinétique contrôlé par la diffusion, permet de dégrader plus rapidement l'acide maléique. Dans ce cas, la quantité d'énergie dépensée pour la production de dioxygène est, elle aussi, plus importante. Mais ce dégagement gazeux a aussi pour effet d'augmenter le coefficient de transfert de matière de la cellule électrochimique, ce qui permet d'atteindre des rendements en courant supérieurs à ceux attendus avec la valeur du coefficient de transfert de matière lié seulement au débit.

En régime de diffusion, les résultats expérimentaux confirment que les vitesses de disparition en fonction du temps de l'acide maléique et du COT sont quasi identiques, quelle que soit la densité de courant imposée. Par contre, les concentrations mesurées des différents intermédiaires ne subissent pas les mêmes effets lors de cette augmentation de la densité de courant. En effet, la concentration maximale en solution d'acide oxalique augmente avec l'augmentation de la densité de courant imposée, alors que la concentration maximale d'acide formique est quasi constante. La quantité et le nombre d'intermédiaires ne sont pas forcément diminués de manière significative lorsque la densité de courant est supérieure à la densité de courant limite initiale. Seul un développement du modèle (Chap. VI) en tenant compte de toutes les réactions intermédiaires pourrait fournir une première réponse.

IV.6. Conclusions

Les voltamogrammes cycliques tracés dans des solutions contenant l'AM ont mis en évidence une oxydation par transfert direct d'électrons à faibles concentrations. A plus hautes concentrations, une passivation de la surface, probablement par adsorption de l'AM, empêche ce transfert direct. Par contre, quelle que soit leur concentration dans le domaine étudié, les acides oxalique et formique sont oxydables directement avant la décharge de l'eau. Lorsque l'AM est ajouté à une solution constituée d'acide oxalique, d'acide formique ou de ces deux acides, la présence d'AM inhibe la surface de l'électrode, ceci ayant pour effet de ralentir le phénomène d'oxydation directe de l'AO et de l'AF à l'électrode.

En mode galvanostatique, pour des densités de courant de 40 mA cm^{-2} , l'AM (0,09 M) ne démontre pas de difficultés d'oxydation liées à sa possible adsorption. Avec l'électrode de DDB, la minéralisation de l'AM est réalisée efficacement. L'acide oxalique et l'acide formique sont les intermédiaires principaux identifiés par HPLC lors de la dégradation électrochimique de l'AM. Une étude de cinétique comparative de dégradation de ces deux composés en présence d'AM a été réalisée. Pour une solution contenant de l'AM et de l'AF initialement à la même concentration, la vitesse de dégradation de l'AM est supérieure à celle de l'AF et l'AM a quasiment disparu avant que l'AF ne commence à s'oxyder. Ces différences de vitesse de dégradation ont été interprétées en tenant compte que la constante de vitesse de l'AM avec les radicaux hydroxyles est supérieure à celle de l'AF avec ces mêmes radicaux. Par contre, alors que la constante de vitesse de réaction d'AM avec les radicaux hydroxyles est plus de 4000 fois supérieure à celle de l'AO, ces deux composés ont des vitesses de disparition comparables lorsqu'ils sont présents en concentration initiale identique. Le profil de concentration de l'AO au cours du temps indique un phénomène de limitation par la diffusion (exponentielle décroissante). Les mécanismes de dégradation des composés organiques sont donc différents. Les deux observations précédentes sont également confirmées lorsque la solution électrolysée contient l'AM, l'AO et l'AF à la même concentration.

Avec les valeurs expérimentales de DCO, les rendements en courant ont pu être évalués pour ces électrolyses galvanostatiques. En début d'électrolyse, le rendement est supérieur à 1, pour les solutions contenant l'AM seul ($\eta = 2,4$), l'AM et l'AO et celle constituée des trois acides. Ce résultat indique qu'une réaction chimique supplémentaire est responsable de la diminution

accrue de la DCO. Dans le cas de la solution contenant l'AM et l'AF, les valeurs de rendement en courant sont comparables aux valeurs théoriques, voire plus faibles. Ceci tend à montrer que la réaction chimique évoquée précédemment n'a pas lieu dans ces conditions expérimentales.

Ces valeurs de rendement en courant anormalement élevées ainsi que le comportement particulier en présence d'AF sont expliquées en proposant un mécanisme de réaction chimique impliquant un composé oxygéné activé par un seul radical hydroxyle (1 électron) et capable de transférer au minimum deux atomes d'oxygène à une molécule d'AM. Parmi les composés susceptibles d'être produits, il a été proposé une réaction entre le radical hydroxyle et l'ion perchlorate (électrolyte support), donnant naissance à un radical perchlorate. L'influence de l'électrolyte support sur la vitesse de disparition de la DCO et la vitesse de variation de la concentration de l'AM a été montrée. En effet, à faibles concentrations d'acide perchlorique ou en remplaçant l'acide perchlorique par l'acide sulfurique, les performances de l'électrolyse sont diminuées de manière significative. De plus, la possibilité d'une liaison intermoléculaire établie entre l'acide maléique et l'acide formique entraînerait un encombrement stérique important, empêchant alors l'attaque du radical perchlorate sur la double liaison de l'AM.

L'augmentation de la densité de courant permet de dégrader plus rapidement l'acide maléique. Le dégagement gazeux est aussi plus important, celui-ci ayant pour effet d'augmenter le coefficient de transfert de matière et donc le rendement en courant. De ce fait l'augmentation de la densité de courant n'a pas permis de mettre en évidence de manière quantitative l'influence de l'électrolyte support.

En régime de diffusion, les concentrations mesurées des acides oxalique et formique ne varient pas de la même manière avec cette augmentation de la densité de courant. En effet, la concentration maximale en solution d'acide oxalique augmente avec l'augmentation de la densité de courant imposée, alors que la concentration maximale d'acide formique est quasi constante. Les concentrations de ces acides résultent d'un équilibre entre leur vitesse de production lors de l'oxydation de l'AM et de ses intermédiaires, et leur vitesse d'oxydation. La part de chacune de ces réactions ne peut être évaluée, il est donc délicat de conclure, à ce jour, de ces observations expérimentales.

IV.7. Références

1. N. Belhadj Tahar et A. Savall, Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO₂ Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**(10): p. 3427-3434.
2. P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, et C. Sáez, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes, *Wat. Res.*, 2005. **39**: p. 2687-2703.
3. P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato et M.A. Rodrigo, Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. **42**: p. 956-962.
4. M.J. Chollier, F. Epron, E. Lamy-Pitara et J. Barbier, Catalytic oxidation of maleic and oxalic acids under potential control of platinum catalysts, *Catal. Today*, 1999. **48**: p. 291-300.
5. P.A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, et C. Comninellis, Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2003. **33**: p. 151-154.
6. J. Wang et J. Farrell, Electrochemical Inactivation of Triclosan with Boron Doped Diamond Film Electrodes, *Environ. Sci. Technol.*, 2004. **38**: p. 5232-5237.
7. O. Chailapakul, E. Popa, H. Tai, B.V. Sarada, D.A. Tryk, et A. Fujishima, The electrooxidation of organic acids at boron-doped diamond electrodes, *Electrochem Commun*, 2000. **21**: p. 422-426.
8. P.A. Michaud, Comportement anodique du diamant synthétique dopé au bore, Thèse Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne, 2002.
9. B. Marselli, J. García-Gómez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, et C. Comninellis, Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2003. **150**(3): p. D79-D83.
10. D. Gandini, E. Mahé, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, et C. Comninellis, Oxydation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 2000. **30**(12): p. 1345-1350.
11. C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro et A. De Battisti, Electrochemical incineration of oxalic acid. Role of electrode material, *Electrochim. Acta*, 2004. **49**: p. 4027-4034.
12. U.K. Klänig, K. Sehested et J. Holcman, Standard Gibbs energy of formation of the hydroxyl radical in aqueous solution. Rate constants for the reaction $\text{ClO}_2^- + \text{O}_3 = \text{O}_3^- + \text{ClO}_2$, *J. Phys. Chem.*, 1985. **89**: p. 760-763.
13. U. Schumann et P. Gründler, Electrochemical degradation of organic substances at PbO₂ anodes: monitoring by continuous CO₂ measurements, *Wat. Res.*, 1998. **32**(9): p. 2835-2842.
14. D.E. Cabelli et B.H.J. Bielski, A Pulse Radiolysis study of Some Dicarboxylic Acids of the Citric Acid Cycle. The Kinetics and Spectral Properties of the Free Radicals Formed by Reaction with the OH Radical, *Z. Naturforsch.*, 1985. **40b**: p. 1731-1737.
15. N. Getoff, F. Schwörer, V.M. Markovic, K. Sehested, et S.O. Nielsen, Pulse Radiolysis of Oxalic Acid and Oxalates, *J. Phys. Chem.*, 1971. **75**(6): p. 749-755.

16. G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman et A.B. Ross, Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\text{OH}^\circ/\text{O}^\circ$) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988. **17**(2): p. 513-531.
17. D.C. Johnson, J. Feng et L.L. Houk, Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media, *Electrochim. Acta*, 2000. **46**: p. 323-330.
18. E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, et J.A. Garrido, Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere*, 2005. **58**: p. 399-406.
19. N.A. Milas et E.M. Terry, Oxidation of fumaric and of maleic acid to tartaric acid, 1925. **47**: p. 1412-1418.
20. J.L. Sotelo, J.M. Encinar, F.J. Beltran et F.J. Benitez, Degradacion de acido maleico en disolucion acuosa mediante mezclas ozono-oxigeno, *Anales Quimica*, 1989. **85**(2): p. 286-291.
21. D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr, P. Isnard, et D. Blanchard, Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media, *Catal. Today*, 1996. **29**: p. 317-322.
22. P. Gallezot, N. Laurain et P. Isnard, Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts, *Appl. Cata. B*, 1996. **9**: p. L11-L17.
23. F. Epron, M.J. Chollier-Brym, E. Lamy-Pitara et J. Barbier, Oxidation of maleic acid under control of the catalyst potential in a pressurized electrochemical reactor, *Appl. Cata. A*, 1999. **176**: p. 221-228.
24. C.A. Martínez-Huitile, S. Ferro et A. De Battisti, Electrochemical incineration of oxalic acid: Reactivity and engineering parameters, *J. Appl. Electrochem.*, 2005. **35**: p. 1087-1093.
25. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Nace International Cebelcor., ed. 2nd. 1974, Houston: Nace International Cebelcor.
26. K. Serrano, P.A. Michaud, C. Comninellis et A. Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochim. Acta*, 2002. **48**: p. 431-436.
27. P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato et M.A. Rodrigo, Electrochemical synthesis of peroxodiphosphates using boron-doped diamond electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2005. **152**(11): p. D191-196.
28. G.V. Buxton et M.S. Subhani, Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. 1. Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1972. **68**: p. 947-957.
29. G.G. Jayson, B.J. Parsons et A.J. Swallow, Simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1973. **69**: p. 1597-1607.
30. M.N.G. James et G.J.B. Williams, A Refinement of the Crystal Structure of Maleic Acid, *Acta Cryst.*, 1974. **B30**: p. 1249-1257.
31. M.R. Truter, A detailed refinement of the crystal structure of hydroxonium perchlorate, *Acta Cryst.*, 1961. **14**: p. 318-319.

CHAPITRE V

OXYDATION DU TENSIOACTIF ET DES
EMULSIONS HUILE DANS EAU

Table des matières

V.1. Etat monomère et micellaire du tensioactif	166
V.1.1. Détermination de la CMC	166
V.1.2. Influence de la micellisation sur l'oxydation	168
V.2. Oxydation du DBS : influence du matériau d'électrode	170
V.2.1. Comportement électrochimique	170
V.2.1.1. Avec une anode en platine	170
V.2.1.2. Avec une anode en dioxyde de plomb	173
V.2.1.3. Avec une anode en diamant dopé au bore	174
V.2.1.4. Conclusions	175
V.2.2. Comparaison DDB et PbO ₂ lors d'électrolyses	176
V.2.3. Conclusions	177
V.3. Influence de la nature de l'électrolyte et du pH initial	178
V.3.1. Influence du pH initial	178
V.3.1.1. Electrolyses galvanostatiques	178
V.3.1.2. Etudes en voltamétrie cyclique	179
V.3.1.3. Importance des carbonates en milieu basique	181
V.3.2. Comparaison des influences : pH et électrolyte	183
V.3.3. Conclusions	184
V.4. Electrolyses galvanostatiques de solutions de DBS : influence des paramètres opératoires et performance	185
V.4.1. Influence de la densité de courant imposée	185
V.4.1.1. Variation du COT	185
V.4.1.2. Détection des intermédiaires aliphatiques	186
V.4.1.3. Rendement instantané en courant	188
V.4.2. Influence de la concentration initiale de DBS	190
V.4.3. Influence du débit	191
V.5. Application : Cas des émulsions huile dans eau	192
V.5.1. Tests de miscibilité : importance du tensioactif	192
V.5.2. Comportement électrochimique	194
V.5.2.1. Solutions de DBS et d'alcool lauryle	194
V.5.2.2. Solutions de DBS et d'acide laurique	195
V.5.2.3. Solutions de DBS et d'acide oléique	196
V.5.2.4. Conclusions	196
V.5.3. Electrolyses galvanostatiques préparatives	197
V.5.4. Electrolyses dans une cellule avec recirculation	199
V.5.4.1. Rôle de la méthode de dispersion	199
V.5.4.2. Influence de la présence du tensioactif	201
V.5.4.3. Conclusions	202

V.6. Conclusions sur l'oxydation électrochimique du tensioactif et des émulsions	203
---	------------

V.7. Références	204
------------------------	------------

V. OXYDATION DU TENSIOACTIF ET D'ÉMULSIONS H/E

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement d'émulsions huile dans eau lors d'électrolyses galvanostatiques. Les émulsions H/E sont des systèmes métastables constitués de tensioactif sous forme micellaire et de composés organiques hydrophobes contenus dans les micelles. Ces micelles sont alors dispersées dans une phase aqueuse. La présence de ces micelles peut influencer de manière importante la diffusion et les propriétés d'adsorption à la surface de l'électrode [1]. De plus, dans certains cas, le composé organique se dissocie de la micelle avant de réaliser le transfert électronique [1]. L'objectif de ce travail est de déterminer si l'électrolyse d'une solution de ce type conduira : (1) à la démixtion de la solution, la séparation de phases étant réalisée après décantation, ou (2) à la dégradation des micelles (tensioactif et composé organique), la solution étant alors dépolluée. Dans ce second cas, il serait intéressant d'étudier la vitesse de dégradation des micelles, avec et sans la présence d'une huile ; mais aussi la performance de la minéralisation pour envisager ou non le recyclage de l'effluent traité. Avant d'étudier ces systèmes complexes lors d'électrolyses galvanostatiques, le comportement électrochimique du dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS) doit être connu.

L'oxydation électrochimique d'alkylbenzènesulfonates et plus précisément du DBS a fait l'objet de quelques études avec différents matériaux d'électrodes [2-4]. Avec des électrodes en fonte, Leu *et al.* [2] ont oxydé le tensioactif par oxydation du chlorure de sodium, afin de produire de l'acide hypochlorique, couplé à la coagulation chimique. L'addition de peroxyde d'hydrogène (réaction de Fenton) a permis d'améliorer le procédé. Lissens *et al.* [3] ont utilisé plusieurs types d'électrodes à base de carbone (carbone vitreux, granules de graphite, disque de graphite, feutre de carbone, DDB). Les électrodes de graphite et de feutre de carbone se sont délitées, ajoutant une quantité de carbone organique dans les solutions de DBS. L'abattement en COT était le plus important avec une électrode DDB, pour une charge donnée. Plus récemment, Panizza *et al.* [4] se sont intéressés à la dégradation du DBS lors d'électrolyses galvanostatiques sur une électrode d'oxyde ternaire de Ti-Ru-Sn (sur un substrat de Ti) et une électrode de DDB. Contrairement au cas du DDB, la minéralisation totale avec l'électrode d'oxyde ternaire est obtenue uniquement en présence de chlorures, qui jouent le rôle de médiateurs. Basé sur les mesures de DCO, la comparaison des deux

matériaux indique que la minéralisation est atteinte plus rapidement avec l'électrode d'oxydes, à condition, dans ce cas, d'ajouter des chlorures en concentration suffisante.

Dans cette partie, le comportement électrochimique du DBS est étudié avec des électrodes de platine, de dioxyde de plomb et de diamant dopé au bore, en tenant compte de l'état physicochimique du tensioactif (monomères ou micelles). Ensuite, des électrolyses galvanostatiques sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales pour comparer les performances du PbO₂ (disponible commercialement) et du DDB (pas encore à l'échelle industrielle [5]). Puis l'influence des différents paramètres opératoires est étudiée avec l'électrode de DDB sous conditions galvanostatiques, avant de réaliser l'électrolyse d'émulsions huile dans eau.

V.1. Etat monomère et micellaire du tensioactif

Un tensioactif, lorsqu'il est placé en solution, ne forme pas spontanément des micelles, il faut atteindre une concentration minimale appelée Concentration Micellaire Critique (CMC) pour que les molécules de monomère se réarrangent en micelles. Cette CMC est déterminée par la mesure de la tension de surface, avant d'étudier le comportement électrochimique des solutions en fonction de l'état monomère ou micellaire.

V.1.1. Détermination de la CMC

Le dodécylbenzènesulfonate de sodium (C₁₈H₂₉SO₃Na, DBS) est utilisé comme molécule modèle. La plupart des auteurs ont défini la CMC du tensioactif à partir des mesures de tension de surface [6-9] ou des mesures conductimétriques [10]. Les valeurs de CMC du DBS obtenues, de 0,54 [8] à 2,1 mM [10] sont quelque peu différentes en raison des conditions opératoires : purification des réactifs avant mesures, température et électrolyte.

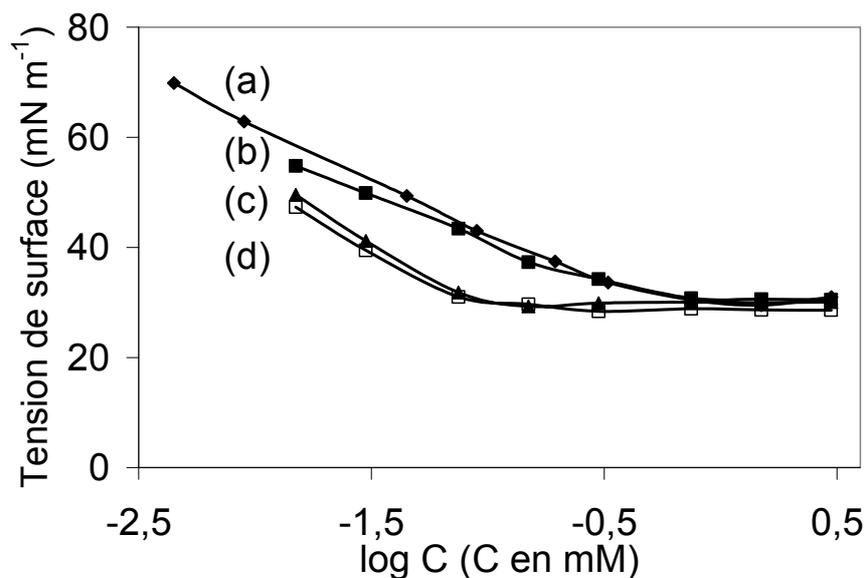


Figure V-1. Variation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration de tensioactif (C) à température ambiante (24°C), pour quatre solutions électrolytiques : (a) = eau distillée ; (b) = Na₂SO₄ 0,01 M ; (c) = H₂SO₄ 0,1 M et (d) = Na₂SO₄ 0,1 M.

Le produit utilisé dans cette étude est pur à 80% et les 20% restants sont composés de molécules de longueur de chaîne variable, dont on peut supposer que les propriétés électrochimiques seront peu différentes de la molécule prédominante. En raison de cette pureté, la mesure de la CMC dans notre étude est donc donnée pour la solution de tensioactif, majoritairement composée de DBS. Les expériences de détermination de la CMC ont été réalisées avec des solutions contenant différentes concentrations de tensioactif et d'électrolyte, à la température de 24°C. La Figure V-1 présente la variation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration de tensioactif, le changement de pente obtenu pour chacune de ces quatre courbes définit la CMC du tensioactif. Les solvants utilisés sont l'eau distillée (courbe a), le sulfate de sodium 0,01 M (courbe b) et 0,1 M (courbe d) et l'acide sulfurique 0,1 M (courbe c).

Le changement de pente apparaît dans la même région de concentration pour les courbes (a) et (b) d'une part, et les courbes (c) et (d) d'autre part. Les valeurs de CMC sont rassemblées dans le Tableau V-1, les résultats extrapolés à partir des droites obtenues sur le tracé semi-logarithmique sont présentés en terme de domaine de valeur de concentration pour chaque électrolyte. La valeur de la CMC obtenue dans l'eau (entre 0,41 et 0,48 mM) est plus faible que les valeurs présentées dans la bibliographie. Le Tableau V-1 montre qu'une faible quantité de Na₂SO₄ n'a qu'une très faible influence sur la CMC. Par contre, quand la concentration de sulfate de sodium est portée à 0,1 M, la valeur de la CMC est divisée par 5

par rapport à une solution sans sulfate de sodium. Rybicki [7] a étudié l'influence de la concentration du sulfate de sodium sur la CMC du DBS, le rapport entre les valeurs de CMC obtenues était proche de 3 pour les mêmes concentrations d'électrolyte.

Electrolyte	Valeur min (mM)	Valeur max (mM)	Valeur min (mg L ⁻¹)	Valeur max (mg L ⁻¹)
Eau	0,41	0,48	142,9	167,3
Na ₂ SO ₄ 0,01 M	0,39	0,46	135,9	160,3
H ₂ SO ₄ 0,1 M	0,076	0,081	26,5	28,2
Na ₂ SO ₄ 0,1 M	0,082	0,095	28,6	33,1

Tableau V-1 : Détermination de la valeur de la CMC du tensioactif (T = 24°C) dans les quatre milieux électrolytiques présentés à la Figure V-1.

La comparaison entre les courbes (c) et (d) montre l'influence de la nature du cation. Les valeurs de CMC obtenues pour une même concentration d'acide sulfurique et de sulfate de sodium sont identiques. Bien que la quantité de cations hydratés soit différente dans les deux solutions, les valeurs de tension de surface et de CMC sont les mêmes. Danov *et al.* [11] avaient conclu que le pH était sans influence sur la valeur de la CMC, dans des solutions électrolytiques de NaCl à pH 2,5 et 6. En fait, nous pouvons aussi conclure que le pH n'a pas d'influence si les concentrations d'acide sulfurique et de sulfate de sodium sont identiques, signifiant qu'un contre-ion différent de celui du tensioactif (Na⁺ pour le DBS) diminue aussi la valeur de la CMC du DBS.

Connaissant maintenant la valeur de la CMC en présence d'électrolytes à différentes concentrations, le comportement électrochimique est étudié dans les deux configurations : monomères (ou agrégats près de la valeur de la CMC) et micelles.

V.1.2. Influence de la micellisation sur l'oxydation

A la Figure V-2, la concentration de contre-ion (Na⁺) est maintenue constante (0,2 M) et la concentration de tensioactif varie de 25 à 1220 mg L⁻¹. A une concentration de 25 mg L⁻¹, d'après les résultats obtenus Figure V-1, le tensioactif est sous forme monomère ; pour les autres valeurs de concentration, il est sous forme micellaire. A la plus faible concentration, le pic d'oxydation se trouvant à 2 V / ECS atteint la valeur la plus élevée. L'augmentation de la concentration (122 mg L⁻¹) au-delà de la CMC induit une diminution importante de la densité

de courant de pic, la courbe présente plutôt une vague, mais celle-ci augmente de nouveau lorsque la concentration est encore élevée (1220 mg L^{-1}). A température constante, Cheng et Gulari [12] ont montré que le coefficient de diffusion du DBS diminue lorsque la concentration de NaCl augmente. Ils ont conclu que cette diminution était due à la micellisation du DBS et à la forme des micelles. De plus, une étude a été menée par Yeh et Kuwana [13] avec le ferrocène qui forme des micelles avec le Tween 20 ($M = 1650 \text{ g mol}^{-1}$), un tensioactif non ionique. Ces auteurs ont mis en évidence la grande différence entre les valeurs du coefficient de transfert de matière pour les formes monomères et micellaires, lorsque les conditions hydrodynamiques sont similaires. Ils ont conclu que les coefficients de transfert de matière étaient liés tels que : $k_{\text{micelles}} = 10^{-2} k_{\text{monomères}}$, donc le coefficient de diffusion des micelles est inférieur à celui des monomères. Ceci peut expliquer l'importante chute de la densité de courant de pic entre les deux concentrations : 25 et 122 mg L^{-1} (Figure V-2). A la concentration de 1220 mg L^{-1} , dix fois supérieure à la précédente, la quantité de micelles étant supérieure, la densité de courant augmente à nouveau. Cette expérience montre clairement que l'état, monomère ou micellaire, a un effet important sur le comportement du DBS en oxydation directe. Le DBS peut être oxydé directement avec l'anode de DDB en milieu sulfate, la section suivante est destinée à étudier le comportement électrochimique du DBS en fonction du matériau d'électrode utilisé.

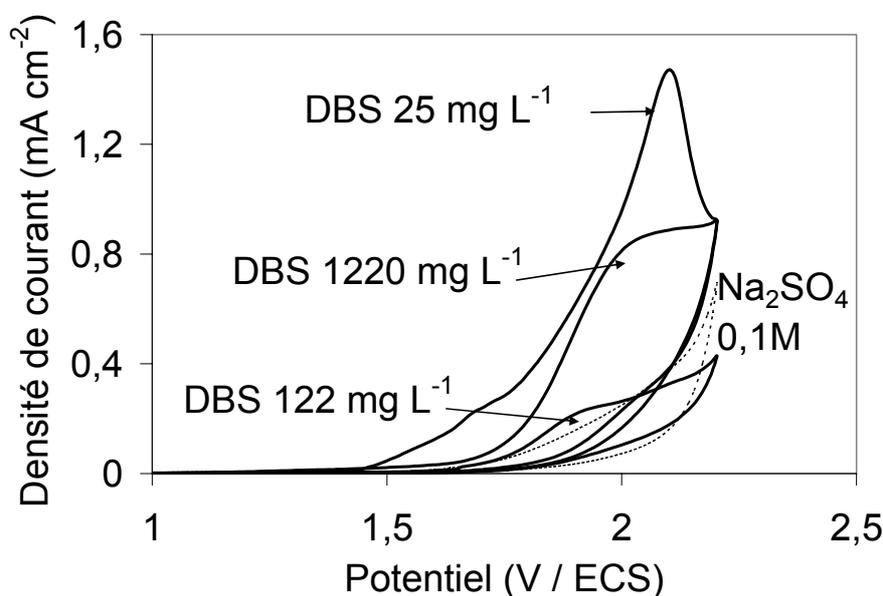


Figure V-2. Voltammogrammes cycliques dans des solutions de Na_2SO_4 0,1 M contenant des concentrations variables de tensioactif. $[\text{DBS}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ (monomères ou agrégats); 122 mg L^{-1} (micelles) et 1220 mg L^{-1} (micelles). $T = 20^\circ\text{C}$. DDB ($S = 19,6 \text{ mm}^2$), contre électrode : Pt, Référence : ECS, Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} .

V.2. Oxydation du DBS : influence du matériau d'électrode

Le comportement du tensioactif, en fonction de la nature du matériau d'anode (Pt, PbO₂, DDB), est d'abord étudié en utilisant la technique de la voltamétrie cyclique puis en électrolyse galvanostatique.

V.2.1. Comportement électrochimique

Le tensioactif modifie la tension de surface d'un matériau en abaissant sa tension interfaciale. De ce fait, les propriétés d'adsorption de ce matériau peuvent être largement modifiées car un tensioactif anionique s'adsorbe sur une surface oxyde chargée positivement sous forme d'une bicouche, même à concentration inférieure à la CMC [1]. Dans cette partie, le comportement des solutions de DBS est étudié lors de balayages successifs dans une zone de potentiel appropriée à chaque matériau.

V.2.1.1. Avec une anode en platine

Avec une électrode de platine, les balayages successifs sont réalisés dans une solution de H₂SO₄ 1 M contenant 0,3 mM de DBS (122 mg L⁻¹). Dans ces conditions, le tensioactif se trouve à l'état de micelles dans la solution. La Figure V-3 présente cinq des dix cycles successifs réalisés dans le domaine de potentiel de 0,65 V (potentiel d'abandon) à 1,4 V / ECS. La Figure V-3 montre que lors du premier balayage dans une solution contenant du DBS, la courbe courant – tension présente des caractéristiques proches de celle du solvant, en effet, il n'y a pas de courant spécifique d'oxydation du composé organique. La densité de courant relevée lors du balayage dans le solvant, dans la zone de potentiel de 0,7 à 1,2 V / ECS, correspond à l'oxydation de la surface du platine en oxydes de platine [14]. Dès le deuxième balayage, une chute importante de la densité de courant dans la zone de 0,7 à 1,3 V / ECS est observée. Après le premier balayage en oxydation, l'électrode a été oxydée puis lors du balayage retour la surface n'est pas réduite et reste à l'état d'oxydes de platine. En commençant le deuxième balayage, c'est une électrode d'oxyde de platine qui est utilisée, il est donc logique de voir diminuer la densité de courant puisque l'oxydation de la surface n'a pas lieu. Par contre, dans cette zone, il n'apparaît pas de courant spécifique d'oxydation du composé organique sur l'électrode d'oxydes de platine, puisque la densité de courant diminue

au cours des cycles. Il semble donc que l'oxydation du DBS ne puisse être réalisée ni avec l'électrode de platine, ni avec les oxydes de platine ainsi formés.

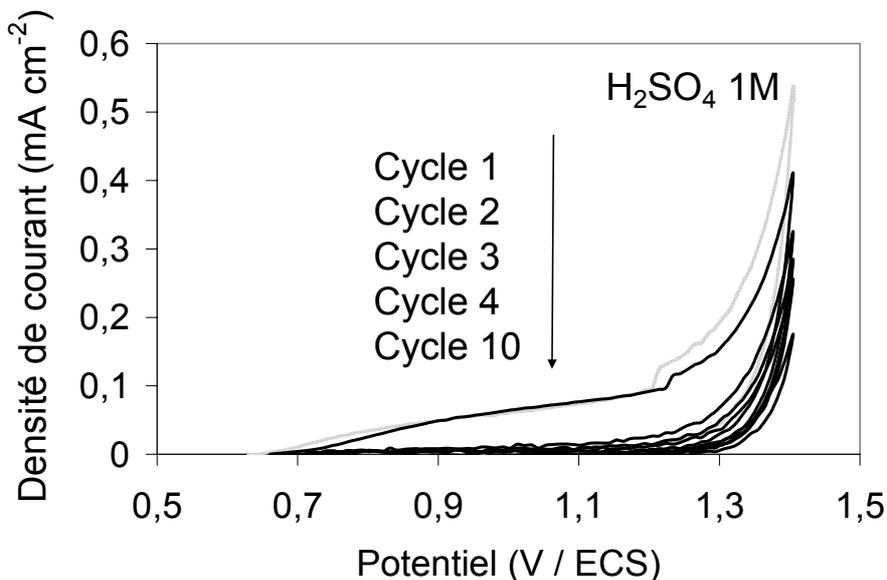


Figure V-3. Voltammogrammes cycliques dans une solution de H₂SO₄ 1 M contenant 122 mg L⁻¹ de tensioactif (micelles). Cycles successifs réalisés entre le potentiel d'abandon (0,65 V) et 1,4 V / ECS en oxydation puis retour au potentiel d'abandon. Electrode de travail : Pt (S = 3,14 mm²), contre électrode : Pt, Référence : ECS. Vitesse de balayage = 50 mV s⁻¹, T = 20°C.

La Figure V-4 présente trois des dix cycles successifs réalisés entre le potentiel d'abandon (0,65 V / ECS) et 1,4 V puis 0 V / ECS.

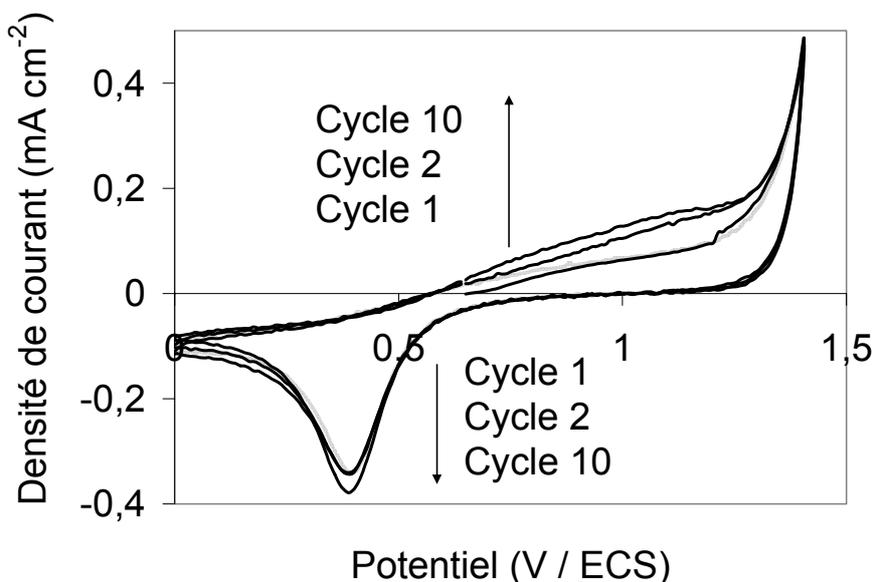


Figure V-4. Voltammogrammes cycliques dans une solution de H₂SO₄ 1 M contenant 122 mg L⁻¹ de tensioactif (micelles). Cycles successifs réalisés entre le potentiel d'abandon (0,65 V) et 1,4 V en oxydation puis 0 V / ECS en réduction. Electrode de travail : Pt (S = 3,14 mm²), contre électrode : Pt, Référence : ECS. Vitesse de balayage = 50 mV s⁻¹, T = 20°C.

La Figure V-4 montre que le premier balayage se trouve légèrement sous la courbe du solvant et les autres balayages démontrent des densités de courant supérieures à celle du solvant, indiquant ainsi que le tensioactif peut s'oxyder directement sur cette électrode à un potentiel de l'ordre de 1,2 V / ECS. Dans cette zone de potentiel, la courbe courant-tension obtenue pour le résiduel représente l'oxydation du platine ; la réduction de ces oxydes est observée lors des balayages retour à un potentiel de 0,4 V / ECS. Lors du premier balayage, comme le platine est un matériau possédant de hautes capacités d'adsorption, on pourrait alors penser que les molécules de tensioactif s'adsorbent fortement sur la surface et modifient alors le comportement de l'électrode, empêchant l'oxydation du platine. Par la suite, plus le nombre de balayages augmente, plus la densité de courant relevée dans la zone de potentiel de 0,7 à 1,3 V / ECS augmente, indiquant alors un pic spécifique d'oxydation lié à la présence du tensioactif. On peut supposer qu'à partir du deuxième balayage, la surface de l'électrode a été renouvelée (réduction des oxydes de platine) et le temps imparti à l'adsorption des molécules sur la surface de l'électrode est plus court. Le pic spécifique d'oxydation du tensioactif peut alors être observé sur la surface de platine oxydée. Besio *et al.* [15] ont étudié l'adsorption du dodécylsulfate de sodium (SDS) sur une électrode de platine, polarisée à potentiel constant (entre 0 et 0,768 V / ECS) pendant 2 h. Les auteurs ont montré que l'épaisseur de la couche de SDS adsorbée sur l'électrode augmente à partir de 0,368 V / ECS, et se stabilise dans la zone du potentiel de formation des oxydes de platine. De plus, la majeure partie de l'adsorption est réalisée dans les premières minutes du maintien potentiostatique. Ces résultats expérimentaux observés avec le SDS pourraient expliquer l'importance du temps écoulé entre le premier et le deuxième cycle de la Figure V-4.

Afin de mettre en évidence l'importance de l'état de surface de l'électrode, un autre voltamogramme a été réalisé dans une zone de potentiel identique en oxydation mais plus élargie en réduction : jusqu'à -0,3 V / ECS afin d'observer la réduction du proton adsorbé [14, 16]. Lorsque les balayages successifs sont réalisés jusqu'à -0,3 V / ECS en réduction, les voltamogrammes présentent les mêmes caractéristiques que pour les conditions opératoires de la Figure V-4. En tenant compte des résultats de la Figure V-3 et de la Figure V-4, il semble donc que le DBS ne puisse s'oxyder avec une électrode de platine que simultanément avec l'oxydation de la surface du platine et que le DBS semble s'adsorber fortement à la surface du platine nu.

V.2.1.2. Avec une anode en dioxyde de plomb

Les cycles successifs sont réalisés avec une électrode de dioxyde de plomb dans une solution contenant 122 mg L^{-1} (Figure V-5) et 1220 mg L^{-1} (Figure V-6) de tensioactif.

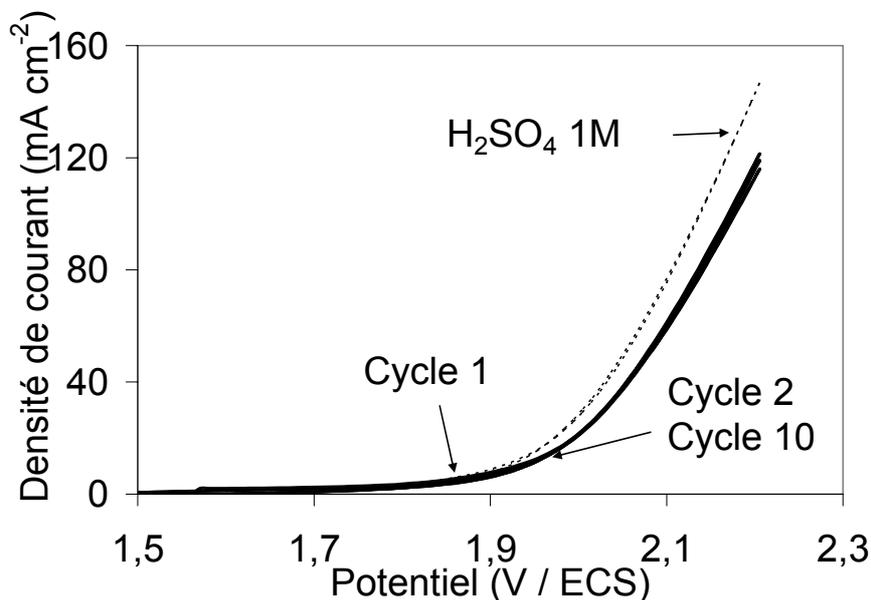


Figure V-5. Voltammogrammes cycliques dans une solution de H_2SO_4 1 M contenant 122 mg L^{-1} de tensioactif (micelles). Cycles successifs réalisés entre le potentiel d'abandon (1,4 V) et 2,2 V / ECS en oxydation puis retour au potentiel d'abandon. Electrode de travail : PbO_2 ($S = 400 \text{ mm}^2$), contre électrode : Pt, Référence : ECS. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , $T = 20^\circ\text{C}$.

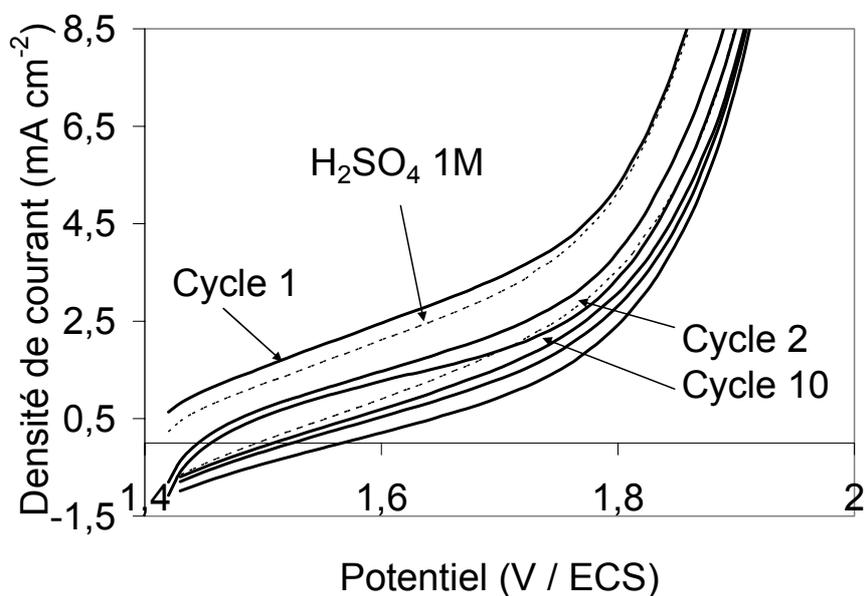


Figure V-6. Voltammogrammes cycliques dans une solution de H_2SO_4 1 M contenant 1220 mg L^{-1} de tensioactif (micelles). Cycles successifs lors de balayages réalisés entre le potentiel d'abandon (1,4 V) et 2,2V / ECS en oxydation puis retour au potentiel d'abandon. Electrode de travail : PbO_2 ($S = 400 \text{ mm}^2$), contre électrode : Pt, Référence : ECS. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , $T = 20^\circ\text{C}$.

Quelle que soit la concentration de tensioactif, le premier balayage réalisé dans cette gamme de potentiel montre un courant d'oxydation pour un potentiel de 1,95 V / ECS. Mais au-delà de 2 V / ECS, la courbe passe sous celle du résiduel, indiquant une modification de la surface de l'électrode. Par la suite, les balayages successifs ne présentent pas de courant spécifique d'oxydation. Pour une concentration dix fois supérieure, les voltamogrammes présentent les mêmes caractéristiques (Figure V-6) et les mêmes densités de courant d'oxydation. Un agrandissement dans la gamme des faibles densités de courant est présenté Figure V-6.

Ces résultats indiquent que l'électrode de dioxyde de plomb permettrait l'oxydation directe du tensioactif sous forme micellaire lors du premier cycle, cependant la surface de l'électrode est rapidement modifiée dès le deuxième cycle, probablement par adsorption du tensioactif et / ou formation de polymères, et ne permet plus l'oxydation du tensioactif. De plus, quelle que soit la concentration de ce tensioactif en solution, la densité de courant relevée est la même, ceci indique que le transfert de charge limite la réaction d'oxydation. La quantité de DBS oxydée de manière directe est toutefois limitée.

V.2.1.3. Avec une anode en diamant dopé au bore

Les voltamogrammes cycliques obtenus Figure V-7 sont réalisés dans une solution d'acide sulfurique 1 M avec et sans le tensioactif (122 mg L^{-1}).

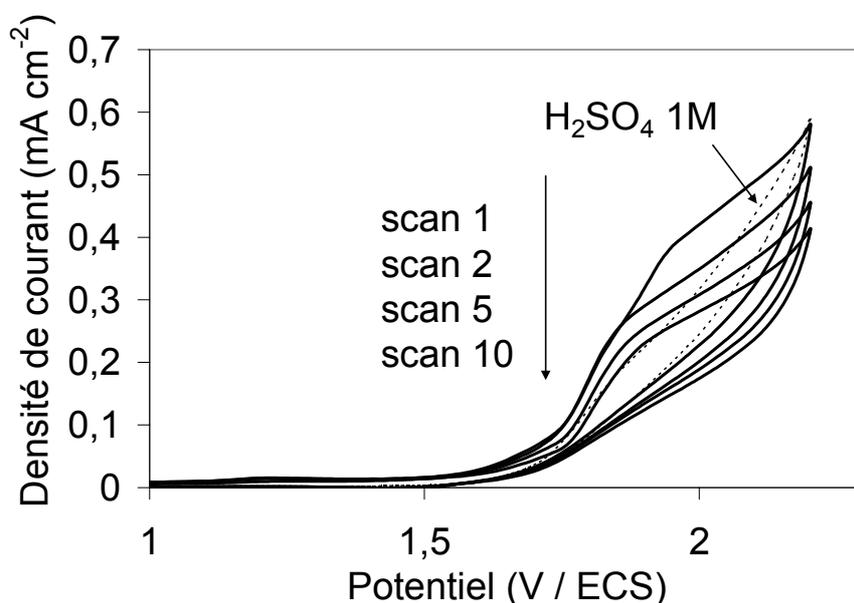


Figure V-7. Voltamogrammes cycliques dans une solution de H_2SO_4 1 M contenant 122 mg L^{-1} de tensioactif (micelles). Cycles successifs lors de balayages réalisés entre le potentiel d'abandon ($0,45 \text{ V}$) et $2,2 \text{ V / ECS}$ en oxydation puis -1 V en réduction. Electrode de travail : DDB ($S = 19,6 \text{ mm}^2$), contre électrode : Pt, Référence : ECS. Vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , $T = 20^\circ\text{C}$.

Pour tous les cycles et dans une région de potentiel supérieure à 1,7 V / ECS, la densité de courant obtenue est supérieure à la densité de courant de l'acide sulfurique. Mais au cours des balayages, la densité de courant diminue, ceci indique une modification de la surface de l'électrode. Mais contrairement au cas de la Figure V-3 (Pt) et de la Figure V-5 (PbO₂), la densité de courant diminue, mais n'est pas inférieure à celle du solvant. La modification de la surface est alors probablement réalisée progressivement. Lorsque l'expérience est réalisée avec une concentration dix fois supérieure à celle-ci, la densité de courant du premier balayage augmente légèrement dans cette zone de potentiel, mais n'est pas dix fois supérieure (Figure non présentée). On peut penser, aussi dans ce cas, que le transfert de charge est l'étape limitative du processus d'oxydation.

V.2.1.4. Conclusions

L'oxydation directe du DBS est observable sur les trois matériaux d'électrode, dans une solution électrolytique d'acide sulfurique 1 M. L'oxydation du DBS montre une vague d'oxydation lorsque la solution est à l'état micellaire, plutôt qu'un pic, sur une zone assez large de potentiel. Il est donc très difficile de comparer des maximums de pic entre les matériaux, il faudrait plutôt comparer des surfaces de pic, mais il semble visiblement que la surface du pic soit plus importante avec le DDB puis avec le platine (en considérant le 2^{ème} cycle) puis avec le dioxyde de plomb.

La désactivation de la surface observée en voltamétrie cyclique pour les trois matériaux d'anode pourrait être expliquée par le dépôt d'un film protecteur. En effet, le DBS possède un cycle aromatique qui peut aisément initialiser un phénomène de polymérisation par échange d'un électron lors de l'oxydation directe. D'autre part, le DBS est un tensioactif qui peut diffuser aisément à l'intérieur des pores de la couche de polymère, cependant, cette couche de polymère diminue fortement la vitesse d'oxydation. De plus, les surfaces d'oxydes de métaux étant probablement plus poreuses que la surface du diamant, la diminution de la densité de courant est alors plus progressive avec le DDB car la saturation de la surface est progressive.

Donc, les matériaux d'anode utilisés montrent des capacités oxydantes vis-à-vis du DBS très différentes (surface du pic d'oxydation) et un comportement au cours des cycles successifs très différent aussi (inhibition partielle ou totale de la surface). Le diamant semble avoir l'aire du pic d'oxydation la plus importante et le dioxyde de plomb possède la plus faible ; et concernant l'inhibition de la surface, l'anode de dioxyde de plomb est modifiée immédiatement alors que l'électrode de DDB est modifiée graduellement. En ce sens, le

diamant et le dioxyde de plomb sont utilisés pour des électrolyses galvanostatiques afin de comparer leurs efficacités pour la minéralisation du tensioactif.

V.2.2. Comparaison DDB et PbO₂ lors d'électrolyses

La Figure V-8 montre la variation de l'abattement en COT pour des électrolyses galvanostatiques réalisées dans une cellule sans séparateur avec deux matériaux d'anodes différents : PbO₂ et DDB, sous strictement les mêmes conditions hydrodynamiques, et à température régulée durant toute l'électrolyse.

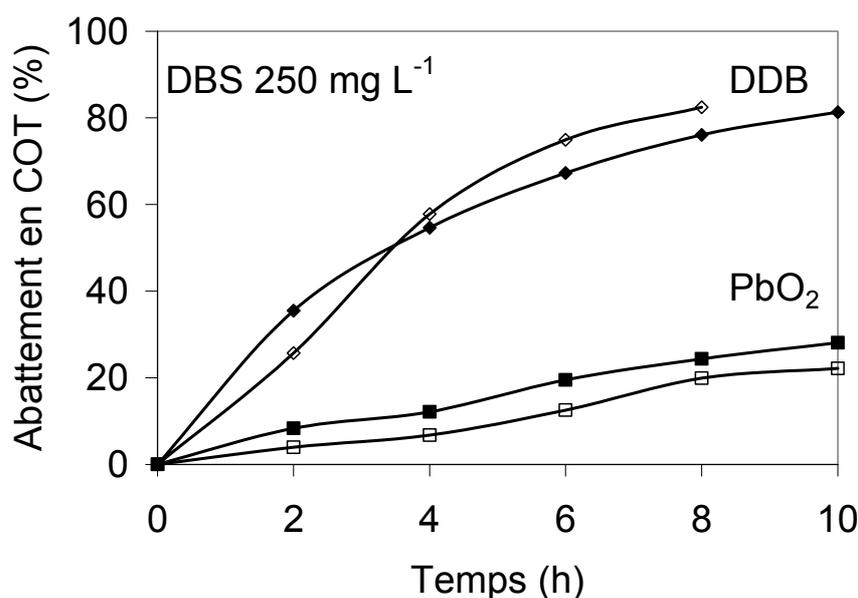


Figure V-8. Variation de l'abattement en COT en fonction du temps lors d'électrolyses galvanostatiques d'un litre de solutions contenant 250 mg L⁻¹ de DBS. Electrolyte : Na₂SO₄ 0,118 M + H₂SO₄ 0,005 M (pH =2). Anode : DDB ou PbO₂ (63,6 cm²), Cathode : Zr. $i = 12 \text{ mA cm}^{-2}$, débit = 42 L h⁻¹. $i_{\text{lim}} = 6,8 \text{ mA cm}^{-2}$. T = 20°C (symboles pleins), T = 65°C (symboles vides).

La comparaison entre le DDB et le PbO₂ pour les températures de 20°C (symboles pleins) montre que, pour un temps de 10 h, la minéralisation du DBS sous forme micellaire, à la concentration initiale de 250 mg L⁻¹, atteint plus de 80% avec une électrode de DDB, alors qu'avec l'électrode de PbO₂, pour ce même temps, la minéralisation est de seulement 25%. Cependant, des études précédentes à propos de l'oxydation de solutions de phénol sur une électrode de PbO₂ avaient montré que la température était un paramètre important [17]. En effet, Belhadj Tahar et Savall avaient mis en évidence que l'oxydation à une température comprise entre 60 et 90°C était adaptée pour la minéralisation complète du phénol [17]. L'électrolyse a alors été réalisée à 65°C avec le dioxyde de plomb ainsi que le diamant dopé au bore. Avec une anode de PbO₂, l'augmentation de température ne permet pas d'atteindre de meilleures performances de minéralisation du tensioactif, la performance est même réduite.

Donc, le comportement du DBS sur le PbO_2 semble être différent de celui du phénol. Cette différence est probablement due au fait que le phénol s'oxyde en benzoquinone qui est plus soluble à hautes températures et donc est oxydée plus rapidement. Ceci implique alors, pour des solutions de phénol, une augmentation de la performance de la minéralisation à hautes températures. Par contre, dans le cas de l'oxydation du DBS, des intermédiaires aromatiques insolubles ne doivent pas apparaître à cause de la présence du groupement sulfonate sur le cycle aromatique ; l'augmentation de température n'accélère donc pas la minéralisation de la solution.

Concernant l'expérience réalisée à 65°C sur le DDB, l'abattement en COT varie d'une manière quasi similaire lors de l'augmentation de température. A cette température, la valeur de la CMC est modifiée (Température de Krafft du DBS = 57°C [18]) ce qui peut avoir une influence sur le réarrangement des molécules au cours de l'électrolyse. En effet, quelle que soit la température, les solutions sont sous forme micellaire dès le début des expériences, mais au cours de l'électrolyse, la concentration du tensioactif diminue ; à plus haute température, la solution reste à l'état de micelles pour des concentrations beaucoup plus faibles qu'à température ambiante. Des mesures de tension de surface au cours de l'électrolyse pourraient fournir des indications sur l'état monomère ou micellaire des solutions traitées aux deux températures, et aider à l'interprétation des résultats.

V.2.3. Conclusions

L'anode en DDB est plus efficace que le PbO_2 pour la minéralisation du tensioactif sous les conditions expérimentales utilisées et pour les deux températures. L'augmentation de température ne permet pas d'améliorer les performances de l'électrode de PbO_2 , comme cela est le cas pour des solutions contenant du phénol. Lors des voltamétries cycliques avec une anode en DDB, l'oxydation directe du DBS, puisque l'oxydation de l'eau en radicaux hydroxyles commence théoriquement vers $2,5 \text{ V} / \text{ECS}$, est possible en milieu acide sulfurique (Figure V-7) et en milieu sulfate (Figure V-2). Mais les densités de courant et la forme des vagues obtenues pour une même concentration de tensioactif semblent assez différentes, étudions alors l'effet du pH de l'électrolyte en utilisant l'électrode de diamant dopé au bore.

V.3. Influence de la nature de l'électrolyte et du pH initial

Des expériences préalables ont montré que l'oxydation directe du DBS est observable avec l'électrode de DDB mais que son comportement est influencé par le pH de la solution. Dans la cellule d'électrolyse, la densité de courant est fixée à une valeur telle que le potentiel de l'anode soit dans la région de la décharge de l'eau ; dans ce cas là, des réactions compétitives peuvent apparaître (oxydation de l'électrolyte). Nous allons donc étudier l'effet du pH initial, mais aussi les effets cumulés du pH et de la quantité d'électrolyte.

V.3.1. Influence du pH initial

V.3.1.1. Electrolyses galvanostatiques

La Figure V-9 montre la variation de l'abattement en COT au cours des électrolyses galvanostatiques (4 mA cm^{-2}) menées à différents pH initiaux. Les courbes correspondant aux pH 2, 4 et 7 sont très similaires ; dans cette gamme, le pH ne semble pas avoir réellement d'influence sur les performances de minéralisation. La mesure du pH au cours des électrolyses (Figure V-9, encart) montre clairement une acidification du milieu.

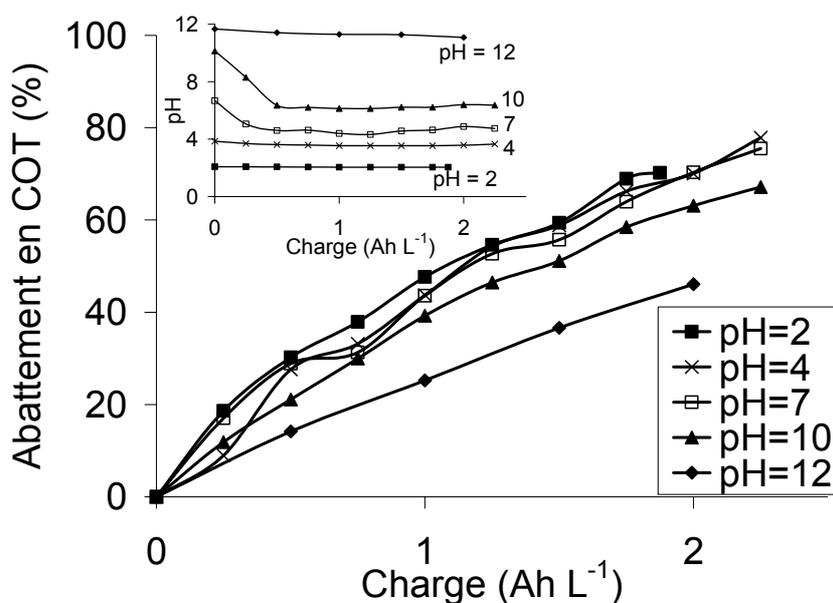
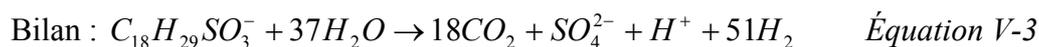
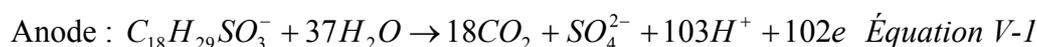


Figure V-9. Variation de l'abattement en COT et du pH (encart) lors d'électrolyses galvanostatiques de solutions de 1 L de Na_2SO_4 0,01 M contenant 25 mg L^{-1} de DBS, à différents pH initiaux (2, 4, 7, 10 et 12) ajustés avec H_2SO_4 ou NaOH . $T = 20^\circ\text{C}$. $i = 4 \text{ mA cm}^{-2}$, Débit = 42 L h^{-1} . Anode : DDB ($63,6 \text{ cm}^2$), Cathode : Zr. $i_{\text{lim}}^o = 0,68 \text{ mA cm}^{-2}$.

A l'anode, l'oxydation complète du DBS génère des protons et à la cathode, des protons sont consommés. Le bilan sur les réactions anodiques et cathodiques met en évidence que la minéralisation complète d'une mole de DBS conduit à la génération d'un proton selon l'Eq. V-3, ce qui explique l'acidification du milieu :



D'après la Figure V-9, seules les solutions à pH 2 et 12 peuvent être considérées comme des milieux tamponnés. Par contre les autres expériences, même celle à un pH initial de 10, sont réalisées en plus grande partie en milieu acide. Entre les expériences de pH initial 2, 4 et 7, les profils d'abattement sont assez semblables, et l'expérience réalisée avec un pH initial de 10 est un peu moins efficace du point de vue de l'abattement, mais permet de bonnes performances de minéralisation. Par contre, la manipulation réalisée à pH basique (12) est nettement moins performante pour l'oxydation complète du tensioactif. Examinons alors le comportement électrochimique du tensioactif dans des milieux de pH différents.

V.3.1.2. Études en voltamétrie cyclique

Pour étudier l'influence du pH de l'électrolyte, la solution contient 25 mg L⁻¹ de DBS dans trois électrolytes différents : H₂SO₄ (pH acide), Na₂SO₄ (pH neutre) et NaOH (pH basique). Les électrolytes sont utilisés à la concentration de 0,1 M ; dans les milieux acides et neutres, le tensioactif est donc à l'état de monomère (Tableau V-1).

La Figure V-10 montre les voltamogrammes cycliques réalisés avec une électrode de DDB dans ces trois électrolytes. Dans chaque cas, un signal d'oxydation du DBS apparaît avant la décharge de l'eau. En milieu acide (Figure V-10 a), l'oxydation du DBS commence à 1,7 V / ECS. En milieu neutre (b), l'oxydation du DBS apparaît dès 1,5 V / ECS et atteint un maximum à 2 V, pour lequel la densité de courant vaut alors 1,2 mA cm⁻². En milieu basique (c), un courant spécifique apparaît vers 1 V / ECS. Pour les courbes (a) et (b), le tensioactif est à l'état de monomères ou sous forme de petits agrégats, la différence entre les densités de courant de ces deux pics n'est pas due à l'état du tensioactif dans la solution. Cette différence suggère alors que le pH, ou la nature des contre-ions condensés, a une influence sur le comportement électrochimique du tensioactif.

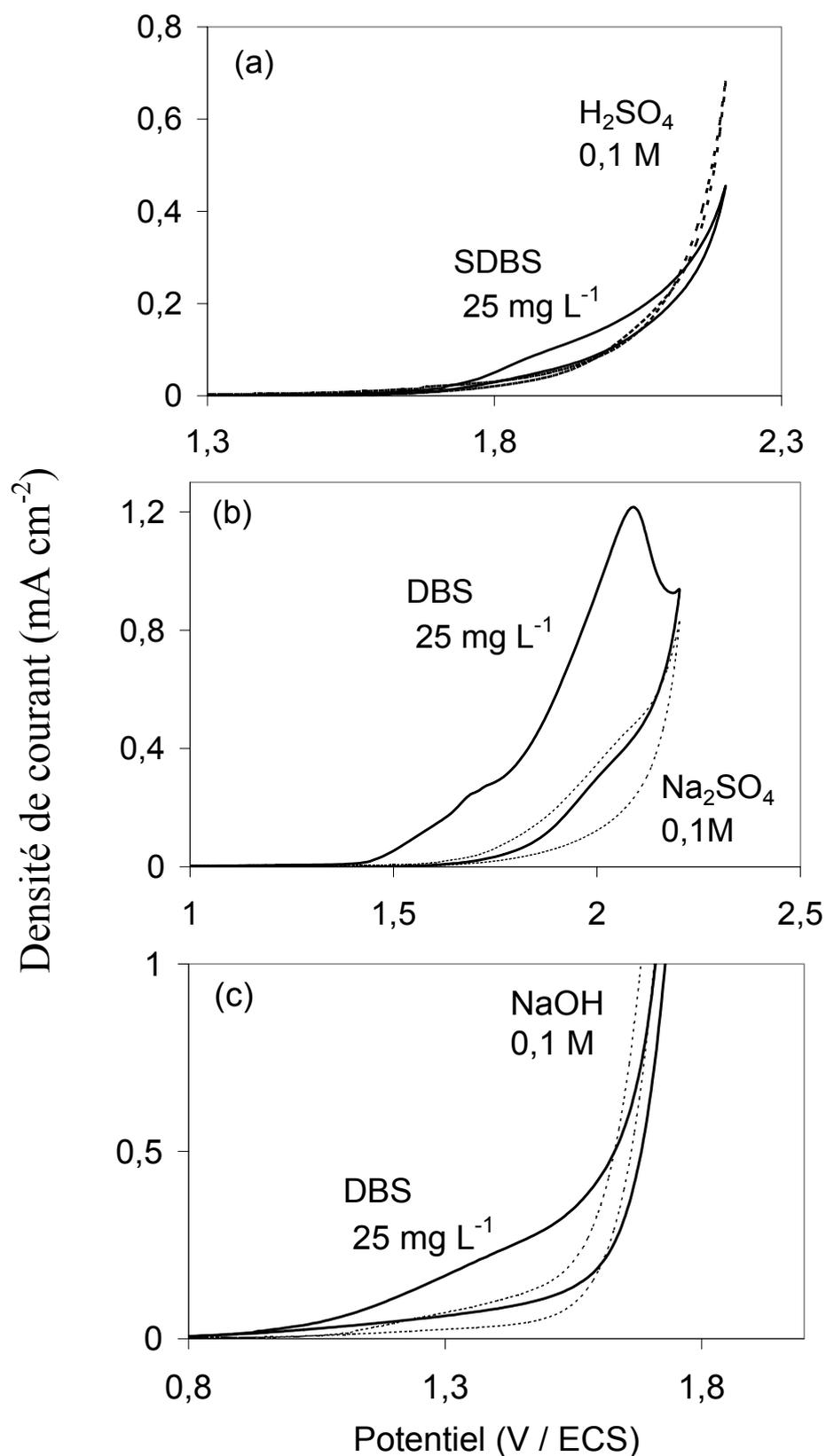


Figure V-10. Voltammogrammes cycliques d'une solution contenant 25 mg L⁻¹ de tensioactif (monomères) dans (a) : H₂SO₄ 0,1 M ; (b) : Na₂SO₄ 0,1 M et (c) : NaOH 0,1 M. Electrode de travail : DDB (S = 19,6 mm²), contre électrode : Pt, Référence : ECS. Vitesse de balayage = 50 mV s⁻¹, T = 20°C.

La courbe (c), en milieu basique, montre que la densité de courant de pic est plus faible qu'en milieu neutre (courbe b), mais plus importante qu'à pH acide (courbe a). Le milieu hydroxyde de soude comporte le même cation que le sulfate de sodium mais en quantité deux fois inférieure, alors que le maximum de pic est trois fois plus faible en milieu basique. Il semble donc que la nature du cation ne soit pas seule responsable de la capacité du DBS à s'oxyder directement à l'électrode. Bien que le potentiel d'oxydation directe du DBS en milieu basique soit moins positif (réaction thermodynamiquement favorisée), c'est en milieu neutre que la densité de courant de pic est la plus importante. A pH 13 (NaOH 0,1 M), en travaillant en système ouvert, il ne faut pas négliger la présence de carbonates dissous issus de l'atmosphère.

V.3.1.3. Importance des carbonates en milieu basique

Lors des électrolyses galvanostatiques présentées en Figure V-9, la quantité de carbone inorganique (CI) a été mesurée. Seules les variations pour trois des cinq électrolyses sont présentées à la Figure V-11. La variation du CI est due au dioxyde de carbone dissous dans la solution, provenant de l'atmosphère et du CO₂ produit continuellement au cours de la minéralisation des composés organiques. A pH 12, la Figure V-11 montre une augmentation très importante du CI, or le pH a un effet important sur la solubilité du dioxyde de carbone en milieu aqueux.

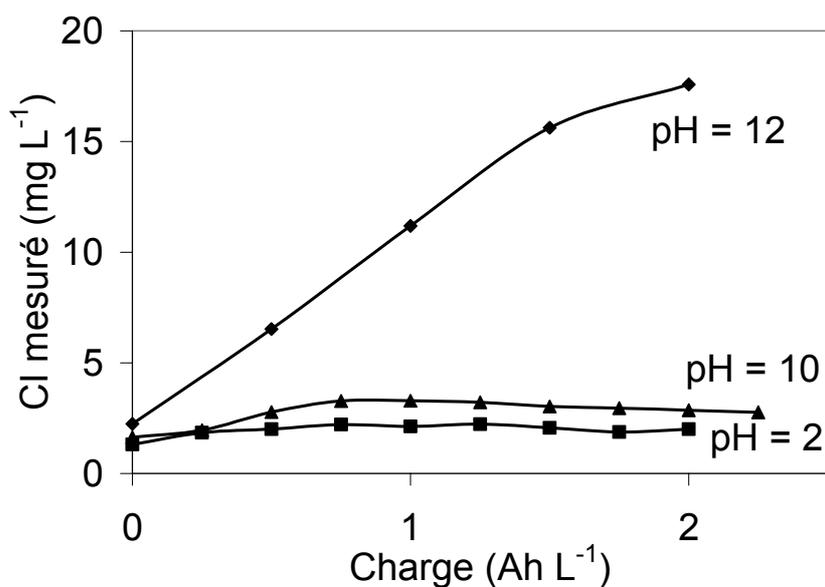


Figure V-11. Variation du carbone inorganique lors d'électrolyses galvanostatiques de solutions de 1 L de Na₂SO₄ 0,01 M contenant 25 mg L⁻¹ de DBS, à différents pH initiaux (2, 10 et 12) ajustés avec H₂SO₄ ou NaOH. Anode : DDB (63,6 cm²), Cathode : Zr. T = 20°C. $i = 4 \text{ mA cm}^{-2}$ ($I = 0,25 \text{ A}$), Débit = 42 L h⁻¹. $i_{\text{lim}}^{\circ} = 0,68 \text{ mA cm}^{-2}$.

En effet, à température et à pression constantes, la concentration totale de carbonates augmente avec le pH [19] ; les deux pKa de l'acide carbonique (25°C) sont :



De plus, le protocole d'analyse des échantillons a nécessité une acidification préalable pour les échantillons initialement à pH 12, donc la concentration en carbone inorganique mesurée est inférieure à la quantité réelle.

La Figure V-12 montre les voltamogrammes cycliques tracés dans une solution de soude puis dans cette solution contenant une quantité fixée de carbonates dissous (0,005 et 0,01 M).

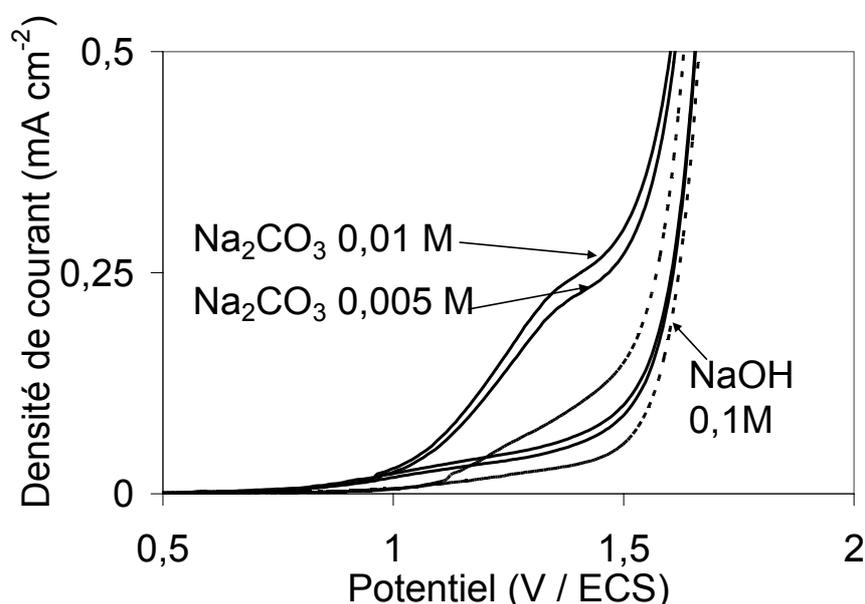


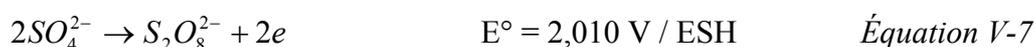
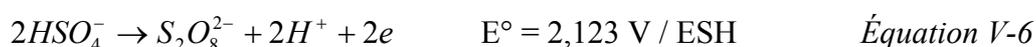
Figure V-12. Voltamogrammes cycliques d'une solution de NaOH 0,1 M (pH = 13) avec ou sans Na₂CO₃. Electrode de travail : DDB (S = 19,6 mm²), contre électrode : Pt, Référence : ECS. T = 20°C. Vitesse de balayage = 50 mV s⁻¹.

Pour un potentiel de 1,4 V / ECS, en présence de carbonate de sodium, une densité de courant spécifique d'oxydation est relevée. Les carbonates peuvent donc être oxydés directement sur une électrode de diamant dopé au bore, avant la décharge de l'eau. On peut donc penser que l'oxydation des carbonates entre en concurrence avec l'oxydation des molécules organiques et, comme à pH très basique la quantité de carbonates est importante, cette réaction compétitive devient non négligeable. De plus, la présence des carbonates n'est pas sans effets vis-à-vis du tensioactif, et en particulier sur la valeur de la CMC. Par exemple, Oates et Schechter [20] ont étudié cet effet particulier dans le cas du dodécylsulfate de sodium (SDS). Ils avaient conclu que la CMC diminuait avec l'augmentation de la pression de CO₂, et l'effet

est plus important sans sels ajoutés. Ceci indique que la solution reste probablement plus longtemps à l'état micellaire dans les conditions de pH 12 (Figure V-9) ; et en plus, une part des électrons est utilisée pour la réaction compétitive d'oxydation des carbonates. Les électrolytes utilisés, comme l'acide sulfurique [21] ou l'acide phosphorique [22], peuvent aussi prendre part à des réactions compétitives, nous allons donc étudier l'influence couplée du pH et de la quantité d'électrolyte sur la minéralisation du DBS.

V.3.2. Comparaison des influences : pH et électrolyte

En milieu acide sulfurique, la conversion en peroxydisulfates par oxydation anodique [21] présente la meilleure efficacité à faibles températures (9°C) et à hautes concentrations (2 M).



Pour les expériences d'oxydation du DBS, les conditions opératoires étant pH 2 ou 7 à 20°C, la formation des peroxydisulfates ne devrait pas être importante. Les solutions contiennent 250 mg L⁻¹ de tensioactif, dans un milieu électrolytique composé de sulfate de sodium ou une association de sulfate de sodium et d'acide sulfurique, tel que le rapport entre les concentrations molaires d'électrolyte et de tensioactif soit égal à 10 et à 200. Par exemple à pH 2, lorsque R = 200, l'électrolyte est constitué de sulfate de sodium 0,118 M et d'acide sulfurique 0,005 M. D'après les résultats du Tableau V-1, toutes les solutions sont préparées au delà de la concentration micellaire critique, donc les quatre électrolyses débutent avec une solution micellaire. La Figure V-13 montre la variation de l'abattement en COT au cours de la charge pour les quatre électrolyses galvanostatiques (40 mA cm⁻²). Jusqu'à une charge de 2 Ah L⁻¹, l'abattement en COT est identique dans les quatre cas, ensuite, les quatre courbes se séparent mais on peut noter deux profils distincts de deux courbes, liés à la quantité d'électrolyte plutôt qu'au pH. La meilleure performance en terme de minéralisation est observée alors pour le rapport R le plus faible, c'est à dire pour la plus faible quantité d'électrolyte dans le milieu. Pour chacun des deux profils distincts, le pH (2 ou 7) n'a pas d'influence, ce qui est en accord avec les résultats de la Figure V-9. Par contre, la quantité d'électrolyte dans le milieu modifie de manière non négligeable l'abattement obtenu, par exemple, pour une charge de 15 A h L⁻¹, l'abattement en COT atteint 90% en présence de peu d'électrolyte et lorsque la quantité d'électrolyte augmente, l'abattement en COT dépasse à peine 75%. Pour une faible quantité initiale de sulfate de sodium, la probabilité pour un ion

sulfate de réagir avec les radicaux hydroxyles pour s'oxyder est faible. Bien que la réaction impliquant ces deux composés ne soit pas favorisée de par la température et la concentration, la différence d'abattement relevée entre les deux rapport de concentration montre que la réaction d'oxydation de l'électrolyte ne peut pas être écartée.

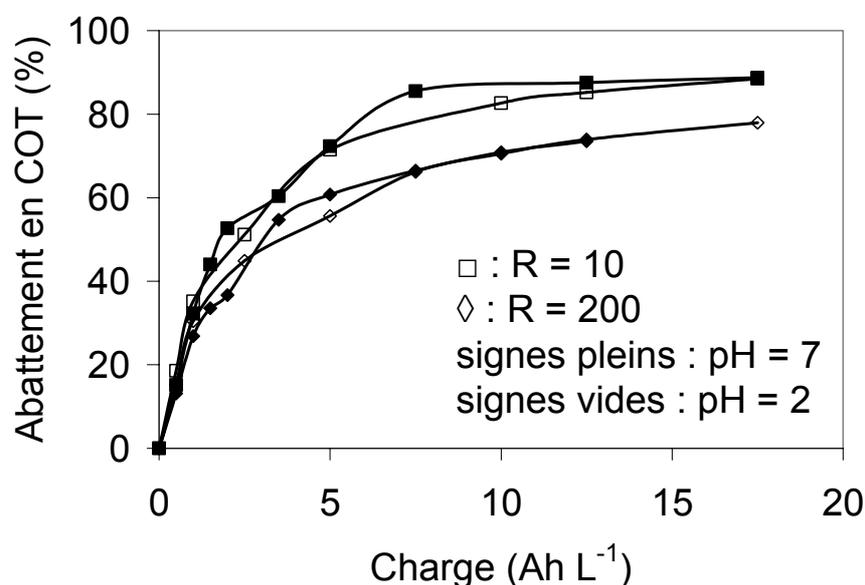


Figure V-13. Variation de l'abattement en COT lors d'électrolyses galvanostatiques de solutions contenant 250 mg L⁻¹ de DBS et en utilisant deux rapport molaire de concentration d'électrolyte par rapport au DBS (10 et 200). Electrolyte : Na₂SO₄, pH ajusté avec H₂SO₄. Anode : DDB (63,6 cm²), Cathode : Zr. T = 20°C. Débit = 42 L h⁻¹. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$. $i_{\text{lim}} = 6,8 \text{ mA cm}^{-2}$.

Le même type d'expériences a été réalisé avec une concentration de tensioactif plus faible (25 mg L⁻¹), en utilisant les mêmes rapports de concentrations et sous une densité de courant de 0,6 mA cm⁻². Dans ces conditions, aucune différence nette n'a été mise en évidence pour l'influence de la quantité de sulfates dans le milieu (figure non présentée).

V.3.3. Conclusions

Ces expériences ont montré que les réactions compétitives d'oxydation des carbonates en milieu basique et des sulfates en milieu acide et neutre induisent une diminution des performances de minéralisation du DBS sur l'électrode de DDB. Mais, pour des faibles concentrations d'électrolyte, la résistivité de la solution est trop importante pour permettre de travailler avec de hautes densités de courant. Pour l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la performance des électrolyses, compte tenu de l'ensemble des résultats présentés, la concentration molaire d'électrolyte sera toujours 200 fois supérieure à la concentration molaire de DBS, afin de permettre l'utilisation d'une large gamme de densités

de courant. Concernant le pH, il pourra être utilisé indifféremment égal à 2 ou 7 étant donné que les résultats sont très similaires.

V.4. Electrolyses galvanostatiques de solutions de DBS : influence des paramètres opératoires et performance

Après avoir étudié les paramètres liés à l'environnement du DBS en solution, il est intéressant maintenant d'étudier l'influence des paramètres opératoires ayant un effet sur les rendements d'électrolyse, comme : la densité de courant, la concentration initiale de tensioactif et le débit de recirculation. En effet, l'Eq. II-20 et l'Eq. II-27, permettant de calculer la densité de courant limite initiale, sont directement liées au coefficient de transfert de matière de la cellule, lequel est dépendant du débit utilisé. D'autre part, cette équation nécessite la connaissance de la concentration initiale de tensioactif. Ces paramètres dépendent les uns des autres et influencent l'efficacité de l'oxydation.

V.4.1. Influence de la densité de courant imposée

V.4.1.1. Variation du COT

La Figure V-14 montre la variation du COT en fonction de la charge pour différentes densités de courant imposées : de 0,63 à 12 mA cm⁻². Pour une solution de sulfate de sodium 0,012 M contenant du DBS à la concentration initiale de 25 mg L⁻¹, les solutions sont initialement sous forme de monomères (Tableau V-1). De plus, avec ces conditions opératoires de débit ($k_d = 1,14 \times 10^{-5}$ m s⁻¹) et de concentration initiale, la densité de courant limite initiale est donc de 0,68 mA cm⁻². Ceci indique que la disparition de la DCO de cette solution est contrôlée par le transfert de charge en début d'électrolyse pour la courbe (a) seulement de la Figure V-14. Pour toutes les autres densités de courant, la vitesse de disparition de la DCO est régie dès le début par la diffusion.

A la Figure V-14, les mesures d'abattement en COT, aux deux plus faibles densités de courant (0,63 et 1,0 mA cm⁻²), sont très proches et permettent, en fonction de la charge, d'atteindre les meilleures performances. Pour ces deux expériences, on peut penser que la

totalité, ou du moins la grande majorité des électrons ou des radicaux hydroxyles produits réagissent avec le DBS et ses produits d'oxydation.

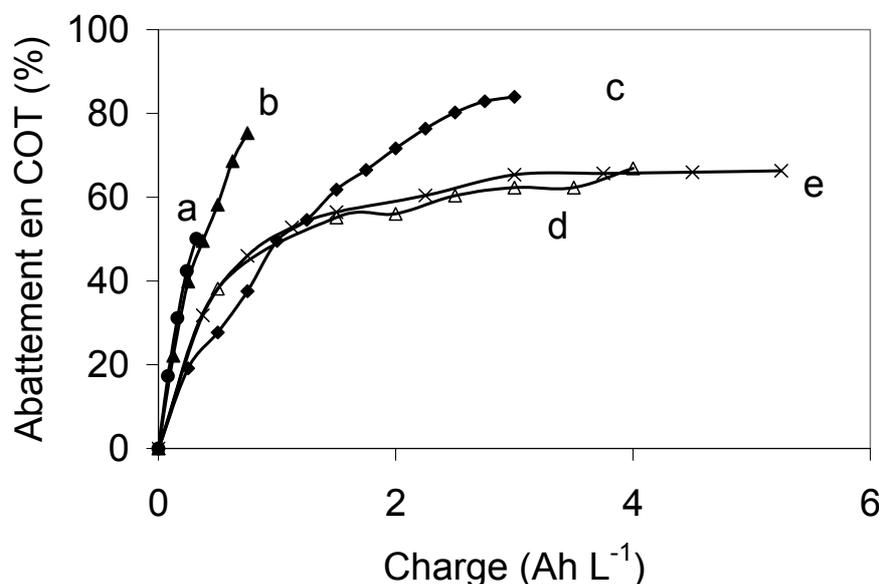


Figure V-14. Variation de l'abattement en COT lors d'électrolyses galvanostatiques d'un litre de solution de Na_2SO_4 0,012 M contenant 25 mg L^{-1} de DBS sous différentes densités de courant : (a) : 0,63 ; (b) : 1 ; (c) : 4 ; (d) : 8 et (e) : 12 mA cm^{-2} .
Anode : DDB ($63,6 \text{ cm}^2$), Cathode : Zr. T = 20°C. Débit = 42 L h^{-1} . $i_{\text{lim}}^\circ = 0,68 \text{ mA cm}^{-2}$.

A plus hautes densités de courant, notamment largement supérieures à la densité de courant limite initiale (courbes c, d et e), l'efficacité diminue en fonction de la charge. Les courbes (d) et (e) sont très proches. Le profil d'abattement en COT présente deux zones : au début de l'électrolyse, l'abattement en COT augmente très rapidement puis il se stabilise. Le plateau obtenu aux deux plus hautes densités de courant correspond à la valeur la plus faible d'abattement en COT obtenue Figure V-14. Pour ces hautes densités de courant, on admet que les réactions compétitives et en particulier la recombinaison des radicaux hydroxyles en peroxyde d'hydrogène consomme une part importante du courant. Et plus l'oxydation de la molécule de tensioactif est avancée, plus la longueur de chaîne des molécules doit diminuer. De ce fait, les radicaux hydroxyles auront plus de difficultés à rencontrer les espèces pour les oxyder. Afin de mettre en évidence la dégradation de la chaîne carbonée et du noyau aromatique du DBS, les solutions ont été analysées par HPLC au cours de quelques électrolyses.

V.4.1.2. Détection des intermédiaires aliphatiques

Afin de comprendre la diminution de l'abattement en COT dans la deuxième partie de l'électrolyse à hautes densités de courant, le COT et les concentrations massiques des acides

carboxyliques : acide maléique (AM), acide oxalique (AO) et acide formique (AF) sont représentés sur la même figure. La Figure V-15 et la Figure V-16 présentent ces résultats pour deux concentrations initiales de DBS, respectivement 25 et 250 mg L⁻¹, et pour une même densité de courant (40 mA cm⁻²), supérieure dans les deux cas à la densité de courant limite initiale (respectivement 1,2 et 12 mA cm⁻², avec un débit de 200 L h⁻¹).

On remarque que l'acide oxalique est formé dès le début de l'électrolyse dans les deux cas, et que la concentration d'AF est négligeable tout au long de l'électrolyse. Le maximum de concentration de l'AO est atteint lorsque le COT se stabilise. La concentration de l'AO présente un quasi-plateau pour les deux cas d'électrolyse, sur un temps assez long. Ce plateau est le résultat de la différence entre les vitesses de production et de disparition.

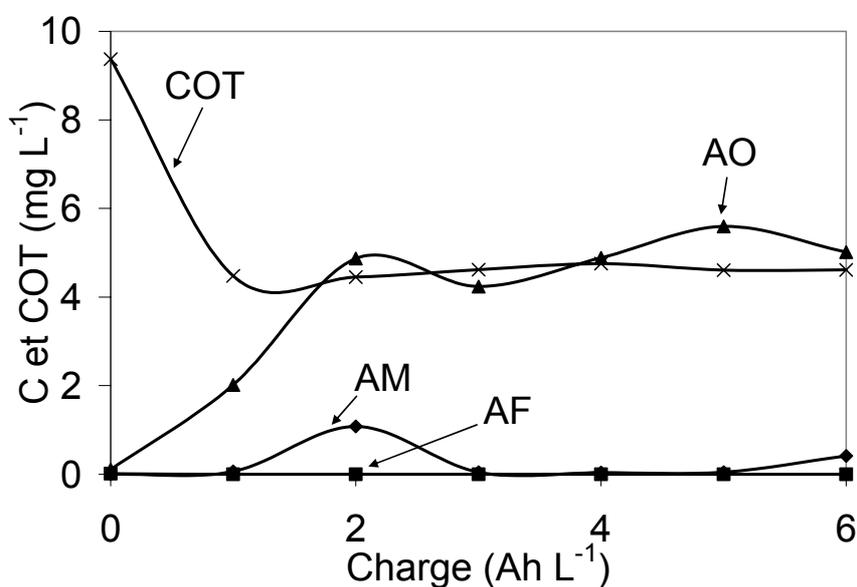


Figure V-15. Variation des concentrations d'AM, AO et AF et du COT lors d'une électrolyse galvanostatique (40 mA cm⁻²) de 0,5 L de solution de Na₂SO₄ 0,012 M contenant 25 mg L⁻¹ de DBS. Anode : DDB (50 cm²), Cathode : Zr. T = 20°C. Débit = 200 L h⁻¹. $i_{lim}^0 = 1,2 \text{ mA cm}^{-2}$.

La formation d'AM commence seulement lorsque la vitesse de minéralisation du COT est stabilisée (autour de 1 Ah L⁻¹, Figure V-15). La concentration d'AM atteint alors un maximum puis diminue rapidement jusqu'à une valeur de concentration nulle. La présence d'AM ne peut provenir que de l'ouverture du cycle aromatique [17]. Dans les deux cas de concentration (Figure V-15 et Figure V-16), l'acide maléique apparaît plus tard que l'acide oxalique, cela signifie que la chaîne aliphatique de la molécule de tensioactif est attaquée plus facilement que la tête hydrophile contenant le cycle. De plus, on peut noter que le COT diminue rapidement avant l'apparition de l'AM en solution, ce qui indique aussi que la chaîne carbonée est aisément oxydable en dioxyde de carbone. Ensuite, le cycle aromatique qui est

plus stable que la chaîne aliphatique, est oxydé en donnant naissance à de l'acide maléique qui s'oxydera en acide oxalique et en acide formique (Chap. IV).

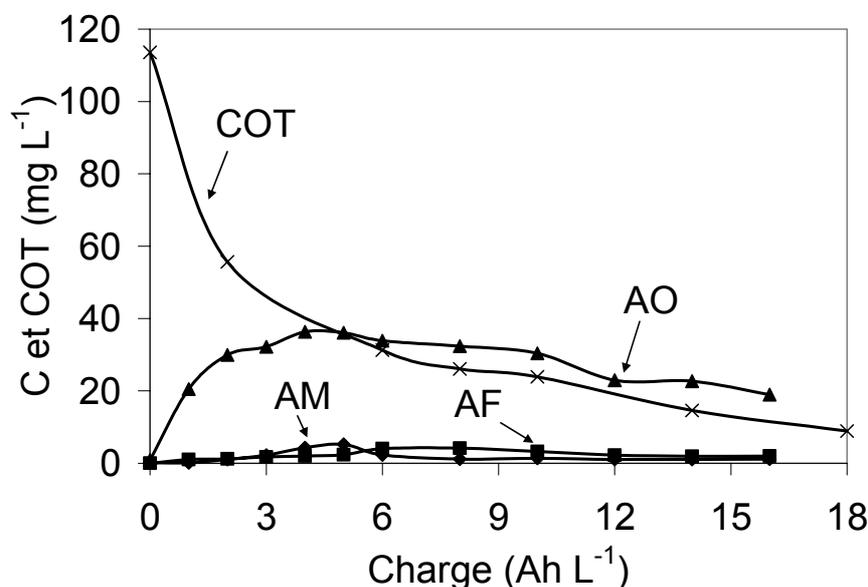


Figure V-16. Variation des concentrations d'AM, AO et AF et du COT lors d'une électrolyse galvanostatique (40 mA cm^{-2}) de 0,5 L de solution de Na_2SO_4 0,118 M et H_2SO_4 0,005 M contenant 250 mg L^{-1} de DBS. Anode : DDB (50 cm^2), Cathode : Zr. $T = 20^\circ\text{C}$. Débit = 200 L h^{-1} . $i_{\text{lim}}^\circ = 12 \text{ mA cm}^{-2}$.

Quand la valeur de COT est faible, en fin d'électrolyse, la solution est majoritairement composée d'espèces de petite taille, la probabilité de rencontre avec les radicaux hydroxyles diminue, c'est pourquoi le COT diminue beaucoup plus lentement. Le COT permet d'évaluer la performance de la minéralisation des composés organiques contenus dans la solution, il est intéressant maintenant d'analyser la performance de l'oxydation, ainsi que le rendement instantané en courant en utilisant les analyses de DCO.

V.4.1.3. Rendement instantané en courant

Lorsqu'une solution contient initialement 25 mg L^{-1} de DBS, la DCO initiale vaut alors 48 mg L^{-1} . Les variations de DCO étant nécessairement faibles, la méthode d'analyse n'est pas parfaitement adaptée. Les résultats de variation de DCO au cours de l'électrolyse sont donc présentés pour des solutions dix fois plus concentrées. Dans les conditions expérimentales de débit (200 L h^{-1}) et de concentration (250 mg L^{-1}), la densité de courant limite initiale vaut 12 mA cm^{-2} . La Figure V-17 présente la variation de l'abattement en DCO au cours des électrolyses galvanostatiques réalisées sous des densités de courant de 1 (a) ; 12 (b) et 40 (c) mA cm^{-2} . Le rendement en courant, calculé à partir de l'Eq. II-34, est représenté en encart. Les courbes (a), (b) et (c) de la Figure V-17 et le Tableau V-2 montrent que

l'abattement en DCO diminue lorsque la densité de courant augmente. Le tracé du rendement instantané en courant en fonction du temps révèle que plus la densité de courant diminue, plus le rendement en courant augmente.

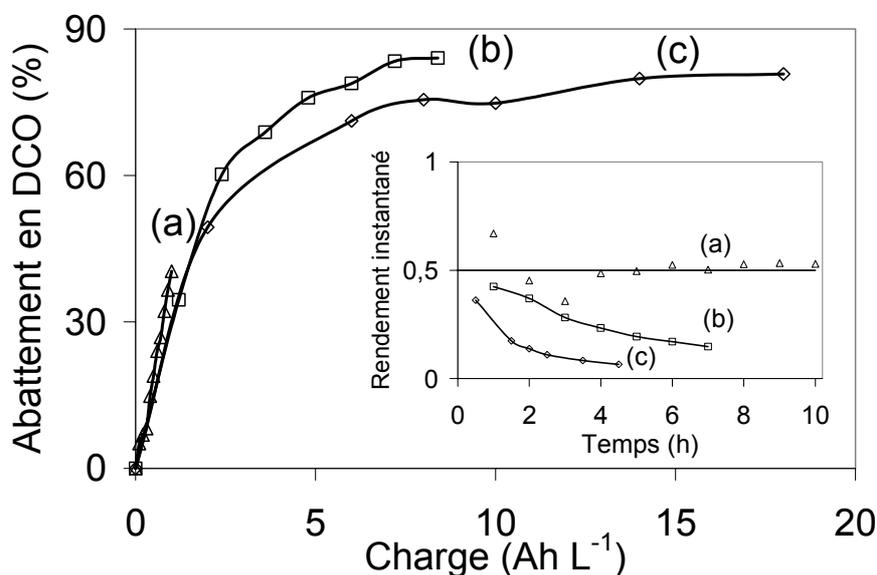


Figure V-17. Variation de l'abattement en DCO lors d'électrolyses galvanostatiques de 0,5 L de solutions de Na_2SO_4 0,118 M et H_2SO_4 0,005 M contenant 250 mg L^{-1} de DBS sous différentes densités de courant : (a) : 1 ; (b) : 12 et (c) : 40 mA cm^{-2} . Anode : DDB (50 cm^2), Cathode : Zr. $T = 20^\circ\text{C}$. Débit = 200 L h^{-1} . Encart : rendement instantané en courant en fonction du temps (Eq. II-27). $i_{\text{lim}}^\circ = 12 \text{ mA cm}^{-2}$.

En tenant compte de l'équation de minéralisation totale du DBS en dioxyde de carbone, la courbe (a) correspond à un régime de disparition de la DCO contrôlé par le transfert de charge. Au début de l'électrolyse, le rendement en courant doit donc être égal à 100%. La Figure V-17 montre que le rendement ne varie pas au cours du temps mais qu'il est égal à 50% tout au long de l'électrolyse. Dans ce cas, le fait que le rendement ne soit pas égal à 100% est probablement dû au fait que le DBS est réarrangé sous forme de micelles et qu'elles diffusent plus lentement vers l'électrode. Cependant, les radicaux hydroxyles sont très réactifs et non sélectifs ; une grande partie d'entre eux se recombinaient pour former le peroxyde d'hydrogène. Pour les électrolyses réalisées à 12 et 40 mA cm^{-2} (Courbes b et c, Figure V-17), la disparition de la DCO est essentiellement contrôlée par la diffusion, ce qui est en accord avec le fait que le rendement diminue continuellement au cours de l'électrolyse. Cela signifie que d'autres réactions compétitives consomment des électrons pour la production de dioxygène essentiellement ou de peroxydisulfates (Figure V-13).

Le Tableau V-2 donne le temps d'électrolyse et le rendement en courant correspondant pour abattre 50 et 70% de la DCO avec l'électrode de DDB et sous les deux densités de courant les plus élevées.

Abattement en DCO (%)	Densité de courant (mA cm ⁻²)	Charge (Ah L ⁻¹)	Temps (h)	Rendement en courant
50%	12	1,80	1,50	0,41
	40	2,25	0,56	0,37
70%	12	3,80	3,17	0,27
	40	5,70	1,43	0,18

Tableau V-2 : Rendement instantané en courant pour une solution de 250 mg L⁻¹ de DBS électrolysée sur une anode de DDB. Electrolyte : Na₂SO₄ 0,118 M et H₂SO₄ 0,005 M (pH = 2) et T = 20°C.

V.4.2. Influence de la concentration initiale de DBS

La Figure V-18 montre les résultats des électrolyses réalisées sous une densité de courant constante (12 mA cm⁻²) et pour deux concentrations de DBS : 25 et 250 mg L⁻¹.

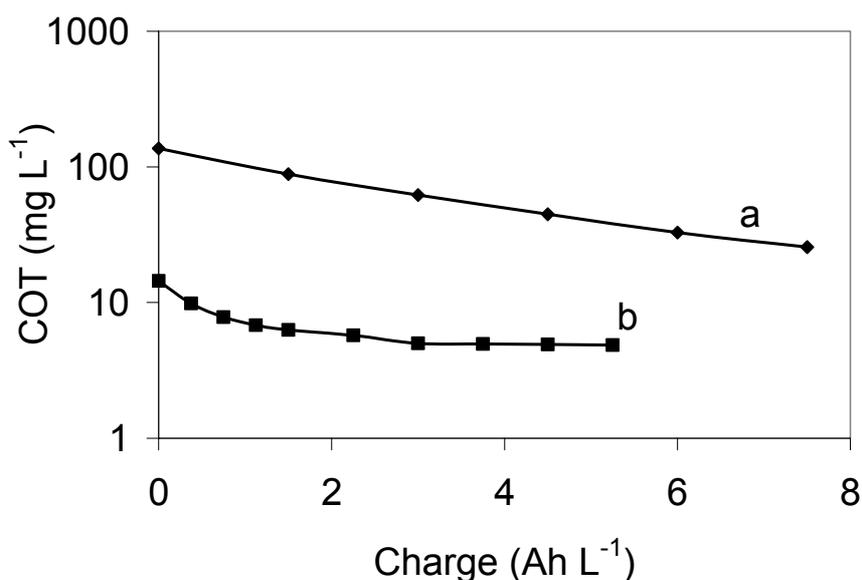


Figure V-18. Variation du COT lors d'électrolyses galvanostatiques (12 mA cm⁻²) de 1 L de solution de Na₂SO₄ (R = 200, pH = 2) contenant (a) : 250 mg L⁻¹ et (b) : 25 mg L⁻¹ de DBS. Anode : DDB (63,6 cm²), Cathode : Zr. T = 20°C. Débit = 42 L h⁻¹. i_{lim}° = 6,8 (a) et 0,68 (b) mA cm⁻².

Dans les deux cas, la cinétique de disparition de la DCO est contrôlée par le transport de masse. A 250 mg L⁻¹, le DBS est sous la forme micellaire et à la plus faible concentration, il est sous forme de monomère (Tableau V-1). En gardant à l'esprit que la Figure V-2 avait montré que la vitesse d'oxydation directe était plus faible pour la structure micellaire que pour la structure monomère sous conditions potentiodynamiques, on peut remarquer que la vitesse de minéralisation (mg de COT disparu par unité de temps) est supérieure avec une plus

grande concentration initiale (courbe a). En d'autres termes, la production de radicaux hydroxyyles libres n'est pas le facteur limitatif sous ces conditions expérimentales.

Le profil de la courbe (b) présente un plateau dû à la diminution de la vitesse de minéralisation. Bien que le coefficient de diffusion des micelles soit inférieur à celui des monomères, la vitesse d'abattement du COT est supérieure, dans le cas de la solution micellaire. Quand le procédé est limité par la diffusion des espèces à l'électrode, l'opportunité pour un radical de réagir avec une molécule organique isolée est plus faible que pour une micelle. Le débit pourrait permettre d'augmenter l'efficacité de dégradation lorsque le régime est diffusionnel.

V.4.3. Influence du débit

Avec une concentration de DBS de 25 mg L^{-1} et une concentration de $0,01 \text{ M}$ de Na_2SO_4 , les solutions sont à l'état de monomères. L'effet du débit est étudié avec l'électrode de DDB dans une gamme de 42 à 336 L h^{-1} , les résultats sont présentés à la Figure V-19.

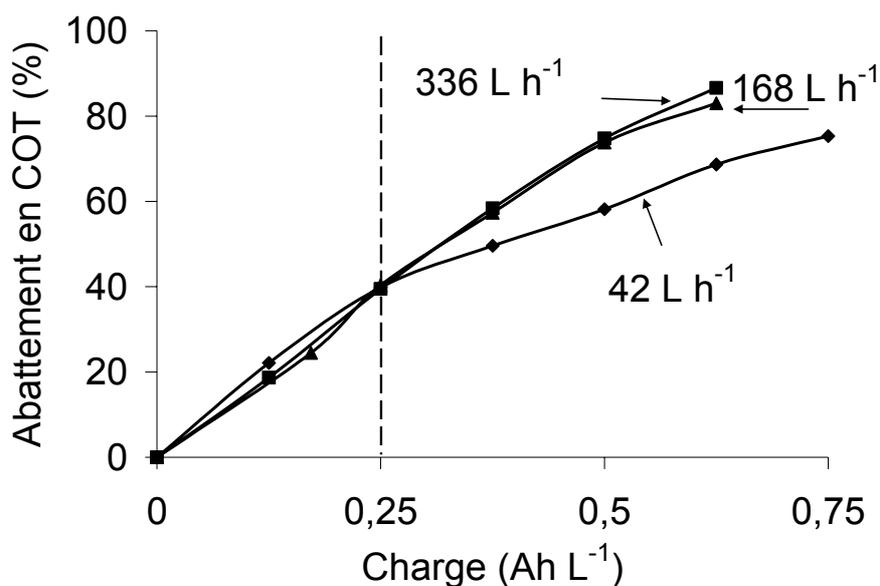


Figure V-19. Variation de l'abattement en COT lors d'électrolyses galvanostatiques (1 mA cm^{-2}) de 1 L de solution de Na_2SO_4 $0,012 \text{ M}$ contenant 25 mg L^{-1} de DBS. Anode : DDB ($63,6 \text{ cm}^2$), Cathode : Zr. $T = 20^\circ\text{C}$. Débit = 42 , 168 et 336 L h^{-1} .

Pour une charge inférieure à $0,25 \text{ Ah L}^{-1}$, on remarque que le débit n'a pas d'effet significatif sur la disparition du COT, elles sont identiques dans les trois cas. Etant donné que l'on examine la variation du COT et non de la DCO, il n'est pas possible de relier une valeur de charge à un changement de régime. En effet, la charge critique calculée à partir du temps critique (Eq. II-37) fait intervenir le débit. La charge de $0,25 \text{ Ah L}^{-1}$ correspond à un abattement en COT de 40% . En conséquence, dans la gamme de débit de recyclage étudiée,

l'abattement en COT change de manière appréciable après que 40% du COT initial ait disparu. Le paragraphe V.4.1.2 a montré que l'attaque était réalisée prioritairement sur la chaîne aliphatique plutôt que sur le cycle aromatique. Comme le nombre de carbones sur la chaîne aliphatique est deux fois plus important que sur le cycle, après 40 % d'abattement en COT, on peut penser que la solution contient, en majorité, des molécules aliphatiques de petite taille et des molécules cycliques. Les coefficients de diffusion de ces molécules sont probablement supérieurs à celui de la molécule initiale de DBS, même sous la forme monomère, et le débit peut alors avoir une influence marquée.

V.5. Application : Cas des émulsions huile dans eau

Les expériences présentées précédemment ont montré que le dodécylbenzènesulfonate de sodium est oxydable sur une électrode de diamant dopé au bore, que son arrangement en solution soit de type monomère ou micellaire. Il est donc intéressant maintenant de saturer les micelles de composés organiques huileux afin de réaliser des émulsions huile dans eau et d'étudier la capacité de ces émulsions à s'oxyder. Plusieurs étapes sont réalisées dans ce travail. Dans un premier temps, les solutions sont préparées avec et sans tensioactif afin de vérifier que le tensioactif augmente réellement la miscibilité apparente de ces composés en solution. Ensuite, des voltamogrammes cycliques sont tracés dans ces solutions, puis des électrolyses galvanostatiques sont réalisées.

V.5.1. Tests de miscibilité : importance du tensioactif

Les composés utilisés sont un alcool gras : l'alcool lauryle ($C_{11}H_{23}CH_2OH$) et deux acides gras : l'acide laurique ($C_{11}H_{23}COOH$) et l'acide oléique ($C_8H_{17}-CH=CH-C_7H_{14}COOH$). L'alcool lauryle et l'acide laurique possèdent tous deux 12 atomes de carbone tandis que l'acide oléique en possède 18. Notons que l'acide oléique et l'alcool lauryle sont des liquides à température ambiante ($25^\circ C$), mais par contre l'acide laurique est cristallisé (température de fusion de $44^\circ C$). Plusieurs tests de solubilité ont été réalisés, les résultats sont résumés dans le Tableau V-3. Les solutions sont préparées avec et sans DBS, à différentes concentrations, afin de mettre en évidence l'effet du DBS sur la solubilité apparente de ces composés.

Solution	Concentrations initiales (mg L ⁻¹)	COT théorique (mg L ⁻¹)	COT mesuré (mg L ⁻¹)	Remarques
DBS	25	15,4	15,2	Etat monomère
Acide Laurique	50	36	2,665	Ultra sons Très peu solubilisé
Acide Oléique	50	38,2	16,55	Moyennement solubilisé
DBS Acide Laurique	25 50	51,4	17,49	Ultra sons Très peu solubilisé
DBS Acide Oléique	25 50	53,6	38,10	Augmentation de la solubilité
DBS	250	154	117	Etat micellaire
Acide Laurique	500	359	10,70	Chauffage Très peu solubilisé
Alcool Lauryle	500	386	5,186	Très peu solubilisé
Acide Oléique	3030	2320	112,9	Très peu solubilisé
DBS Acide Laurique	250 500	513	467	Chauffage Augmentation de la solubilité
DBS Alcool Lauryle	250 500	540	178,5	Augmentation de la solubilité
DBS Acide Oléique	250 3030	2474	755,6	Augmentation de la solubilité

Tableau V-3 : Résultats des tests de miscibilité apparente par mesure du COT pour différentes solutions d'alcool et d'acides gras, avec ou sans DBS. T = 25°C sauf pour l'acide laurique avec chauffage, où T = 50°C.

Ces résultats montrent que le tensioactif permet d'augmenter la solubilité apparente des trois composés testés, que le tensioactif soit sous forme micellaire ou sous forme monomère. Les résultats en COT de la solution contenant l'acide laurique et le DBS montrent que la limite de solubilité de l'acide gras, après chauffage, n'est pas atteinte. On note que le COT a été mesuré immédiatement après le chauffage, les micelles contenant cet élément sont métastables et recristallisent au bout de 26 minutes. Par contre, sans chauffage, on remarque que l'alcool lauryle se dissout très peu dans la solution. Un test a été réalisé avec chauffage, car le DBS augmente ses propriétés de micellisation avec la température (Température de Krafft), mais

cette opération n'a pas permis d'améliorer les résultats. Le tensioactif choisi permet de micelliser une partie importante des acides et de l'alcool gras considérés, ces solutions sont alors étudiées en voltamétrie cyclique.

V.5.2. Comportement électrochimique

Des solutions contenant du DBS à la concentration de 250 mg L^{-1} , en présence d'alcool ou d'acides gras, sont étudiées avec la voltamétrie cyclique.

V.5.2.1. Solutions de DBS et d'alcool lauryle

La Figure V-20 présente les voltamogrammes cycliques (1^{er} balayage) réalisés dans des solutions d'alcool lauryle (23 et 2410 mg L^{-1}) et de DBS (250 mg L^{-1}).

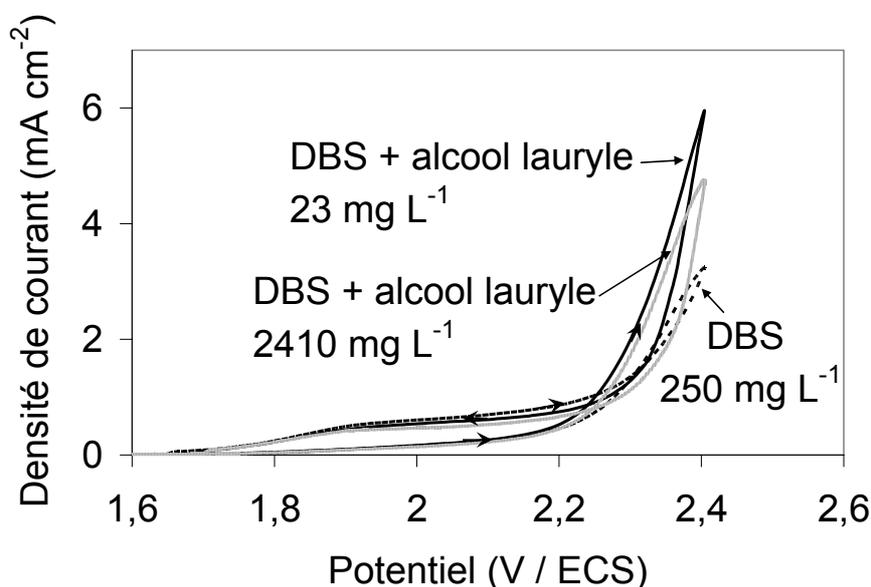


Figure V-20. Voltamogrammes cycliques dans des solutions de Na_2SO_4 $0,118 \text{ M}$ et de H_2SO_4 $0,005 \text{ M}$ ($\text{pH} = 2$) contenant l'alcool lauryle à deux concentrations en présence de DBS 250 mg L^{-1} (micelles). Electrode de travail : DDB ($S = 19,6 \text{ mm}^2$), contre électrode : Pt, Référence : ECS. vitesse de balayage = 50 mV s^{-1} , $T = 20^\circ\text{C}$.

Le courant spécifique d'oxydation du DBS se trouve dans la zone de potentiel entre $1,8$ et $2,2 \text{ V / ECS}$. Les solutions contenant l'alcool lauryle aux deux concentrations ne présentent pas de densités de courant spécifiques dans cette zone de potentiel lors du balayage aller. Cela signifie que la surface de l'électrode est probablement modifiée. Par contre, à partir de $2,2 \text{ V}$ et jusqu'à $2,4 \text{ V}$, la densité de courant est supérieure à celle de la solution de DBS. Cela signifie que les micelles s'oxydent à un potentiel très proche de la décharge de l'eau. La micelle contenant des molécules organiques est donc plus difficilement oxydable qu'une micelle uniquement formée du tensioactif.

Lors du balayage retour, la densité de courant notée dans la zone de 1,8 et 2,2 V / ECS est quasi identique à celle d'une solution de DBS seul en balayage aller.

V.5.2.2. Solutions de DBS et d'acide laurique

La Figure V-21 montre les voltamogrammes cycliques tracés dans une solution de DBS (250 mg L⁻¹) et dans une solution contenant simultanément du DBS (250 mg L⁻¹) et de l'acide laurique (249,3 mg L⁻¹).

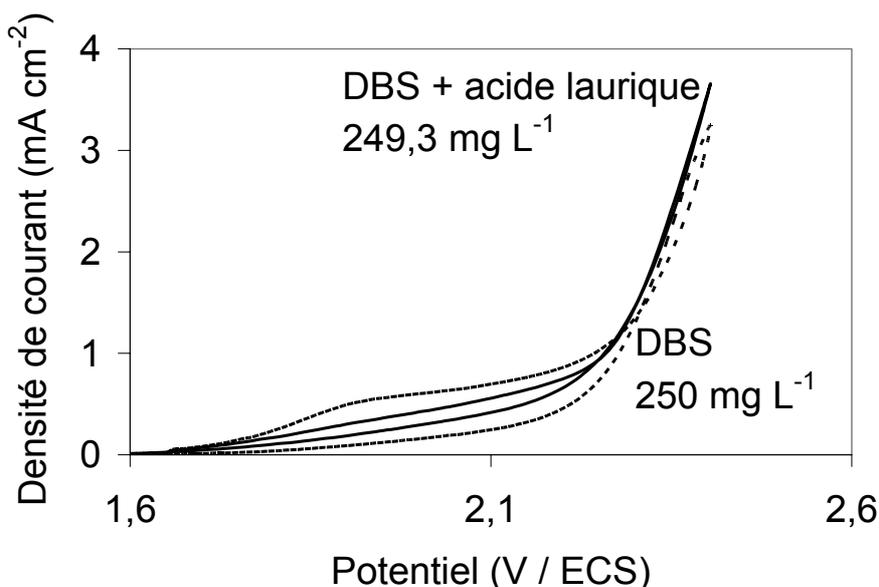


Figure V-21. Voltamogrammes cycliques dans des solutions de Na₂SO₄ 0,118 M et H₂SO₄ 0,005 M (pH = 2) contenant l'acide laurique en présence de DBS 250 mg L⁻¹ (micelles). Electrode de travail : DDB (S = 19,6 mm²), contre électrode : Pt, Référence : ECS. vitesse de balayage = 50 mV s⁻¹, T = 20°C.

Les micelles constituées par le DBS contiennent, d'après les tests de miscibilité, une grande quantité d'acide laurique. La Figure V-21 montre, lors du balayage aller, que la densité de courant relevée dans la zone d'oxydation du DBS est inférieure à celle de la solution de DBS (de 1,8 à 2,2 V / ECS). Au-delà de 2,2 V / ECS, la courbe de la solution contenant l'acide laurique passe au dessus de la courbe contenant seulement le tensioactif. Cette augmentation est probablement due à la présence de l'acide laurique dans la solution. Dans cette zone de potentiel, la solution de DBS contenant l'acide laurique se comporte de la même manière que la solution contenant le DBS et l'alcool lauryle. Lors du balayage retour, la densité de courant observée dans la zone de potentiel de 1,8 et 2,2 V / ECS est supérieure à celle du balayage aller, mais celle-ci est inférieure à celle du DBS au balayage aller ; contrairement au cas de la solution contenant l'alcool lauryle (Figure V-20).

V.5.2.3. Solutions de DBS et d'acide oléique

La Figure V-22 montre les voltamogrammes cycliques tracés dans une solution de DBS et dans des solutions contenant du DBS et de l'acide oléique, à deux concentrations différentes (40 et 4422 mg L⁻¹). Quelle que soit la quantité d'acide oléique dans le milieu, la densité de courant dans la zone de potentiel de 1,8 à 2,2 V / ECS est quasi égale à la densité de courant d'une solution composée uniquement de tensioactif. Au-delà de 2,2 V / ECS, la densité de courante est supérieure à celle de la solution de DBS, et elle augmente avec la concentration. Cette différence de densité de courant est donc due à la présence de l'acide oléique solubilisé. Lors du balayage retour, un comportement proche de celui de l'alcool lauryle est observé. En effet, la densité de courant devient égale ou supérieure à celle de la solution de DBS au balayage aller, dans la zone de potentiel de 1,8 à 2,2 V / ECS. Contrairement à l'alcool lauryle, la densité de courant, notamment à la plus haute concentration d'acide oléique, est nettement supérieure à la densité de courant du DBS seul, ceci indique que la présence d'acide oléique est liée à cette augmentation de densité de courant.

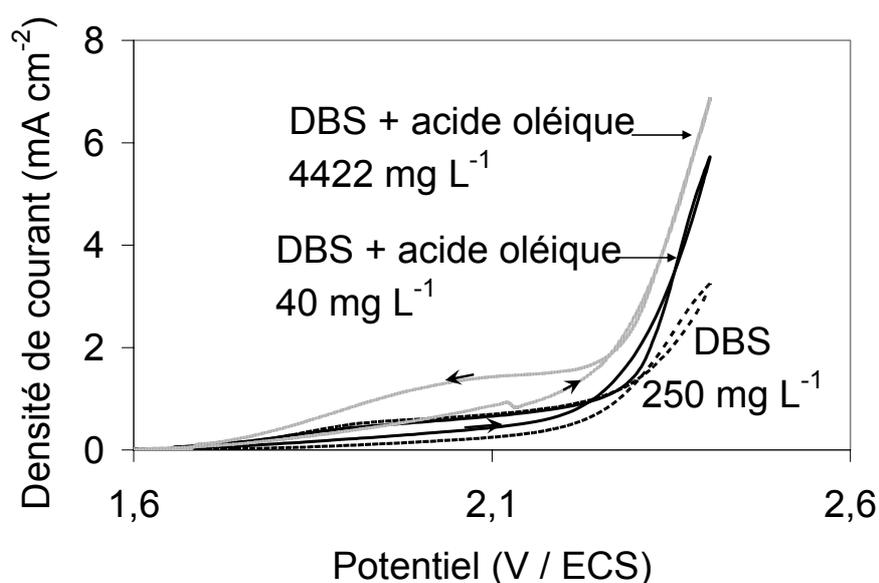


Figure V-22. Voltamogrammes cycliques dans des solutions de Na₂SO₄ 0,118 M et H₂SO₄ 0,005 M (pH = 2) contenant l'acide oléique à deux concentrations, en présence de DBS 250 mg L⁻¹ (micelles). Electrode de travail : DDB (S = 19,6 mm²), contre électrode : Pt, Référence : ECS. vitesse de balayage = 50 mV s⁻¹, T = 20°C.

V.5.2.4. Conclusions

Les voltamogrammes cycliques des solutions contenant le DBS ainsi qu'un acide ou un alcool gras montrent, lors du balayage aller, une densité de courant inférieure (alcool lauryle, acide laurique et acide oléique à faible concentration) ou égale (acide oléique à haute concentration) à celle du DBS seul pour une région de potentiel de 1,8 à 2,2 V / ECS. Les micelles ainsi

formées réduisent la capacité du DBS à s'oxyder directement à l'électrode à des potentiels de l'ordre de 2,1 V / ECS. Au delà de 2,2 V / ECS, un courant spécifique d'oxydation plus ou moins important est observé juste avant la décharge de l'eau.

Lors des balayages retour, la densité de courant relevée, pour un potentiel de 1,8 à 2,2 V / ECS, est supérieure dans tous les cas à la densité de courant correspondante au DBS seul au balayage aller. Les profils enregistrés lors des balayages retour suggèrent deux possibilités :

- Les molécules de composé organique, non incluses dans les micelles, sont dispersées dans la solution et s'adsorbent à l'électrode empêchant l'oxydation des micelles. Lors de la décharge de l'eau, les espèces adsorbées sont oxydées (augmentation de la densité de courant pour $E > 2,2$ V / ECS), puis, lors du balayage retour, les micelles sont oxydées à un potentiel correspondant à celui d'oxydation du tensioactif.
- Le potentiel d'oxydation des micelles contenant le composé organique est plus élevé ($E > 2,2$ V / ECS) que le potentiel d'oxydation de la micelle de DBS seul ($E < 2,1$ V / ECS). L'oxydation dans la zone de décharge de l'eau déstabilise alors les micelles, libérant les molécules organiques qu'elles contiennent sur la surface de l'électrode. Lors du balayage retour, on observe l'oxydation des composés organiques adsorbés, à un potentiel identique à celui du DBS.

Nous ne pouvons pas statuer sur ces deux mécanismes ; le potentiel d'oxydation de chaque composé organique ou de chaque type de micelles n'est pas connu. Par contre, les résultats montrent que les solutions présentent un potentiel d'oxydation proche de celui de la décharge de l'eau, permettant d'envisager des électrolyses galvanostatiques.

V.5.3. Electrolyses galvanostatiques préparatives

Les électrolyses préparatives sont réalisées dans la cellule sans recirculation. Le rapport surface sur volume vaut $0,75 \text{ cm}^{-1}$, ce qui permet d'obtenir en peu de temps une variation appréciable du COT ; mais le volume de solution traité étant faible, une seule analyse du COT est réalisée à la fin de l'électrolyse. Les solutions électrolysées en conditions galvanostatiques sont identiques à celles utilisées précédemment en voltamétrie cyclique. Les solutions, après électrolyse, doivent être diluées par deux afin d'obtenir un volume suffisant pour réaliser l'analyse en COT. Ces dilutions, peuvent éventuellement jouer un rôle sur les micelles. Les résultats de ces électrolyses préparatives sont donc seulement indicatifs, d'autant plus que les solutions ne sont pas toujours parfaitement homogènes, ce qui fausse les analyses de COT. Les électrolyses sont réalisées sous une densité de courant constante de 15 mA cm^{-2} pendant

1 h pour l'acide oléique et l'alcool, et 26 minutes pour l'acide laurique, et la rotation de la cathode est fixée à 600 tr min⁻¹ pour assurer l'agitation.

Solution	Durée de l'électrolyse (min)	COT ⁰ (mg L ⁻¹)	COT ^f (mg L ⁻¹)	Abattement en COT (%)	Commentaires d'évolution visuelle de la solution
DBS + Alcool Lauryle (23 mg L ⁻¹)	60	176	48	72,3	Solution devient un peu moins trouble
DBS + Alcool Lauryle (2410 mg L ⁻¹)	60	848	72	91,5	Solution devient beaucoup moins trouble
DBS + Acide Laurique (249 mg L ⁻¹)	26	230	34	85,2	Solution devient transparente
DBS + Acide Oléique (40 mg L ⁻¹)	60	170	19	88,8	Solution devient transparente
DBS + Acide Oléique (4422 mg L ⁻¹)	60	870	753	13,4	Solution devient un peu moins trouble

Tableau V-4 : Valeurs initiales et finales du COT mesuré lors d'électrolyses galvanostatiques de solutions contenant du DBS (250mg L⁻¹) et un acide ou alcool gras (alcool lauryle, acide laurique et oléique). Anode : DDB (2,5 cm²), Cathode : acier inox 316L, Référence : ECS. $i = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, $V = 3,3 \text{ mL}$, $r = 600 \text{ tr min}^{-1}$. Electrolyte : Na₂SO₄ 0,118 M et H₂SO₄ 0,005 M (pH = 2).

Le Tableau V-4 montre que les solutions composées de DBS et d'acides ou d'alcool gras peuvent être minéralisées avec une anode de DDB sous une densité de courant constante. Pour l'acide laurique, le temps d'électrolyse est fixé à 26 minutes, afin de réaliser l'électrolyse avant le début de la recristallisation. A la fin de chaque électrolyse, notamment celles possédant une grande quantité de produits organiques, il n'y a pas de séparation de phase observée. Le procédé est efficace sauf dans le cas de la plus forte concentration en acide oléique. Des électrolyses dans la cellule avec recirculation ont ensuite été réalisées avec l'acide oléique afin de suivre la variation du COT au cours du temps.

V.5.4. Electrolyses dans une cellule avec recirculation

Les électrolyses de solutions formées d'acide oléique sont réalisées dans la cellule avec recirculation. L'objectif est de suivre la variation du COT au cours du temps, mais aussi de mettre en évidence, s'il y a lieu, le rôle de la méthode de dispersion. Deux cas sont alors présentés, la première partie concerne une solution faiblement concentrée en tensioactif (25 mg L^{-1}) et en acide oléique ($72,6 \text{ mg L}^{-1}$) avec ou sans utilisation d'ultrasons pour la mise en œuvre de la dispersion. Dans la deuxième partie, la quantité d'acide oléique en solution est très élevée ($3,03 \text{ g L}^{-1}$), comparable à la manipulation présentée dans le Tableau V-4, une agitation mécanique est utilisée pour réaliser l'émulsion avec le DBS et la dispersion en l'absence de DBS. Cette expérience est réalisée dans le cas d'une forte concentration d'acide oléique, afin que les variations de COT soient significatives.

V.5.4.1. Rôle de la méthode de dispersion

Pour réaliser ces expériences, le choix des quantités d'acide oléique par rapport à la quantité de DBS est fixé par les données des brevets [23, 24]. La quantité d'acide oléique est environ trois fois supérieure en poids ; la solution contient alors 25 mg L^{-1} de DBS et 75 mg L^{-1} d'acide oléique. L'électrolyte utilisé est Na_2SO_4 ($0,012 \text{ M}$) et le débit est fixé à 42 L h^{-1} . Avec cette concentration de DBS, la CMC n'est pas atteinte et la quantité d'acide oléique représente seulement environ $0,1 \text{ mL}$, alors le produit a tendance à rester en surface. De ce fait, deux manipulations sont réalisées pour disperser la phase organique : agitation manuelle (courbe b, Figure V-23) et ultrasons (courbe c, Figure V-23). La courbe (a) représente la variation du COT d'une solution contenant seulement le tensioactif, pour des conditions opératoires parfaitement identiques. Au temps initial, la Figure V-23 montre que le COT des courbes (b) et (c) est supérieur au COT de la courbe (a) en raison de la présence de l'acide oléique ; mais quelle que soit la méthode de dispersion, la valeur du COT est identique.

La courbe (b) et la courbe (a) ont les mêmes profils de variation du COT. A partir de 2 Ah L^{-1} le COT de la solution contenant l'acide oléique se stabilise à une valeur d'environ 10 mg L^{-1} alors que pour la solution contenant seulement le DBS la stabilisation a lieu à une valeur inférieure (5 mg L^{-1}). La courbe (c) présente un profil vraiment différent de la courbe (b). En effet, dans les premiers temps de l'électrolyse, la vitesse de disparition du COT est plus élevée dans le cas de la solution agitée aux ultrasons. A partir du point noté C1, le COT augmente. Lors de la réalisation de cette expérience, c'est entre les points notés C1 et C2 qu'une rupture dans le passage du courant a été observée. La seule solution efficace pour que

le courant passe à nouveau a été l'augmentation du débit jusqu'à une valeur de 200 L h⁻¹ (au lieu de 42 L h⁻¹ fixé initialement). La cause était probablement une adsorption à la surface de l'électrode de composés organiques. En effet, en tenant compte de la variation du nombre de Reynolds dans le réacteur, les régimes d'écoulement sont différents entre l'entrée et le milieu du réacteur et on peut estimer une valeur de Re de 200, correspondant à un régime laminaire au milieu du réacteur, lorsque le débit vaut 42 L h⁻¹. Malgré ce changement de conditions opératoires, la manipulation a été poursuivie, mais les résultats ne peuvent pas être comparés, en raison des débits différents. Par contre, on remarque très nettement une augmentation du COT à la reprise du courant, après le point C2 ; ceci semble valider l'hypothèse d'une couche d'acide oléique adsorbée à la surface de l'électrode et l'augmentation du débit permet de cisailer de manière plus importante les lames de liquide, ce qui a eu pour effet de décrocher la pellicule adsorbée. De plus, le suivi de la différence de potentiel aux bornes de la cellule est parfaitement stable pour la manipulation sans ultrasons alors que la ddp n'est jamais stabilisée dans le cas de l'agitation avec les ultrasons ; elle varie dans un domaine de 0,3 V pour des valeurs de ddp de l'ordre de 9 V (3,3%).

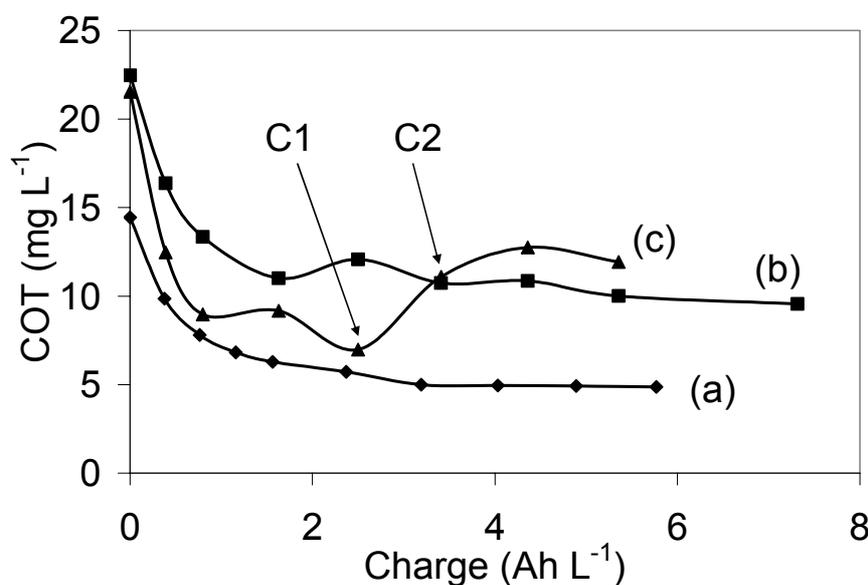


Figure V-23. Variation du COT lors d'électrolyses galvanostatiques (12 mA cm⁻²) de 1 L de solution de Na₂SO₄ 0,012 M contenant : (a) 25 mg L⁻¹ de DBS ; (b) 25 mg L⁻¹ de DBS et 72,6 mg L⁻¹ d'acide oléique, agitation manuelle ; (c) 25 mg L⁻¹ de DBS et 72,6 mg L⁻¹ d'acide oléique, ultrasons. Anode : DDB (63,6 cm²), Cathode : Zr. T = 20°C. Débit = 42 L h⁻¹.

En conclusion, on peut penser que la présence d'énergie fournie par les ultrasons a permis de réaliser la dispersion de gouttelettes d'acide oléique mais ceci a eu pour effet de faciliter leur adsorption à la surface de l'électrode.

V.5.4.2. *Influence de la présence du tensioactif*

Les deux expériences présentées à la Figure V-24 montrent la variation du COT lors d'électrolyses de solutions d'acide oléique avec (a) ou sans DBS (b), réalisées sous une densité de courant de 40 mA cm^{-2} . La quantité d'acide oléique dans le milieu est de $3,03 \text{ g L}^{-1}$, et la solution micellaire contient 250 mg L^{-1} de DBS. Les deux solutions sont agitées avec un barreau aimanté pendant 12 h avant d'être utilisées pour les électrolyses. Les deux solutions ainsi préparées sont initialement différentes ; en effet, la solution contenant du DBS ne présente pas de séparation de phases alors que la solution sans DBS est clairement formée de deux phases. Pour la solution contenant du DBS, le COT théorique vaut 2330 mg L^{-1} et il est mesuré seulement autour de 800 mg L^{-1} . Pour la solution sans DBS, le COT expérimental est très inférieur à la valeur théorique, cette valeur n'est pas surprenante étant donné que deux phases sont visibles.

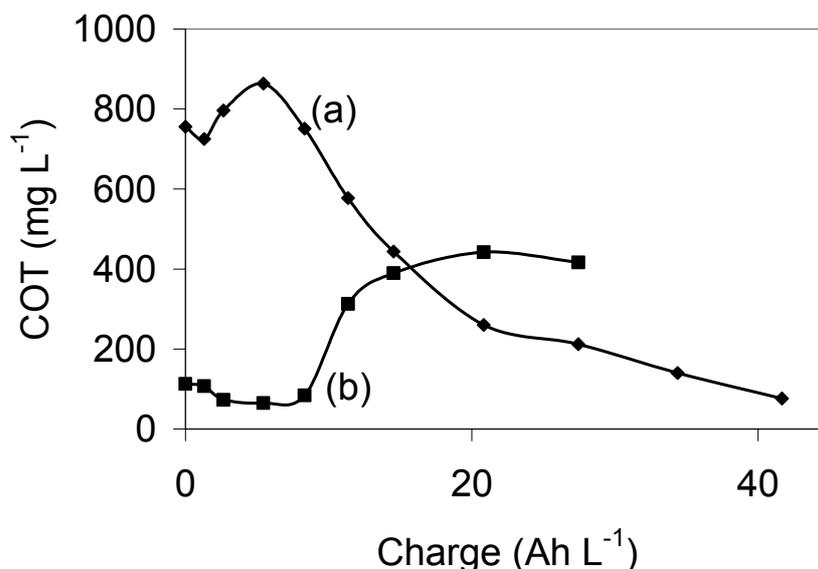


Figure V-24. Variation du COT lors d'électrolyses galvanostatiques (40 mA cm^{-2}) de 1 L de solution de Na_2SO_4 $0,123 \text{ M}$ contenant $3,03 \text{ g L}^{-1}$ d'acide oléique avec (a) ou sans DBS (b) (250 mg L^{-1}). Anode : DDB ($63,6 \text{ cm}^2$), Cathode : Zr. $T = 20^\circ\text{C}$. Débit = 220 L h^{-1} . Agitation préalable pendant 12h.

La variation du COT présente des profils totalement différents pour les deux manipulations. Concernant la solution avec DBS, le débit avait été choisi à 200 L h^{-1} en regard des problèmes rencontrés en régime laminaire, mais une rupture de courant a été observée très rapidement ($< 1 \text{ Ah L}^{-1}$) et l'augmentation de débit à 220 L h^{-1} a permis d'y remédier. L'augmentation du COT est dû à cette augmentation du débit, et donc à un décrochage probable de particules adsorbées et / ou accrochées sur les parois de l'appareillage. Ensuite, à partir de 5 Ah L^{-1} , le COT de la solution diminue jusqu'à une valeur inférieure à 100 mg L^{-1} .

Pour la solution réalisée sans ajout de DBS, le COT diminue légèrement jusqu'à 10 Ah L⁻¹ puis augmente brutalement et commence tout juste à diminuer à partir de 20 Ah L⁻¹.

En observant les solutions au cours de l'électrolyse, on remarque qu'à partir d'une charge de 20 Ah L⁻¹, la solution avec DBS commence à nettement s'éclaircir, alors que le COT semble diminuer avec une vitesse plus lente, pour devenir quasiment transparente en fin d'électrolyse. Par contre, à partir de 9 Ah L⁻¹, la solution sans tensioactif se trouble de manière très importante. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que des molécules d'acide gras oxydées pourraient avoir tendance à produire des agents tensioactifs secondaires tels que les carboxylates.

Parallèlement aux mesures de COT, des mesures de DCO sont effectuées ; malheureusement ce type d'analyse réalisé par spectrophotométrie ne semble pas être adapté à ces solutions, un même échantillon donnait des valeurs très différentes (20% d'erreur). De plus, les opérations de dilution des solutions avant attaque par l'oxydant ont probablement une influence sur la stabilité des micelles. En effet, un même échantillon analysé avec et sans dilution a donné des valeurs très éloignées (50% d'erreur).

V.5.4.3. Conclusions

Les électrolyses réalisées dans la cellule avec recirculation ont permis de mesurer la variation du COT au cours du temps. Il apparaît que la mesure du COT ne permet pas de caractériser précisément ce type de solutions, cependant cette mesure indicative nous a permis, dans un premier temps, d'apprécier un phénomène d'oxydation allant jusqu'à la minéralisation de près de 90% du carbone contenu initialement dans la solution. La mesure de DCO, telle qu'elle est utilisée, n'est absolument pas adaptée à ces solutions, et les résultats n'ont aucune valeur indicative.

En utilisant les résultats de la variation du COT à titre qualitatif, et en ajoutant les examens visuels des solutions (diminution de la turbidité), il apparaît que l'électrode de diamant permet d'oxyder des solutions contenant une huile dispersée dans l'eau et des solutions contenant des émulsions huile dans eau réalisées avec le DBS. Ceci signifie que l'application de l'électrochimie en vue d'oxyder des émulsions H/E permet de minéraliser les émulsions et non de réaliser seulement une démixtion.

L'électrode de DDB n'étant pas naturellement hydrophile, elle semble favoriser une adsorption de molécules organiques (particulièrement dans le cas de l'acide oléique), qui peut être évitée en assurant un écoulement de la solution en régime turbulent, en tous points du

réacteur. Pour caractériser cette adsorption à la surface du DDB, des mesures comparées d'angle de contact de gouttes constituées de tensioactif, d'acide gras et d'une émulsion seraient nécessaires.

V.6. Conclusions sur l'oxydation électrochimique du tensioactif et des émulsions

L'électrode de DDB permet de minéraliser plus de 80% du COT d'une solution contenant du DBS en un temps relativement court, contrairement à l'anode de PbO₂ qui atteint tout juste 25% d'abattement du COT de cette même solution, dans le même temps, et pour des conditions hydrodynamiques strictement identiques. Les études de voltamétrie cycliques avec le DDB ont suggéré que le milieu acide n'était pas le plus favorable à l'oxydation directe du tensioactif, mais en conditions galvanostatiques, l'oxydation compétitive des carbonates en milieu basique diminue le rendement en courant de l'oxydation, indiquant alors qu'un pH acide ou neutre permet d'augmenter les performances de l'électrolyse. L'optimisation des performances des électrolyses galvanostatiques dépend directement du choix concerté de la concentration initiale en tensioactif, de la densité de courant imposée ainsi que du débit. Les analyses des échantillons réalisées par HPLC au cours du temps révèlent que les acides oxalique et formique apparaissent avant l'acide maléique ; ceci indique que la chaîne aliphatique est oxydée avant le noyau aromatique.

Les électrolyses galvanostatiques sans recirculation des émulsions formées avec le DBS et l'acide laurique ou l'alcool lauryle ont conduit à une dégradation de la matière organique (abattement en COT > 70%), une diminution de la turbidité de la solution, n'impliquant en aucun cas une séparation de phases. Dans le cas d'expériences dans la cellule avec recirculation, l'électrode de DDB permet d'une part la minéralisation du DBS, et d'autre part de réaliser la minéralisation de l'acide oléique, que celui-ci soit dispersé ou non à l'intérieur de micelles de tensioactif. En effet, l'électrolyse de la solution dépourvue de tensioactif a conduit à une micellisation au cours du temps, résultant probablement de la formation de sous produits d'oxydation de l'acide oléique assimilables à des molécules amphiphiles.

La quantité d'énergie nécessaire à la minéralisation totale d'une émulsion H/E est plus importante que celle nécessaire à l'oxydation du tensioactif. Dans l'objectif d'utiliser l'électrochimie comme méthode de prétraitement, pour déstabiliser l'émulsion et entraîner une séparation des phases organiques et aqueuses, on pourrait envisager d'utiliser l'électrode de DDB avec des densités de courant assez faibles, afin de réaliser une oxydation directe, ou très peu par les radicaux hydroxyles, et entraîner seulement l'oxydation de l'enveloppe des micelles : le tensioactif.

V.7. Références

1. J.F. Rusling, *Electrochemistry in micelles, microemulsions and related microheterogeneous fluids*, dans *Electroanalytical chemistry Vol.18*, A.J. Bard, Editor. 1994, Marcel Dekker Inc.: New York.
2. H.G. Leu, S.H. Lin et T.Z. Lin, Enhanced electrochemical oxidation of anionic surfactants, *J. Environ. Sci. Health*, 1998. **A33**(4): p. 681-699.
3. G. Lissens, J. Pieters, M. Verhaege, L. Pinoy, et W. Verstraete, Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes, *Electrochim. Acta*, 2003. **48**: p. 1655-1663.
4. M. Panizza, M. Delucchi et G. Cerisola, Electrochemical degradation of anionic surfactants, *J. Appl. Electrochem.*, 2005. **35**: p. 357-361.
5. G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 2004. **38**: p. 11-41.
6. D.O. Shah, K.S. Chan et R.M. Giordano, The effect of dissolved oils and alcohols on the CMC of synthetic and petroleum sulfonates, *Solutions Chem. Surfactants*, 1979. **1**: p. 391-406.
7. E. Rybicki, Micellisation of Sodium Dodecylbenzene Sulphonate. Effect of Temperature and Electrolytes on the Micellisation of Sodium Dodecylbenzene Sulphonate, *Tenside. Surf. Det.*, 1991. **28**(1): p. 62-66.
8. P. Liljekvist et B. Kronberg, Comparing Decyl- β -maltoside and Octaethyleneglycol Mono n-Decyl Ether in Mixed Micelles with Dodecyl Benzenesulfonate, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000. **222**(159-164).
9. D. Varade, H. Ankleshwaria et P. Bahadur, Mixed Surfactant Systems Part II: Micelle Formation from Mixtures of TX-100 and Anionic Surfactants, *Tenside. Surf. Det.*, 2003. **40**(5): p. 298-302.
10. M.S. Bakshi, S. Sachar, N. Mahajan, I. Kaur, G. Kaur, N. Singh, et H. Doe, Mixed-micelle formation by strongly interacting surfactant binary mixtures: effect of head-group modification, *Colloid Polym. Sci.*, 2002. **280**: p. 990-1000.
11. K. Danov, S.D. Kralchevska, P.A. Kralchevsky, G. Broze, et A. Mehreteab, Effect of Nonionic Admixtures on the Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces. 2.

- Sodium Dodecylbenzene Sulfonate and Dodecylbenzene, *Langmuir*, 2003. **19**: p. 5019-5030.
12. D.C.H. Cheng et E. Gulari, Micellization and Intermicellar Interactions in Aqueous Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982. **90**(2): p. 410-423.
 13. P. Yeh et T. Kuwana, The electrochemistry of micelle-solubilized ferrocene, *J. Electrochem. Soc.*, 1976. **123**(9): p. 1334-1339.
 14. J.O.M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani et E. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. 1983, New York: Plenum Press.
 15. G.J. Besio, R.K. Prud'homme et J.B. Benziger, Ellipsometric Observation of the Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate, *Langmuir*, 1988. **4**: p. 140-144.
 16. B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*. Réactions en solution : traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation. Vol. 1. 1993, Paris: Masson.
 17. N. Belhadj Tahar et A. Savall, Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO₂ Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**(10): p. 3427-3434.
 18. B. Cabanne et S. Hénon, *Liquides Solutions Dispersions Emulsions et Gels*. 2003, Saint-Etienne: Belin.
 19. P.H. Kemp, Chemistry of natural waters - III. Carbonic acid, *Wat. Res.*, 1971. **5**: p. 611-619.
 20. J.D. Oates et R.S. Schechter, Effect of Solubilization of CO₂ on the Critical Micelle Concentration of Sodium Alkyl Sulfonates, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989. **131**(2): p. 307-319.
 21. K. Serrano, P.A. Michaud, C. Comninellis et A. Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochim. Acta*, 2002. **48**: p. 431-436.
 22. P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato et M.A. Rodrigo, Electrochemical synthesis of peroxodiphosphates using boron-doped diamond electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2005. **152**(11): p. D191-196.
 23. S. Yamamoto, H. Tomoda et S. Watanabe, *Water-soluble lubricating oil composition for processing of aluminum or aluminum alloy strips*. 2002, Brevet JP 2001-119170.
 24. M. Sumitomo, F. Kurokawa, J. Ikeda, Y. Kita, et N. Kanemoto, *Lubricating oil composition for hot rolling of aluminum and aluminum alloy strips and its application*. 2005, Brevet JP 2005146094.

CHAPITRE VI

MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE
DE L'ACTION DES RADICAUX
HYDROXYLES

Table des matières

VI.1. La contribution des radicaux hydroxyles	209
VI.1.1. Bilan matière global	210
VI.1.1.1. Accumulation de matière	210
VI.1.1.2. Flux d'entrée et de sortie de matière	211
VI.1.1.3. Flux de production ou de disparition de matière	211
VI.1.1.4. Expression du bilan matière global	211
VI.1.2. Bilan matière partiel	212
VI.1.2.1. Signification physique des termes	212
VI.1.2.2. Hypothèses simplificatrices	214
VI.1.2.3. Expression simplifiée du bilan matière partiel	214
VI.2. Modélisation : résolution par méthodes numériques	215
VI.2.1. Problème de diffusion instationnaire	216
VI.2.1.1. Numérisation de l'équation différentielle	216
VI.2.1.2. Résultats de simulations	218
VI.2.2. Diffusion instationnaire et réaction chimique	220
VI.2.2.1. Numérisation de l'équation différentielle	220
VI.2.2.2. Résultats de simulations	221
VI.2.3. Couplage des deux réactions chimiques	222
VI.2.3.1. Système d'équations différentielles non linéaires	223
VI.2.3.2. Tests de simulations : exemple avec l'Acide Maléique	225
VI.3. Modélisation : comparaison théorie / expériences	229
VI.3.1. Cas de l'Acide Maléique	229
VI.3.1.1. Electrolyse galvanostatique, régime d'activation	229
VI.3.1.2. Electrolyse galvanostatique, régime d'activation puis de diffusion	230
VI.3.1.3. Electrolyse galvanostatique, régime de diffusion	231
VI.3.2. Cas du phénol	232
VI.3.3. Conclusions	232
VI.4. Références	233

VI. MODELISATION PHYSICO-CHEMIQUE DE L'ACTION DES RADICAUX HYDROXYLES

Ce chapitre a pour objectifs de décrire le fonctionnement du réacteur électrochimique utilisé pour les électrolyses galvanostatiques d'un point de vue microscopique. En effet, l'intérêt se porte sur les phénomènes engagés à proximité de l'électrode, permettant d'établir la variation dans le temps et l'espace de la concentration du réactif en solution soumis à l'oxydation. Comme les réactions de dégradation électrochimique des composés organiques sont réalisées principalement par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, et qu'ils ne sont pas quantifiables expérimentalement à cause de leur haute réactivité, un modèle permettrait de montrer l'action de ces radicaux dans le processus de dégradation des composés organiques.

VI.1. La contribution des radicaux hydroxyles

Les équations décrivant les variations de la concentration des espèces, dans le temps et l'espace, sont issues des bilans matière globaux et partiels dans un élément de volume quelconque de l'espace inter électrode. Les espèces sont alors soumises à des mouvements provoqués par les phénomènes de migration, convection et diffusion. Dans la portion d'espace représentée schématiquement Figure VI-1, les flux de matière sont dirigés selon les trois directions de l'espace.

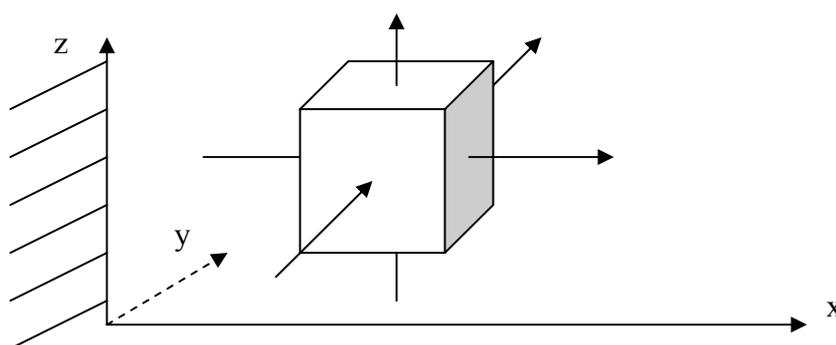
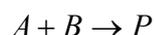


Figure VI-1. Représentation de l'élément de volume sur lequel les bilans sont effectués.

Le modèle prend en compte : les radicaux hydroxyles produits électrochimiquement à la surface de l'anode, et les composés organiques identifiés présents dans le milieu. La réaction d'un composé organique (B) avec les radicaux hydroxyles (A) s'écrit :



Équation VI-1

Les équations seront établies en considérant les deux réactifs en solution : les radicaux hydroxyles (notés A) et un substrat organique (noté B) présent initialement en solution et le produit P, résultant de la réaction chimique. Les objectifs sont les suivants : (1) évaluer l'extension de la couche de réaction par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion ; (2) tenir compte du couplage convection-diffusion-réaction pour retrouver la variation au cours du temps d'une espèce oxydée sur l'électrode de DDB.

VI.1.1. Bilan matière global

Le nombre de moles d'une espèce dans un milieu réactif ne se conserve pas puisque chaque constituant du milieu peut être produit ou consommé par des réactions chimiques ou électrochimiques. Une espèce peut s'accumuler dans un élément de volume au cours d'une période transitoire. Il est possible d'écrire le bilan matière sous la forme suivante [1] :

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Accumulation} \\ \text{de matière} \\ \text{dans l'élément} \\ \text{de volume} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Flux d'entrée} \\ \text{de matière} \\ \text{dans l'élément} \\ \text{de volume} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Flux de sortie} \\ \text{de matière} \\ \text{dans l'élément} \\ \text{de volume} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Production ou} \\ \text{disparition de} \\ \text{matière par} \\ \text{réaction} \end{array} \right\}$$

Chacun des termes issus de ce bilan matière est exprimé séparément en nombre de mol ou éventuellement en masse.

VI.1.1.1. Accumulation de matière

La masse totale de matière présente à l'intérieur de l'élément de volume noté (dx dy dz) à un instant donné s'écrit : (dx dy dz)ρ. La vitesse de variation de cette masse dans le temps (accumulation) est donnée par la dérivée partielle dans le temps, puisque l'observation est réalisée en un point fixe. L'Eq. VI-2 exprime le terme d'accumulation pour la masse totale de la matière (composés A, B et P) dans l'élément de volume :

$$\text{Accumulation} = \frac{\partial}{\partial t} \left((dx \ dy \ dz) \ \rho \right) \quad \text{Équation VI-2}$$

Les coordonnées définissant le volume ne sont pas dépendantes du temps, la relation peut alors être simplifiée :

$$\text{Accumulation} = (dx \ dy \ dz) \ \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad \text{Équation VI-3}$$

VI.1.1.2. Flux d'entrée et de sortie de matière

Les flux d'entrée et de sortie, en rapport avec la Figure VI-1 sont écrits suivant la direction x :

Entrée = $(dy \ dz)(\rho \ v)_x$ et Sortie = $(dy \ dz)(\rho \ v)_{x+dx}$ où v est la vitesse massique du fluide

suivant cette direction de l'espace.

Globalement, le flux de matière correspondant à l'entrée moins la sortie s'écrit :

$$\text{Entrée} - \text{Sortie} = - (dx \ dy \ dz) \frac{\partial(\rho \ v)}{\partial x} \quad \text{Équation VI-4}$$

Le bilan (entrée – sortie) a été réalisé suivant une seule direction de l'espace et il doit aussi être écrit pour les deux autres directions. La somme des trois dérivées partielles ainsi obtenues se représente par la divergence : $-div(\rho \ \vec{v})$. Dans cette équation, le vecteur vitesse représente une vitesse moyenne massique qui peut s'exprimer en fonction des densités de flux massiques propres à chaque constituant du mélange ($\vec{n}_A, \vec{n}_B, \vec{n}_P$) :

$$\vec{v} = \frac{\vec{n}_A + \vec{n}_B + \vec{n}_P}{\rho} \quad \text{Équation VI-5}$$

VI.1.1.3. Flux de production ou de disparition de matière

Dans l'expression du bilan matière global réalisé en termes de masse, la masse totale de la matière est conservée donc le bilan entre les termes de réaction (production et disparition) est nul.

VI.1.1.4. Expression du bilan matière global

En reportant l'expression de chaque terme, le bilan global sur la masse s'écrit alors :

$$\text{Bilan} : \frac{\partial \rho}{\partial t} = -div(\rho \ \vec{v}) \quad \text{Équation VI-6}$$

Ce bilan est l'établissement de l'équation de continuité, c'est-à-dire la conservation de la masse. Il peut aussi s'écrire en terme de moles, mais dans ce cas, le nombre de moles n'est pas conservé et il n'est donc pas possible de simplifier le terme réactionnel global. Alors, la réaction est représentée par les termes R_A, R_B et R_P (qui seront définis dans la partie VI.2) qui

peuvent être positifs ou négatifs, et la vitesse moyenne massique devient une vitesse moyenne molaire (\vec{v}^*), exprimée à partir des densités de flux molaires ($\vec{N}_A, \vec{N}_B, \vec{N}_P$).

$$\vec{v}^* = \frac{\vec{N}_A + \vec{N}_B + \vec{N}_P}{C} \quad \text{Équation VI-7}$$

Le bilan global en terme de moles, où C est la concentration totale, s'écrit :

$$\text{Bilan : } \frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(C \vec{v}^*) + (R_A + R_B + R_P) \quad \text{Équation VI-8}$$

Les Eq. VI-6 et VI-8 ont la même signification, ce sont des bilans matière globaux, l'un étant exprimé en fonction de la masse et l'autre mettant en jeu la quantité de matière. Ce bilan global ne permet pas d'accéder aux concentrations des différentes espèces dans le milieu, pour cela les bilans matière partiels sur chacun des solutés doivent être établis.

VI.1.2. Bilan matière partiel

L'équation générale de ce bilan est la même que celle établie pour le bilan global dans l'élément de volume. Les Eq. VI-6 et VI-8 sont réadaptées directement pour l'expression des bilans matière partiels [1, 2].

En termes de bilans partiels, les équations représentatives des trois solutés sont écrites en fonction de la densité de flux molaire (vecteur N) et des termes de réactions. La densité de flux molaire (vecteur N) comprend tous les mouvements qui peuvent être exercés sur le fluide : la convection, la diffusion et la migration. Les termes de réaction peuvent être positifs ou négatifs. Les bilans partiels sur les réactifs A (radicaux) et B (composé organique) s'écrivent :

$$\text{Bilan sur A : } \frac{\partial C_A}{\partial t} = -\text{div}(\vec{N}_A) + R_A \quad \text{Équation VI-9}$$

$$\text{Bilan sur B : } \frac{\partial C_B}{\partial t} = -\text{div}(\vec{N}_B) + R_B \quad \text{Équation VI-10}$$

VI.1.2.1. Signification physique des termes

Le phénomène de diffusion est la conséquence d'un gradient de potentiel chimique. Le potentiel chimique d'un soluté non ionique est défini comme $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln(a_A)$, où a est l'activité du soluté A. Dans le modèle de la solution idéale, l'activité est assimilée à la

concentration de l'espèce, et la diffusion peut alors se définir en terme de gradient de concentration, qui apparaît dans les zones de réaction et / ou diffusion. Dans la zone appelée couche de diffusion (sans convection), la densité de flux liée à la diffusion pure de A s'exprime par la loi de Fick :

$$\overrightarrow{N}_{Diff A} = -D_A \overrightarrow{grad}C_A \quad \text{Équation VI-11}$$

La loi de Fick représente la diffusion pure d'une espèce en solution dans un milieu stagnant, n'étant pas le siège de mouvements de convection naturelle ni de convection forcée.

Le terme de convection est la résultante de la convection naturelle et de la convection forcée. La convection naturelle est liée à des gradients de masse volumique qui résultent de gradients de température ou de concentration. La matière est agitée naturellement et transmet son mouvement, de proche en proche, par les lames de fluide. Cette convection est souvent faible devant le terme de convection forcée, qui apparaît lors de la mise en mouvement du fluide par des moyens mécaniques. Cette seconde contribution dépend du débit, ou de l'agitation, et de la géométrie de la cellule de travail. Il est très difficile, en milieu de convection forcée, de séparer les termes, ils sont donc tous les deux intégrés dans le terme de vitesse molaire car c'est une valeur moyenne (Eq. VI-7). La densité de flux de convection s'écrit comme suit.

$$\overrightarrow{N}_{conv A} = C_A \overrightarrow{v}^* \quad \text{Équation VI-12}$$

La migration est le phénomène de déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique. Dans les solutions ioniques couramment utilisées en électrochimie, il faut tenir compte de cette composante. La densité de flux s'exprime par la loi d'Ohm, généralement applicable pour les milieux électrolytiques.

$$\overrightarrow{N}_{mig A} = -\frac{D_A F}{RT} z_A C_A \overrightarrow{grad}\phi \quad \text{Équation VI-13}$$

Donc, en tenant compte des trois causes de transport, la densité de flux molaire de A s'exprime de la manière suivante :

$$\overrightarrow{N}_A = C_A \overrightarrow{v}^* - D_A \overrightarrow{grad}C_A - \frac{D_A F}{RT} z_A C_A \overrightarrow{grad}\phi \quad \text{Équation VI-14}$$

L'équation donnant la densité de flux molaire de l'espèce B s'écrit de la même façon, où la vitesse molaire moyenne et le champ électrique restent inchangés. Certaines hypothèses permettent de simplifier l'Eq. VI-14.

VI.1.2.2. Hypothèses simplificatrices

Dans les études présentées, les espèces considérées ne sont pas sous forme ionique, le terme de migration est donc nul. Le flux peut alors être réécrit de la manière suivante :

$$\vec{N}_A = C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A} \quad \text{Équation VI-15}$$

La densité de flux (Eq. VI-15) est alors injectée dans l'expression du bilan matière partiel de A vu en Eq. VI-9.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\text{div}\left(C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A}\right) + R_A \quad \text{Équation VI-16}$$

Le fluide est Newtonien donc incompressible et en considérant le coefficient de diffusion du soluté constant dans tout l'espace, les calculs (détails présentés en *Annexe 4*) conduisent à l'Eq. VI-17 :

$$\text{div}\left(C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A}\right) = \vec{v} \overrightarrow{\text{grad}C_A} - D_A \Delta C_A \quad \text{Équation VI-17}$$

VI.1.2.3. Expression simplifiée du bilan matière partiel

En substituant l'expression de la divergence dans l'Eq. VI-16 par son expression de l'Eq. VI-17, l'expression du bilan matière partiel simplifié s'écrit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \Delta C_A - \vec{v} \overrightarrow{\text{grad}C_A} + R_A \quad \text{Équation VI-18}$$

Cette expression est donc bien la représentation d'un bilan mêlant les contributions diffusives, convectives et réactionnelles. Une simplification supplémentaire peut éventuellement être apportée. En effet, l'utilisation de la loi de Fick pour la résolution d'un système en régime diffusionnel nécessite de poser l'hypothèse d'un film stagnant et donc de s'affranchir de la convection. Connaissant l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion des espèces, ainsi que le coefficient de transfert de matière de la cellule (k_d) dans les conditions de débit utilisées, une estimation de l'épaisseur de la couche de diffusion peut être réalisée :

$$\delta = \frac{D_A}{k_d} \approx \frac{10^{-9}}{2 \times 10^{-5}} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ m} \quad \text{Équation VI-19}$$

Par définition, le phénomène de diffusion est localisé dans la couche de diffusion, son action est donc réduite à un espace très proche de la surface de l'électrode. La distance séparant les deux électrodes dans le montage considéré sans séparateur représente 10^{-2} m, la couche de diffusion représente donc 0,5% de l'espace inter électrode. L'équation est donc simplifiée en éliminant la composante convectionnelle :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \Delta C_A + R_A \quad \text{Équation VI-20}$$

La variation de la concentration suivant les coordonnées spatiales ne sera considérée que dans la direction x (distance entre les électrodes).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + R_A \quad \text{Équation VI-21}$$

Donc, l'Eq. VI-21 décrit la variation de la concentration de A selon le temps et une coordonnée d'espace, dans l'épaisseur de la couche de diffusion.

VI.2. Modélisation : résolution par méthodes numériques

La résolution des bilans matière partiels dans une solution multi constituants est réalisée par des méthodes numériques (différences finies). Le système sera étudié en trois étapes.

La première étape correspond à la diffusion en régime transitoire des radicaux hydroxyles produits à la surface de l'anode lors de la décharge de l'eau. On admet que tous les radicaux hydroxyles formés sur l'électrode diffusent en toute liberté dans la solution (pas d'adsorption). Cette hypothèse est en accord avec les faibles propriétés d'adsorption de l'électrode de DDB.

Dans la deuxième étape, la haute réactivité des radicaux hydroxyles entre eux conduit à considérer le couplage de la diffusion avec la réaction chimique.

Enfin, la troisième étape correspond au couplage de la diffusion avec les deux réactions chimiques ($\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet + \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) en régime transitoire.

VI.2.1. Problème de diffusion instationnaire

Le problème de diffusion en régime transitoire revient à traiter la diffusion des radicaux hydroxyles après leur production électrochimique à la surface de l'électrode :



L'Eq. VI-23 est résolue dans la couche de diffusion (film stagnant d'épaisseur L).

$$\frac{\partial C_{OH^\bullet}}{\partial t} = D_{OH^\bullet} \frac{\partial^2 C_{OH^\bullet}}{\partial x^2} \quad \text{Équation VI-23}$$

La condition initiale et les conditions aux limites dans ce problème sont :

$$C_{OH^\bullet}(\forall x \neq 0, t = 0) = 0 \text{ et } C_{OH^\bullet}(x = 0, t = 0) = C_{OH^\bullet}^0 \quad \text{Équation VI-24}$$

$$C_{OH^\bullet}(x = 0, \forall t) = C_{OH^\bullet}^0 \quad \text{Équation VI-25}$$

$$C_{OH^\bullet}(x = L, \forall t) = 0 \quad \text{Équation VI-26}$$

Pour obtenir les profils de concentration des radicaux hydroxyles dans le temps et l'espace, la résolution de l'Eq. VI-23 est réalisée de manière numérique par la méthode des différences finies. Pour cela, l'expression doit être discrétisée et résolue de manière implicite car le problème est inconditionnellement stable [3, 4].

VI.2.1.1. Numérisation de l'équation différentielle

Le problème est tout d'abord adimensionnalisé, les expressions de la concentration, de la distance et du temps adimensionnel sont alors :

$$C_{OH^\bullet}^* = \frac{C_{OH^\bullet}}{C_{OH^\bullet}^0} \quad x^* = \frac{x}{L} \quad t^* = \frac{t D_{OH^\bullet}}{L^2} \quad \text{Équation VI-27}$$

Où $C_{OH^\bullet}^0$ est la concentration maximale des radicaux hydroxyles, elle est calculée à partir de la densité de courant imposée et du coefficient de transfert de matière, mais, en adimensionnalisant le problème, on s'affranchit de la connaissance de cette valeur. L est l'épaisseur, suivant la direction x, sur laquelle l'étude est menée et D_{OH^\bullet} est le coefficient de diffusion des radicaux hydroxyles.

En utilisant les paramètres adimensionnalisés, l'équation différentielle (Eq. VI-27) est réécrite en tenant compte des données constantes comme la concentration initiale, l'épaisseur de la couche de diffusion, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion.

$$\frac{\partial C_{OH^{\bullet}}^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_{OH^{\bullet}}^*}{\partial x^{*2}} \quad \text{Équation VI-28}$$

La discrétisation sur le temps de l'Eq. VI-28 est réalisée en choisissant n intervalles de temps et donc le nombre de points de calcul est (n+1). L'intervalle de temps s'écrit alors : $\tau = \frac{t^*}{n}$.

La dérivée de la concentration par rapport au temps est écrite au point (i, j) ; i désignant l'espace et j le temps.

$$\left(\frac{\partial C_{OH^{\bullet}}^*}{\partial t^*} \right)_{i,j} = \frac{C_{i,j}^* - C_{i,j-1}^*}{\tau} \quad \text{Équation VI-29}$$

L'Eq. VI-29 montre que le calcul au temps (t+dt) ne peut être réalisé qu'en connaissant le temps au point précédent, une condition initiale sera donc nécessaire pour la résolution du système.

L'espace est discrétisé en m intervalles, ce qui correspond à (m+1) points de calcul. L'intervalle d'espace s'écrit $h = \frac{1}{m}$. Avec la méthode implicite, la discrétisation sur l'espace est réalisée au point j et s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 C_{OH^{\bullet}}^*}{\partial x^{*2}} \right)_{i,j} = \frac{C_{i+1,j}^* - 2C_{i,j}^* + C_{i-1,j}^*}{h^2} \quad \text{Équation VI-30}$$

L'Eq. VI-30 permettant le calcul de la concentration au point d'espace i nécessite la connaissance des concentrations aux bornes de l'intervalle, c'est-à-dire à la surface de l'électrode et à la limite de la couche de diffusion. Le calcul numérique ne pourra être résolu que si les deux conditions aux limites sont exprimées. Notons que le calcul se déroulera jusqu'au point m-1.

L'expression de l'équation différentielle (Eq. VI-28) au point (i, j) discrétisée en temps et en espace devient :

$$\frac{C_{i,j}^* - C_{i,j-1}^*}{\tau} = \frac{C_{i+1,j}^* - 2C_{i,j}^* + C_{i-1,j}^*}{h^2} \quad \text{Équation VI-31}$$

Numériquement, ce système peut être aisément représenté par un produit matriciel (Eq. VI-32), impliquant le vecteur colonne des concentrations au temps j fixé, avec I la matrice identité et M la matrice tridiagonale représentative du membre de droite de l'Eq. VI-30.

$$\left(I - \frac{\tau}{h^2} M \right) C_j^* = C_{j-1}^* \quad \text{Équation VI-32}$$

La condition initiale et les conditions aux limites dans ce problème adimensionnel sont alors :

$$C_{OH}^* (\forall x^* \neq 0, t^* = 0) = 0 \quad \text{et} \quad C_{OH}^* (x^* = 0, t^* = 0) = 1 \quad \text{Équation VI-33}$$

$$C_{OH}^* (x^* = 0, \forall t^*) = 1 \quad \text{Équation VI-34}$$

$$C_{OH}^* (x^* = 1, \forall t^*) = 0 \quad \text{Équation VI-35}$$

Les détails des calculs, l'algorithme et le programme sont présentés en *Annexe 5*.

VI.2.1.2. Résultats de simulations

Les arguments nécessaires au calcul sont :

- m : nombre d'intervalles d'espace
- n : nombre d'intervalles en temps
- t : temps sur lequel le calcul est réalisé
- D_{OH}^* : coefficient de diffusion des radicaux hydroxyles
- L : épaisseur de la couche diffusionnelle suivant la direction x

Le coefficient de diffusion des radicaux hydroxyles, à 25°C, est $D_{OH}^* = 2,80 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [5], et l'épaisseur de la couche de diffusion est calculée à partir du coefficient de transfert de matière de la cellule et de la valeur du coefficient de diffusion des radicaux hydroxyles. Dans le Chap. II, l'Eq. II-3 donne la valeur de ce coefficient de transfert de matière pour deux débits les plus fréquemment utilisés dans ce travail. Choisissons la valeur du coefficient de transfert de matière lorsque le débit est fixé à 200 L h⁻¹ ; l'épaisseur de la couche de diffusion vaut alors : $L_{OH}^* = 1,4 \times 10^{-4} \text{ m}$. Le temps, les nombres d'intervalles en temps et en espace sont au choix de l'utilisateur. En utilisant une méthode implicite de résolution numérique, chaque argument peut être choisi indépendamment des autres, par contre dans le cas d'une méthode explicite il est nécessaire de respecter un critère de stabilité.

Le nombre d'intervalles d'espace permet d'établir le maillage selon l'indice i . La valeur de la concentration au point i est calculée à partir des valeurs aux points $(i-1)$ et $(i+1)$. Ceci revient au calcul d'une dérivée en un point, donc plus le nombre de points de calcul sera important plus le résultat du calcul sera précis. En général, n doit être supérieur à 100, et la valeur de 200 est la plus régulièrement choisie.

Concernant le nombre d'intervalles de temps, il dépend beaucoup plus directement de la durée de l'étude. En effet, lors en particulier d'un phénomène de diffusion en régime transitoire comme celui présenté actuellement, l'important est de montrer la transition vers le régime stationnaire. Donc, plus la durée de l'étude est importante, plus le nombre d'intervalles de temps devra être important pour montrer précisément l'établissement du régime stationnaire. Par exemple, les courbes présentées à la Figure VI-2 illustrent le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire dans la zone de diffusion.

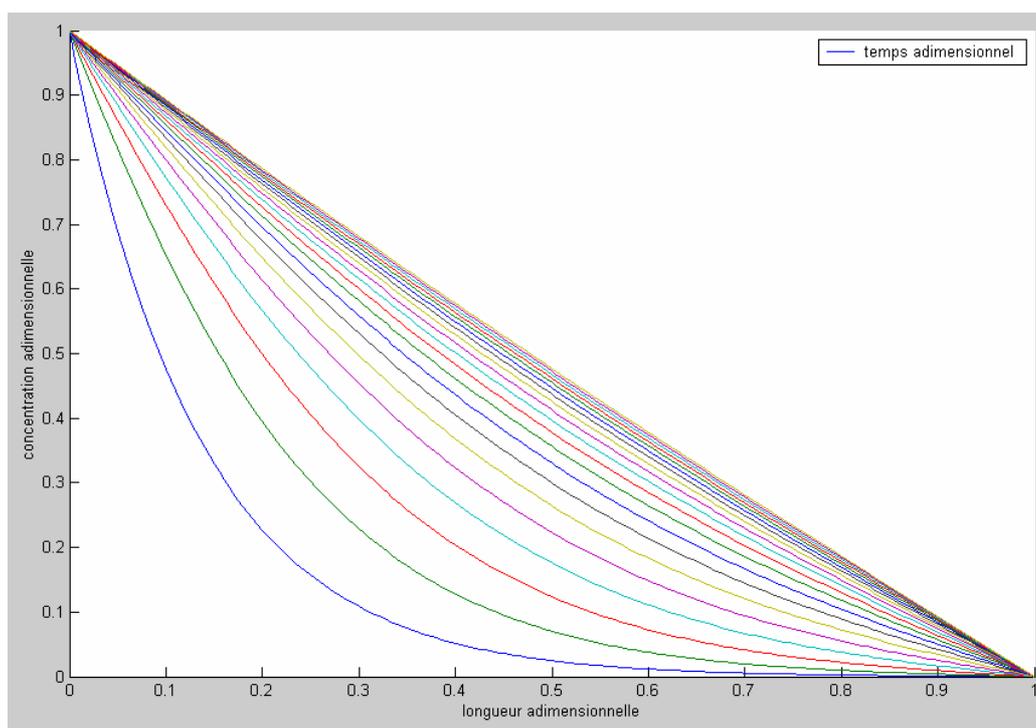


Figure VI-2. Profils de concentration des radicaux hydroxyles obtenus par le modèle de diffusion instationnaire
 $m = 200$, $n = 20$, $t = 2$ s, $L = 1,4 \times 10^{-4}$ m

Lorsque le profil de concentration tend vers une droite, le régime stationnaire est atteint. Le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire dans le cas de la couche de diffusion ne représente que 2 secondes.

L'établissement de ce modèle a permis de mettre en évidence le temps de mise en régime permanent du système lors de la mise sous tension de la cellule. L'étape suivante concerne l'étude de la diffusion instationnaire des radicaux hydroxyles en ajoutant la première réaction chimique.

VI.2.2. Diffusion instationnaire et réaction chimique

Les radicaux hydroxyles sont produits électrochimiquement à l'anode, ceux-ci sont hautement réactifs et peuvent réagir chimiquement entre eux selon la réaction chimique suivante :



L'équation à résoudre devient alors l'Eq. VI-37, où le terme de réaction est noté négativement car les espèces sont consommées, la constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyles sur eux mêmes est une donnée et la concentration des radicaux hydroxyles est élevée au carré pour respecter la stoechiométrie de la réaction (Eq. VI-36).

$$\frac{\partial C_{OH^{\bullet}}}{\partial t} = D_{OH^{\bullet}} \frac{\partial^2 C_{OH^{\bullet}}}{\partial x^2} - k_{OH^{\bullet}} C_{OH^{\bullet}}^2 \quad \text{Équation VI-37}$$

La condition initiale et les conditions aux limites sont :

$$C_{OH^{\bullet}}(\forall x \neq 0, t = 0) = 0 \text{ et } C_{OH^{\bullet}}(x = 0, t = 0) = C_{OH^{\bullet}}^0 \quad \text{Équation VI-38}$$

$$C_{OH^{\bullet}}(x = 0, \forall t) = C_{OH^{\bullet}}^0 \quad \text{Équation VI-39}$$

$$C_{OH^{\bullet}}(x = L, \forall t) = 0 \quad \text{Équation VI-40}$$

Comme dans le cas précédent, la résolution numérique nécessite l'établissement d'un maillage, donc le système doit être discrétisé.

VI.2.2.1. Numérisation de l'équation différentielle

Après avoir adimensionnalisé l'Eq. VI-37, la résolution se fait à partir de l'Eq. VI-41 :

$$\frac{\partial C_{OH^{\bullet}}^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_{OH^{\bullet}}^*}{\partial x^{*2}} - k_{OH^{\bullet}} \frac{C_{OH^{\bullet}}^0 \cdot L^2}{D_{OH^{\bullet}}} (C_{OH^{\bullet}}^*)^2 \quad \text{Équation VI-41}$$

En appliquant les mêmes règles de discrétisation sur l'espace et le temps, l'équation à résoudre devient :

$$C_{i,j}^* = C_{i,j-1}^* + \tau \frac{C_{i+1,j}^* - 2C_{i,j}^* + C_{i-1,j}^*}{h^2} - k_{OH^\bullet} \frac{\tau C_{OH^\bullet}^0 L^2}{D_{OH^\bullet}} (C_{i,j}^*)^2 \quad \text{Équation VI-42}$$

Et sous forme matricielle, l'Eq. VI-42 s'écrit :

$$\left(I - \frac{\tau}{h^2} M \right) C_j^* + k_{OH^\bullet} \frac{\tau C_{OH^\bullet}^0 L^2}{D_{OH^\bullet}} (C_j^*)^2 = C_{j-1}^* \quad \text{Équation VI-43}$$

L'Eq. VI-43 n'est plus une équation différentielle linéaire, elle tire sa non linéarité de la présence de la concentration élevée au carré. Pour linéariser le système, il faut utiliser la méthode de Newton-Raphson et appliquer un critère de convergence. La méthode de Gauss est aussi utilisée pour limiter le nombre d'opérations de calcul. Le problème ne peut être résolu qu'en indiquant la condition initiale et les conditions aux limites, qui sont identiques à celles du problème précédent (Eq. VI-33 à VI-35).

Les détails des calculs concernant les méthodes de Gauss et de Newton-Raphson, l'algorithme et le programme sont présentés en *Annexe 6*.

VI.2.2.2. Résultats de simulations

Les arguments à introduire dans le programme sont les mêmes que précédemment (n, m, t, D_{OH^\bullet} et L) auxquels il faut ajouter la concentration maximale des radicaux hydroxyles produits ainsi que la constante de vitesse de la réaction chimique. Cette concentration est calculée à partir de la densité de courant appliquée : $C_{OH^\bullet}^0 = \frac{i}{n F k_d}$, où n est le nombre d'électrons échangés et k_d le coefficient de transfert de matière. La constante de vitesse de réaction des radicaux sur eux même est $k_{OH^\bullet} = 5,5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [6].

Dans la partie précédente, nous avons admis par hypothèse que les radicaux ne réagissaient pas entre eux ; en moins de 2 s le régime permanent était atteint. En couplant maintenant la réaction à la diffusion, et avec une constante de vitesse aussi élevée, on peut s'attendre à ne voir apparaître les radicaux que sur une très faible épaisseur. En conservant les paramètres $m = 200$ et $n = 20$, le temps et la distance d'étude vont être ajustés afin de mettre en évidence l'établissement du régime permanent. La densité de courant est choisie égale à 40 mA cm^{-2} ; la concentration maximale des radicaux hydroxyles est alors $C_{OH^\bullet}^0 = 0,21 \text{ mol L}^{-1}$. Le profil de concentration des radicaux dans l'espace et le temps est présenté Figure VI-3.

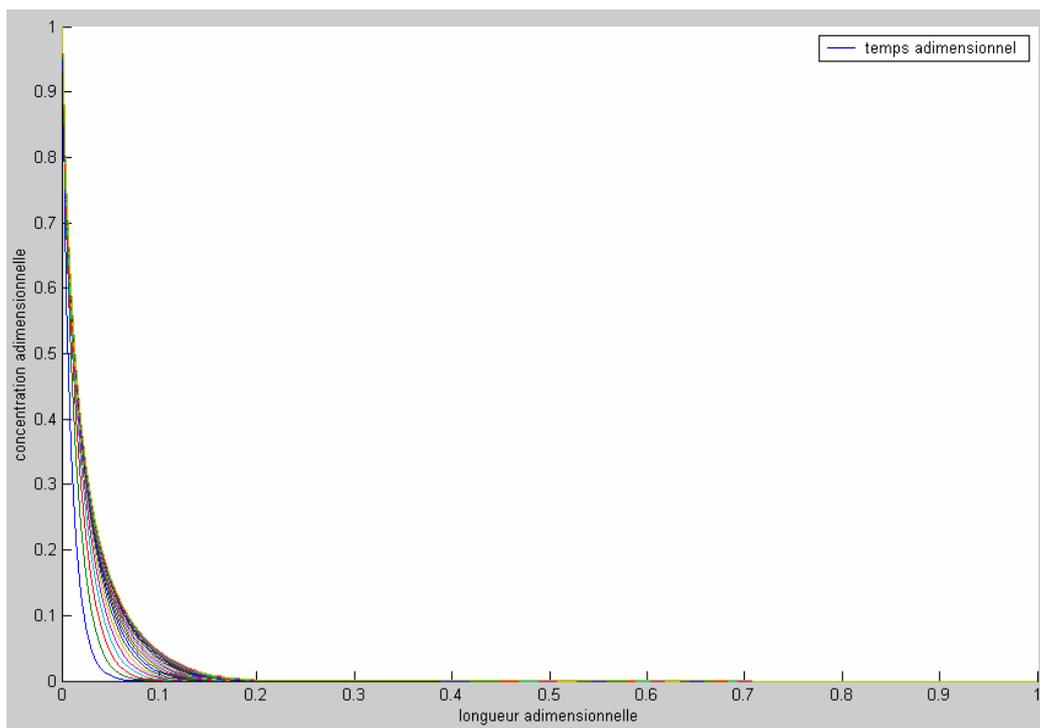


Figure VI-3. Profils de concentration des radicaux hydroxyles obtenus par le modèle de diffusion instationnaire couplée à la réaction des radicaux sur eux même. $m = 200$, $n = 20$, $t = 10^{-8}$ s, $L = 10^{-7}$ m, $i = 40$ mA cm⁻²

L'obtention du régime permanent dans ce cas n'est pas une droite puisque le phénomène de diffusion n'est pas le seul responsable de la variation de la concentration. L'épaisseur de la couche de réaction montrant la présence des radicaux hydroxyles vaut moins de 10^{-7} m, alors que la couche de diffusion était estimée autour de 10^{-4} m, donc la couche de réaction est 1000 fois plus petite que la couche de diffusion. L'épaisseur de la couche de réaction représente 100 nm, ce qui équivaut seulement à quelques monocouches de molécules. L'hypothèse largement énoncée, que les radicaux ne sont réactifs qu'à la surface de l'anode et n'atteignent pas le cœur de la solution, est ici bien vérifiée. Au-delà de 10^{-7} m, les radicaux hydroxyles ne sont plus présents dans le milieu, et cette épaisseur de couche peut probablement être encore réduite en ajoutant les composés organiques possédant des constantes de vitesse supérieures à celle des radicaux sur eux-mêmes. D'autres simulations réalisées avec des concentrations supérieures en radicaux hydroxyles (des densités de courant supérieures) montrent que la couche de réaction reste dans un ordre de grandeur de 10^{-7} m.

VI.2.3. Couplage des deux réactions chimiques

La complexité du modèle est à présent augmentée en ajoutant un composé organique dans le milieu. Les radicaux hydroxyles peuvent alors réagir entre eux, mais aussi avec le composé

organique (Eq. VI-44). D'après les résultats obtenus précédemment, nous choisissons de séparer l'espace en deux zones comme présenté schématiquement à la Figure VI-4.



Équation VI-44

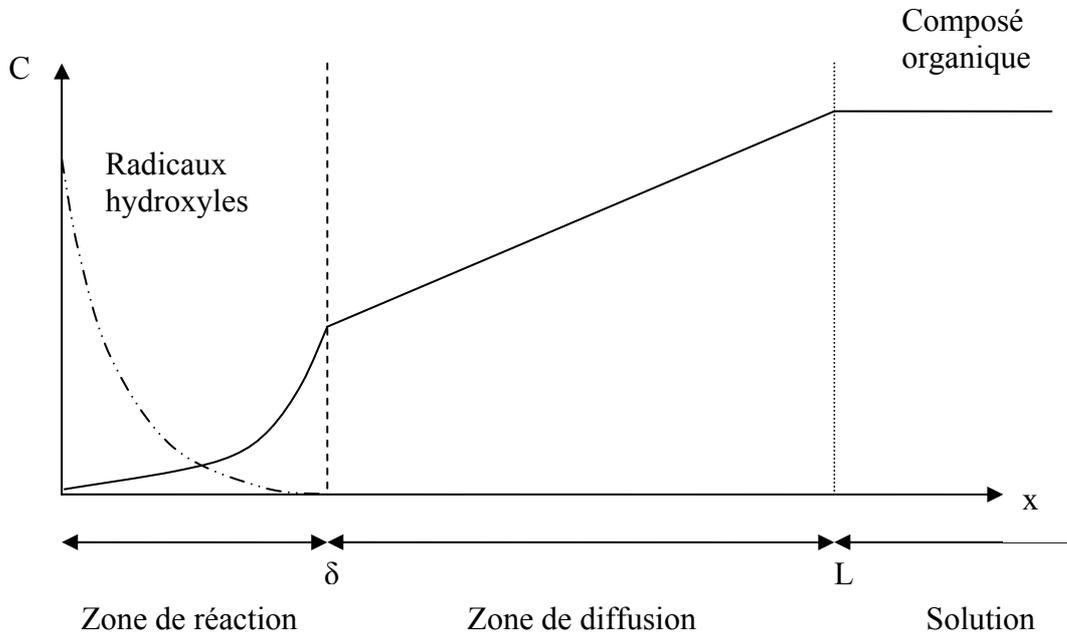


Figure VI-4. Représentation schématique des profils de concentrations des radicaux hydroxyles et d'un composé organique dans la zone proche de l'électrode.

En effet, la résolution numérique nécessite un maillage très fin dans la zone de réaction, alors que dans la zone de diffusion, ce maillage peut être beaucoup plus large puisque le profil est linéaire. Afin de limiter le temps de calcul d'une part et d'éviter d'atteindre la taille limite des vecteurs obtenus d'autre part, les équations de ces deux zones seront résolues consécutivement.

VI.2.3.1. Système d'équations différentielles non linéaires

Dans la zone de réaction, les deux réactions chimiques doivent être prises en compte. Les bilans matières partiels sur les deux solutés sont alors :

$$\frac{\partial C_{OH^\bullet}}{\partial t} = D_{OH^\bullet} \frac{\partial^2 C_{OH^\bullet}}{\partial x^2} - k_{OH^\bullet} C_{OH^\bullet}^2 - k_{org} C_{OH^\bullet} C_{org}$$

Équation VI-45

$$\frac{\partial C_{org}}{\partial t} = D_{org} \frac{\partial^2 C_{org}}{\partial x^2} - k_{org} C_{OH^\bullet} C_{org}$$

Équation VI-46

La résolution de ce système par méthode numérique implique l'indication des conditions aux limites et des conditions initiales dans la zone de réaction (0- δ) :

$$C_{OH^\bullet}(\forall x \neq 0, t = 0) = 0 \text{ et } C_{OH^\bullet}(x = 0, t = 0) = \frac{i}{n F k_d} \quad \text{Équation VI-47}$$

$$-D_{OH^\bullet} \left. \frac{dC_{OH^\bullet}(t)}{dx} \right|_{x=0} = \frac{i}{n F} \quad \text{Équation VI-48}$$

$$C_{OH^\bullet}(x = \delta, \forall t) = 0 \text{ et } \left. \frac{dC_{OH^\bullet}(t)}{dx} \right|_{x=\delta} = 0 \quad \text{Équation VI-49}$$

L'Eq. VI-48 correspond à l'expression du flux de production à la surface de l'électrode et l'Eq. VI-49 correspond au flux et à la concentration nulle des radicaux pour une distance égale à l'épaisseur de la couche de réaction.

Dans cette même zone, les conditions limites et la condition initiale sur la concentration du composé organique sont :

$$C_{org}(\forall x, t = 0) = C_{org}^0 \quad \text{Équation VI-50}$$

$$\left. \frac{dC_{org}}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{Équation VI-51}$$

$$-D_{org} \left. \frac{dC_{org}}{dx} \right|_{x=\delta} = k_d (C_{org}(x = \delta, t) - C_{org}(x = L, t)) \quad \text{Équation VI-52}$$

A la surface de l'électrode, le flux de matière organique est nul (Eq. VI-51), et pour une distance égale à la couche de réaction, le flux est dépendant de la concentration en solution.

Dans la couche de diffusion (δ -L), on ne résout que l'équation de diffusion du composé organique, car, hors de la couche de réaction, les radicaux hydroxyles ont une concentration nulle ; l'Eq. VI-46 devient alors :

$$\frac{\partial C_{org}}{\partial t} = D_{org} \frac{\partial^2 C_{org}}{\partial x^2} \quad \text{Équation VI-53}$$

La condition limite en L correspond à l'Eq. VI-54.

$$\left. \frac{dC_{org}}{dt} = - \frac{D_{org}}{V_T} \frac{A}{dx} \frac{dC_{org}}{dx} \right|_{x=L} \quad \text{Équation VI-54}$$

Dans la couche de réaction, il faut alors résoudre le système non linéaire de deux équations à deux inconnues (Eq. VI-55 et VI-56) puis dans la couche de diffusion, un problème de diffusion en régime transitoire (Eq. VI-57) comme au § VI.2.1, avec $\alpha = \frac{\tau}{h^2}$.

$$(I - \alpha D_{OH^\bullet} M) C_j^{OH^\bullet} + k_{OH^\bullet} \tau (C_j^{OH^\bullet})^2 + k_{org} \tau C_j^{OH^\bullet} C_j^{org} = C_{j-1}^{OH^\bullet} \quad \text{Équation VI-55}$$

$$(I - \alpha D_{org} M) C_j^{org} + k_{org} \tau C_j^{OH^\bullet} C_j^{org} = C_{j-1}^{org} \quad \text{Équation VI-56}$$

$$(I - \alpha D_{org} M) C_j^{org} = C_{j-1}^{org} \quad \text{Équation VI-57}$$

La non linéarité du système est imputée d'une part à la concentration élevée au carré et au couplage des termes de réaction entre les deux équations. Comme précédemment, la méthode implicite d'Euler et la linéarisation par la méthode de Newton-Raphson sont les outils nécessaires à la résolution numérique ; les détails des calculs, l'algorithme et le programme sont présentés en *Annexe 6*.

VI.2.3.2. Tests de simulations : exemple avec l'Acide Maléique

Comme nous l'avons vu, le processus d'oxydation anodique de l'AM est complexe ; nous ne nous intéresserons dans ce qui suit qu'à la cinétique de l'étape initiale d'oxydation de l'AM par l'action des radicaux hydroxyles, à laquelle correspond la constante de vitesse de réaction k_{AM} :



Les données permettant le fonctionnement du programme sont plus nombreuses que précédemment :

- m : nombre d'intervalles dans la zone de réaction
- mp : nombre d'intervalles dans la zone de diffusion
- n : nombre d'intervalles de temps
- δ : épaisseur de la couche de réaction (m)
- L : épaisseur de la couche de diffusion (m)

- T : temps total de l'électrolyse (s)
- i : densité de courant ($A\ m^{-2}$)
- k_d : coefficient de transfert de matière ($m\ s^{-1}$)
- S : surface de l'électrode (m^2)
- V_T : volume du réservoir (m^3)

Il faut ajouter les données relatives aux radicaux hydroxyles :

- $D_{OH^\bullet} = 2,80 \times 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$ [5] : coefficient de diffusion des radicaux hydroxyles
- $k_{OH^\bullet} = 5,5 \times 10^9\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ [6] : constante de vitesse de réaction des radicaux sur eux-mêmes

Et celles correspondant au composé organique, ici c'est l'acide maléique qui est choisi :

- $D_{AM} = 4,96 \times 10^{-10}\ m^2\ s^{-1}$ [7] : coefficient de diffusion de l'AM
- $k_{AM} = 6,0 \times 10^9\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ [8] : constante de vitesse de réaction des OH^\bullet avec l'AM

L'épaisseur de la couche de diffusion est calculée avec le coefficient de diffusion de l'acide maléique, cette couche de diffusion vaut alors : $L = 2,5 \times 10^{-5}\ m$, alors que l'épaisseur de la couche de réaction est choisie à $10^{-7}\ m$ (en regard des résultats des simulations du § VI.2.2.2). Le programme ainsi conçu permet d'obtenir les profils de concentration des radicaux hydroxyles et du composé organique dans les zones de réaction et de diffusion. D'un point de vue plus macroscopique, on trace également au cours du temps la variation de concentration des radicaux et du composé organique à la surface de l'électrode et la variation en solution de la concentration du composé organique.

Dans ce premier test, l'intérêt est de vérifier si le programme est physico-chimiquement acceptable. Comme nous l'avons vu au § VI.2.2.2, le temps d'étude devait nécessairement être très faible pour observer une variation des profils de concentration des radicaux hydroxyles au cours du temps. En fait, la durée d'étude est choisie égale à 6 h pour une concentration en acide maléique de 0,09 M et une densité de courant plus faible que celles utilisées dans les expériences des Chap. III et IV : $23\ mA\ cm^{-2}$. Cette densité de courant est choisie de manière à mettre en évidence la variation du profil de concentration des radicaux hydroxyles au cours du temps. Le nombre d'intervalles d'espace dans la zone de réaction est 1000, ce qui équivaut à un pas d'espace de $10^{-10}\ m$, qui est environ la taille d'une molécule donc 1000 est le nombre d'intervalles maximal que l'on peut utiliser en conservant un sens physique. Dans la zone de diffusion le profil est linéaire ; dans ce cas le nombre d'intervalles est choisi égal à 100. Les simulations sont réalisées pour des temps importants d'électrolyse,

le nombre d'intervalles de temps doit permettre d'obtenir un pas de temps au maximum de l'ordre de 30 secondes, donc n sera généralement compris entre 500 et 2000 en fonction du temps d'électrolyse. La Figure VI-5 présente le profil de concentration de l'acide maléique au cours de l'électrolyse dans la zone de diffusion.

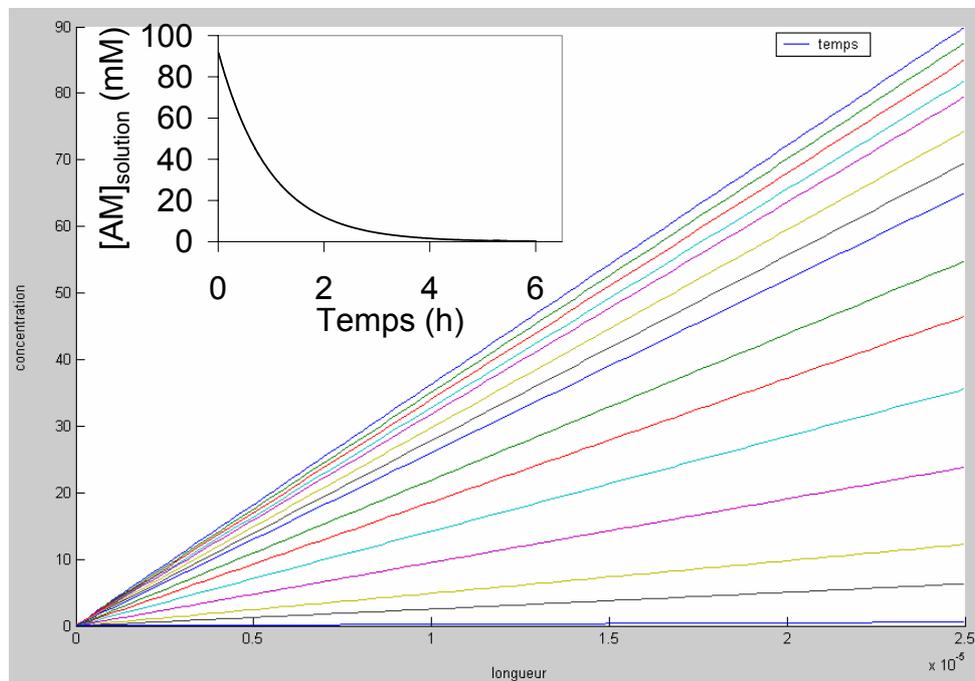


Figure VI-5. Profils de concentration (mM) de l'acide maléique dans la zone de diffusion, lors de l'électrolyse d'une solution d'AM à 0,09 M avec : $n = 800$, $m = 1000$, $mp = 100$, $t = 6$ h, $\delta = 10^{-7}$ m, $L = 2,5 \times 10^{-5}$ m, $i = 23$ mA cm^{-2} . En encart : variation de la concentration calculée de l'AM en solution en fonction du temps.

La concentration d'acide maléique en solution diminue au cours du temps. A cette échelle, les profils de concentration en fonction de la distance à l'électrode sont linéaires, ce qui est en accord avec le fait que le phénomène de diffusion soit le seul responsable de la variation de la concentration dans cette zone. La Figure VI-6 présente un agrandissement de la Figure VI-5, afin de mettre en évidence les profils dans la zone de réaction.

Dans cette zone, le profil n'est pas linéaire, puisque la diffusion et la réaction sont responsables de la disparition de l'AM. La concentration à la surface de l'électrode tend vers 0 au cours de l'électrolyse, la surface de l'électrode s'appauvrit lentement et progressivement en composé organique. Ce comportement est en accord avec le profil de concentration des radicaux hydroxyles dans la couche de réaction (Figure VI-7). Sur l'épaisseur de la couche de réaction, la concentration des radicaux hydroxyles augmente au cours du temps. La constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyles avec l'acide maléique étant supérieure à la constante de vitesse de réaction des radicaux sur eux-mêmes ; la concentration de radicaux augmente lorsque l'environnement s'appauvrit en composé organique.

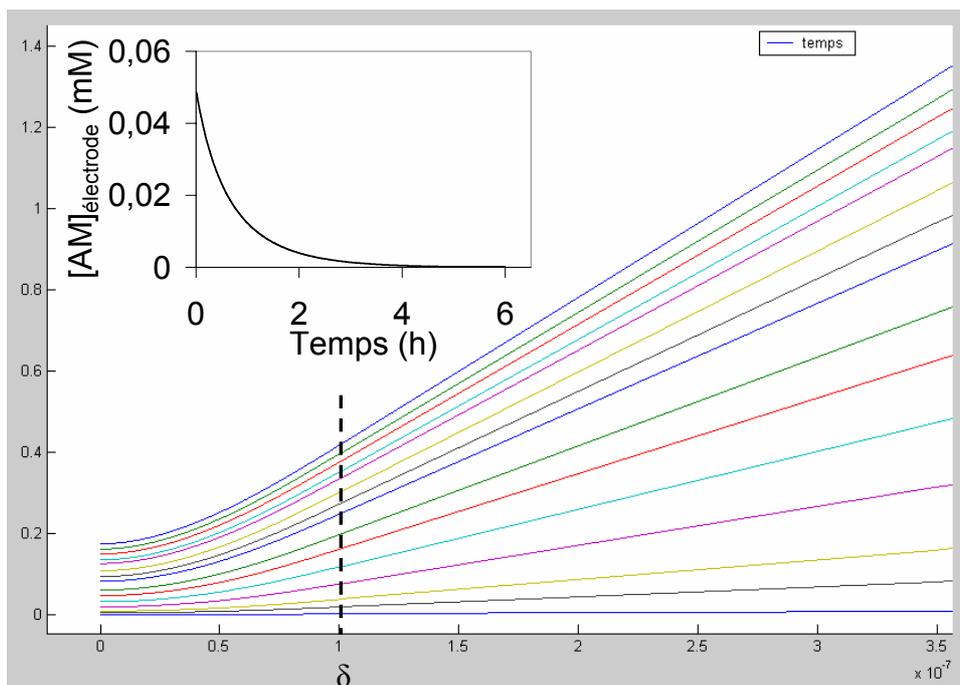


Figure VI-6. Profils de concentration (mM) de l'acide maléique dans la zone de réaction, lors de l'électrolyse d'une solution d'AM à 0,09 M avec : $n = 800$, $m = 1000$, $mp = 100$, $t = 6$ h, $\delta = 10^{-7}$ m, $L = 2,5 \times 10^{-5}$ m, $i = 23$ mA cm⁻². En encart : variation de la concentration calculée de l'AM à l'électrode en fonction du temps.

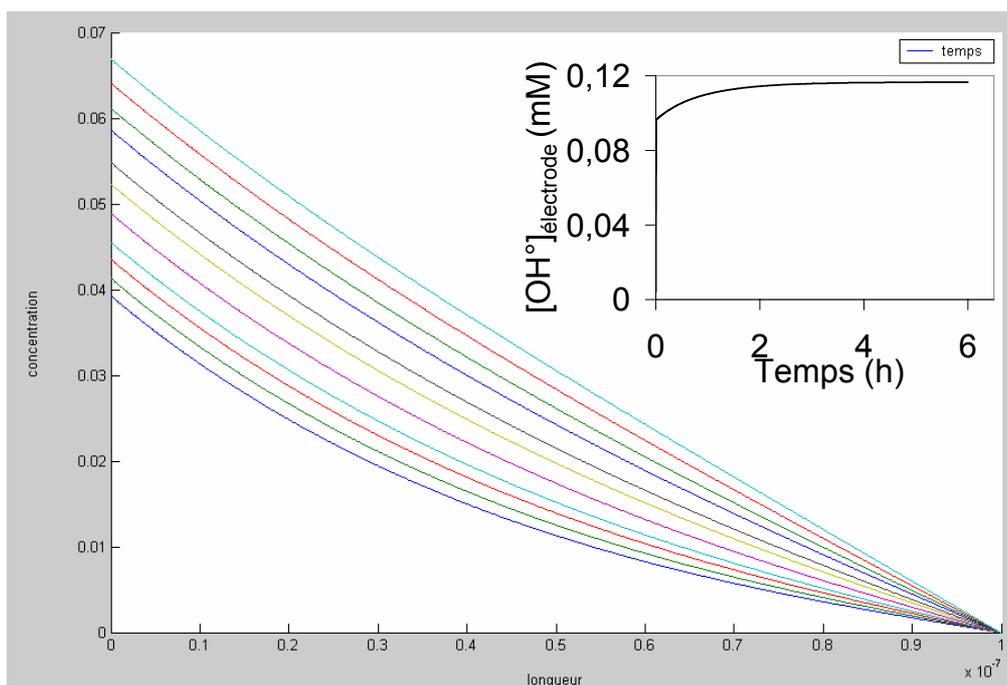


Figure VI-7. Profils de concentration (mM) des radicaux hydroxyles, lors de l'électrolyse d'une solution d'AM à 0,09 M avec : $n = 800$, $m = 1000$, $mp = 100$, $t = 6$ h, $\delta = 10^{-7}$ m, $L = 2,5 \times 10^{-5}$ m, $i = 23$ mA cm⁻².

En encart : variation de la concentration des radicaux à l'électrode en fonction du temps.

La simulation de ce cas d'électrolyse montre que le programme réalisé présente une réalité physique : tant dans le sens de variation de la concentration (augmentation ou diminution), que dans l'amplitude de ces variations. Pour la partie suivante, les conditions opératoires sont choisies de manière à comparer les résultats théoriques et expérimentaux.

VI.3. Modélisation : comparaison théorie / expériences

Les composés organiques étudiés dans ce travail sont le phénol, les acides carboxyliques simples et un tensioactif (dodécylbenzènesulfonate de sodium). Les électrolyses des solutions de phénol et d'acide maléique sont suivies par analyses HPLC ; la variation de concentration au cours de l'électrolyse de ces deux composés, initialement présents en solution, est alors connue expérimentalement. Les résultats de ces expériences, détaillées dans les Chap. III et IV, sont utilisés pour la validation du modèle.

VI.3.1. Cas de l'Acide Maléique

Les données caractéristiques pour l'acide maléique sont :

- $D_{AM} = 4,96 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$: coefficient de diffusion de l'AM
- $k_{AM} = 6,0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$: constante de vitesse de réaction des radicaux avec l'AM

Plusieurs cas d'électrolyses sont présentés, mettant en évidence les régimes contrôlés par le transfert de charge, la diffusion et le régime mixte.

VI.3.1.1. Electrolyse galvanostatique, régime d'activation

Cette première simulation correspond à l'électrolyse d'une solution contenant de l'acide maléique à environ 0,09 M sous une densité de courant de 40 mA cm^{-2} .

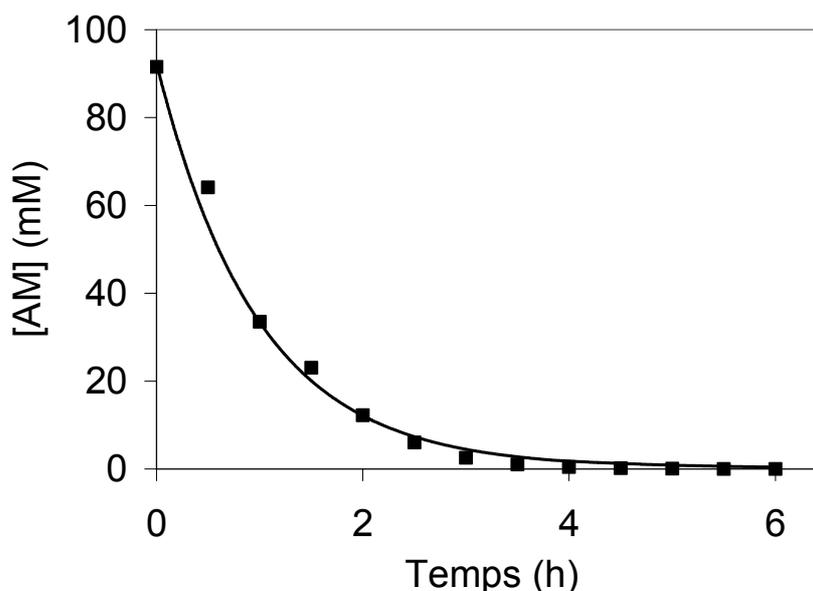


Figure VI-8. Variation expérimentale et théorique de la concentration de AM lors de l'électrolyse d'une solution d'acide maléique à 0,09 M dans HClO_4 1 M ; $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $\Phi = 200 \text{ L h}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $S = 50 \text{ cm}^2$ et $V = 0,5 \text{ L}$.
Conditions de simulation : $n = 800$, $m = 1000$, $mp = 100$, $t = 6 \text{ h}$, $\delta = 10^{-7} \text{ m}$, $L = 2,5 \times 10^{-5} \text{ m}$.

Avec cette concentration d'AM, le temps critique en terme de DCO (Eq. II-37) est égal à 6 h. Le profil de concentration des radicaux hydroxyles dans la zone de réaction est identique pour chaque instant de calcul avec les paramètres choisis. La concentration d'acide maléique à la surface de l'électrode est quasi égale à 0 dès le premier instant de calcul. Les graphes obtenus ne sont pas présentés, en revanche, la Figure VI-8 montre le profil de concentration d'acide maléique en solution lors de la simulation d'électrolyse. Le profil théorique et les points expérimentaux sont en bon accord pour cette expérience. Le modèle semble donc être adapté pour décrire la variation de concentration du composé organique au cours d'une électrolyse réalisée en totalité sous contrôle du transfert de charge.

VI.3.1.2. Électrolyse galvanostatique, régime d'activation puis de diffusion

La simulation est réalisée pour une solution d'acide maléique à 0,05 M et sous une densité de courant de 40 mA cm^{-2} . Dans ces conditions, le temps critique en terme de DCO, définissant la transition entre le régime sous contrôle du transfert de charge et le régime de diffusion, est égal à 3,85 h. La Figure VI-9 montre la variation de concentration théorique obtenue avec le modèle et la variation expérimentale de la concentration d'acide maléique. Au début de l'électrolyse, malgré un petit écart, les points expérimentaux et théoriques sont assez proches. Par contre au-delà de 3,5 h, un écart est visible entre la théorie et l'expérience jusqu'à la fin de l'électrolyse. Ce temps correspond environ au temps critique calculé à partir de la DCO.

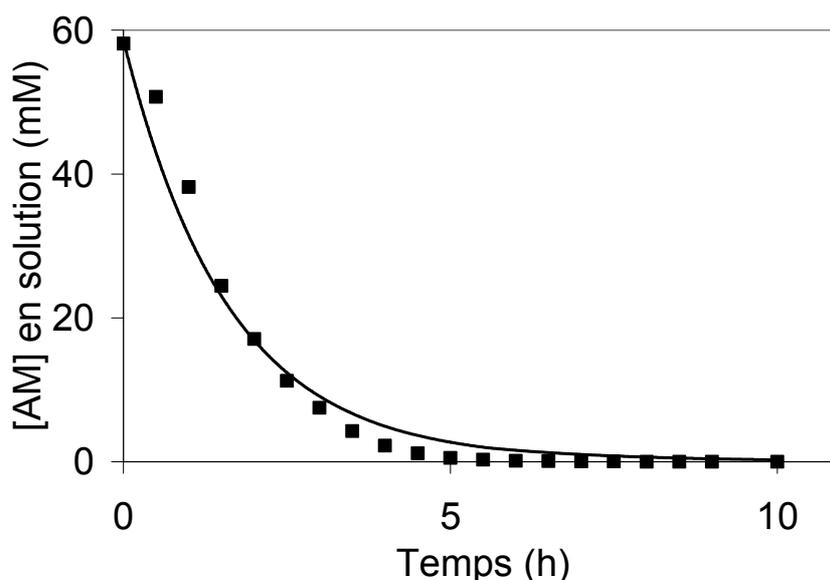


Figure VI-9. Variation expérimentale et théorique de la concentration de AM lors de l'électrolyse d'une solution d'acide maléique à 0,05 M dans HClO_4 0,1 M ; $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $\Phi = 200 \text{ L h}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $S = 63,6 \text{ cm}^2$ et $V = 1 \text{ L}$.
Conditions de simulation : $n = 800$, $m = 1000$, $mp = 100$, $t = 10 \text{ h}$, $\delta = 10^{-7} \text{ m}$, $L = 2,5 \times 10^{-5} \text{ m}$.

VI.3.1.3. Électrolyse galvanostatique, régime de diffusion

La Figure VI-10 présente les valeurs expérimentales obtenues lors de l'électrolyse, sous 120 mA cm^{-2} , d'une solution d'acide maléique à $0,05 \text{ M}$ pour laquelle la densité limite de courant initiale est d'environ 120 mA cm^{-2} . L'électrolyse est alors réalisée entièrement sous contrôle de la diffusion de l'espèce organique jusqu'à l'électrode.

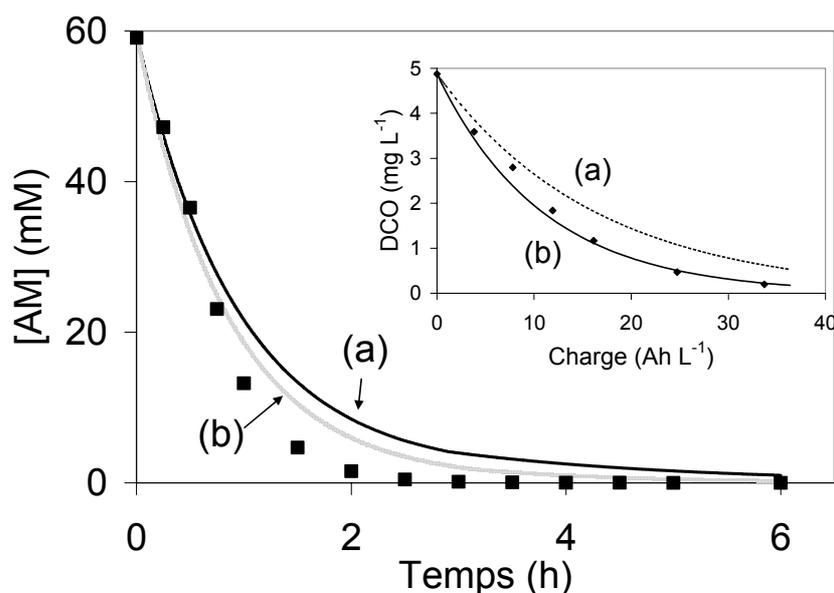


Figure VI-10. Variation expérimentale et théorique de la concentration d'AM lors de l'électrolyse d'une solution d'acide maléique à $0,05 \text{ M}$ dans HClO_4 $0,1 \text{ M}$; $i = 120 \text{ mA cm}^{-2}$, $\Phi = 200 \text{ L h}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $S = 63,6 \text{ cm}^2$, $V = 1 \text{ L}$. Conditions de simulation : $n = 1000$, $m = 1000$, $mp = 100$, $t = 6 \text{ h}$, $\delta = 10^{-7} \text{ m}$. En encart, Variation expérimentale et théorique de la DCO, Courbes théoriques (Eq. II-32) tracées avec 2 valeurs de k_d : (a) : $L = 2,5 \times 10^{-5} \text{ m}$ ($k_d = 2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$) et (b) : $L = 1,65 \times 10^{-5} \text{ m}$ ($k_d = 3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$).

La courbe théorique (a) est tracée en utilisant le coefficient de transfert de matière égal à $2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ comme il a été défini dans le Chap. II. Dans ces conditions de simulation, un écart assez important entre la théorie et l'expérience apparaît dès une heure d'électrolyse. Nous avons vu au Chap. III comment varie le coefficient de transfert de matière lorsque le dégagement gazeux est pris en compte, pour des électrolyses galvanostatiques sous contrôle de la diffusion. Au vu de ce calcul, une valeur de coefficient de transfert de matière global de $3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ est réaliste, compte tenu de la concentration initiale et de la densité de courant imposée. La simulation (courbe b) a été réalisée avec la valeur du coefficient de transfert de matière supérieure ($3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$). Le choix de cette valeur a été guidé par le tracé de la DCO au cours de l'électrolyse (Figure VI-10, encart).

VI.3.2. Cas du phénol

Les données caractéristiques le phénol sont :

- $D_{PH} = 1,00 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [9, 10] : coefficient de diffusion du phénol
- $k_{PH} = 6,6 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11] : constante de vitesse de réaction des radicaux sur le phénol

La Figure VI-11 montre la variation de concentration de phénol au cours du temps lors d'une électrolyse réalisée sous une densité de courant de 47 mA cm^{-2} . Avec une concentration de 20 mM en phénol, l'électrolyse est réalisée sous contrôle du transfert de charge jusqu'à environ 2,5 h puis la diffusion contrôle la vitesse de réaction. Comme présenté dans le § VI.3.1.2 avec une solution d'acide maléique, lors d'un régime mixte, les valeurs des premiers temps de l'électrolyse sont proches de l'expérience. Par contre un petit écart apparaît lors du régime diffusionnel, probablement dû à l'augmentation du coefficient de transfert de matière.

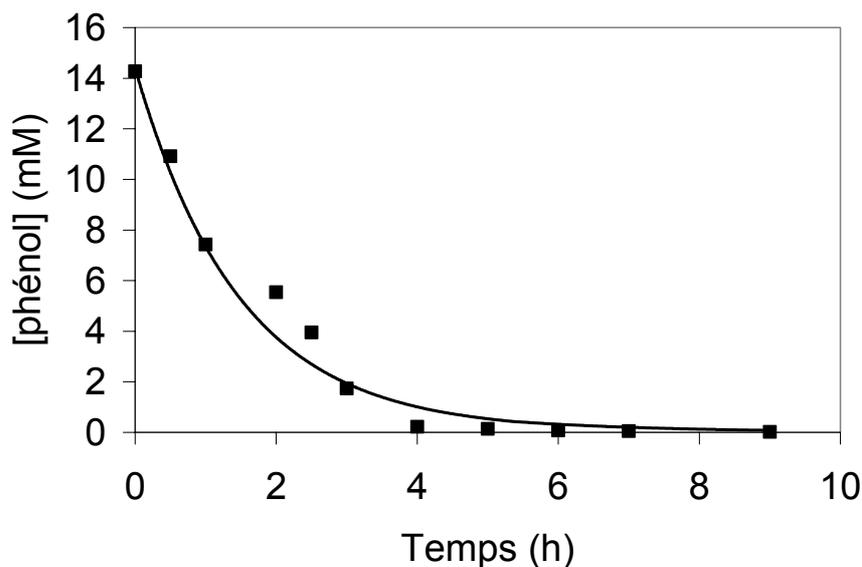


Figure VI-11. Variation expérimentale et théorique de la concentration de phénol lors de l'électrolyse d'une solution contenant 0,02 M de phénol dans Na_2SO_4 0,123 M (pH = 2) ;
 $i = 47 \text{ mA cm}^{-2}$, $\Phi = 200 \text{ L h}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $S = 63,6 \text{ cm}^2$ et $V = 1 \text{ L}$.
 Conditions de simulation : $n = 500$, $m = 1000$, $mp = 100$, $t = 6,5 \text{ h}$, $\delta = 10^{-7} \text{ m}$, $L = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$.

VI.3.3. Conclusions

Le modèle physico-chimique présenté dans ce chapitre tient compte du transport de matière par diffusion-convection et du couplage avec les deux réactions chimiques. Le calcul montre qu'en raison de la très grande valeur de la constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyles, soit sur eux-mêmes soit sur les substrats organiques étudiés, l'épaisseur de la

couche de réaction est de l'ordre de 10^{-7} m. La couche de diffusion est environ 1000 fois plus épaisse. Les calculs confirment que les radicaux hydroxyles ne sont réactifs qu'à la surface de l'anode. Le modèle permet de retrouver les résultats cinétiques fondamentaux d'électrolyses réalisées sous des conditions pour lesquelles le courant imposé est initialement inférieur au courant limite défini en termes de DCO. L'accord théorie / expériences est moins bon lorsque la valeur du coefficient de transfert est modifiée par le co-dégagement d'oxygène.

Des améliorations de ce modèle devraient permettre de traiter les cas d'électrolyses où deux solutés organiques sont initialement présents en solution.

VI.4. Références

1. R.B. Bird, W.E. Syewart et E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*. 2nd ed. 2002, New York: John Wiley & Sons.
2. T.Z. Fahidy, *Principle of Electrochemical Reactor Analysis*. Vol. 18. 1985, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.
3. P. Spiteri, *Méthode des différences finies pour les EDP d'évolution*, dans *Techniques de l'ingénieur*. p. 1-11.
4. A.J. Bard et L.R. Faulkner, *Digital simulations of electrochemical problems*, dans *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2001, John Wiley & Sons.
5. A.J. Elliot, *Rate Constants and G-Values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the range 0-300°C*. 1994, AECL report 11073: Ontario.
6. G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman et A.B. Ross, Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\text{OH}^\circ/\text{O}^\circ$) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988. **17**(2): p. 513-531.
7. V.G. Gurjar et I.M. Sharma, Measurement of the diffusivity of maleic acid by the rotating disc electrode technique, *J. Appl. Electrochem.*, 1989. **19**: p. 113-115.
8. D.E. Cabelli et B.H.J. Bielski, A Pulse Radiolysis study of Some Dicarboxylic Acids of the Citric Acid Cycle. The Kinetics and Spectral Properties of the Free Radicals Formed by Reaction with the OH Radical, *Z. Naturforsch.*, 1985. **40b**: p. 1731-1737.
9. Q. Fulian et R.G. Compton, Laser-activated voltammetry: measurement of the diffusion coefficients of electropassivating species. Application to pyrrole and phenol in aqueous solution, *Anal. Chem.*, 2000. **72**(8): p. 1830-1834.
10. A. Plugatyr, I. Nahtigal et I.M. Svishchev, Spatial hydration structures and dynamics of phenol in sub- and supercritical water, *J. Chem. Phys.*, 2006. **124**(O24507): p. 1-9.
11. R.J. Field, N.V. Raghavan et J.G. Brummer, A Pulse Radiolysis Investigation of the Reactions of BrO_2° with $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Mn (II), Phenoxide Ion and Phenol, *J. Phys. Chem.*, 1982. **86**: p. 2443-2449.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, l'anode de diamant dopé au bore utilisée dans des conditions galvanostatiques a démontré une grande capacité à minéraliser les composés organiques. Ce travail, portant sur diverses molécules modèles, a mis en évidence deux voies d'oxydation possibles avec cette anode : d'une part, le transfert direct d'électrons et d'autre part, l'oxydation indirecte via des oxydants puissants électrogénérés.

La comparaison des performances de la minéralisation du phénol en solution aqueuse a montré que le DDB est largement plus efficace que le dioxyde de plomb disponible commercialement. En effet, la nature et la quantité d'intermédiaires sont très différentes dans ces deux cas ; le DDB permet un transfert d'atomes d'oxygène plus efficace pour le phénol, ce qui se concrétise par une faible quantité d'intermédiaires détectée au cours de l'électrolyse. De plus, des oligomères non identifiés structuralement mais de couleur orange vif apparaissent uniquement lors des électrolyses utilisant l'anode de PbO_2 . Cette différence d'activité électrocatalytique entre les deux matériaux a pour conséquence une différence importante de consommation énergétique. En effet, pour atteindre la détoxification de la solution, définie par une concentration en intermédiaires aromatiques inférieure à 1% de la concentration initiale de phénol, la consommation énergétique est quatre fois supérieure avec l'électrode de PbO_2 . Les performances de l'anode de diamant, nettement supérieures à celles du PbO_2 , justifient donc un développement de ce matériau à l'échelle industrielle, pour concurrencer le dioxyde de plomb actuellement commercialisé.

Les acides carboxyliques simples tels que les acides maléique, oxalique et formique ont suscité une attention particulière du point de vue de leur cinétique de dégradation. L'acide maléique est extrêmement important car c'est le premier composé aliphatique produit lors de l'ouverture d'un cycle aromatique. Tout d'abord, l'oxydation de l'acide maléique a été étudiée en milieu acide perchlorique ; l'étude a mis en évidence des vitesses de disparition de la DCO supérieures à celles prévues par un processus électrochimique de nature faradique. Ces résultats sont interprétés en admettant l'intervention de l'électrolyte support dans le processus d'oxydation. En effet, l'ion perchlorate serait activé chimiquement par un radical hydroxyle, puis le radical résultant, particulièrement riche en atomes d'oxygène, réagirait sur

la double liaison de l'acide maléique. Ce phénomène disparaît lorsque l'acide maléique est en présence d'acide formique.

Les expériences de cinétique compétitive ont été réalisées avec l'acide maléique et l'acide oxalique ou l'acide formique initialement en solution à la même concentration. Compte tenu de la capacité de production des radicaux hydroxyles du DDB, des constantes de vitesse entre les acides et ces radicaux, ainsi que de la variation des concentrations de ces acides au cours de l'électrolyse, nous avons admis que l'acide oxalique pouvait s'oxyder directement à l'électrode alors que les acides maléique et formique réagissaient avec les radicaux hydroxyles.

En vue de proposer une méthode de traitement des effluents issus de l'industrie métallurgique composés d'émulsions, l'oxydation d'un tensioactif très répandu dans les effluents a été étudiée. Les agents de surface ont un comportement en solution (monomères ou micelles) qui diffère en fonction de la température et de la concentration. Le dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS) a été minéralisé en totalité avec une électrode de DDB, dans une large gamme de conditions opératoires. Quel que soit l'électrolyte utilisé (H_2SO_4 , Na_2SO_4), celui-ci a une influence sur la valeur de la concentration micellaire critique du tensioactif, même à température ambiante. L'étude de l'électrolyse d'une solution à pH fortement basique (pH = 12), et en système ouvert à l'atmosphère, montre que l'abattement de la DCO est moins performant qu'en milieu acide ; en effet, dans ces conditions, les carbonates dissous s'accumulent et leur oxydation devient alors une réaction compétitive. Lors des électrolyses à pH acide ou neutre, un suivi par HPLC a mis en évidence que la chaîne aliphatique était dégradée avant le noyau aromatique de la molécule.

La minéralisation du DBS étant possible avec l'électrode de DDB, des électrolyses préparatives visant à traiter des solutions synthétiques constituées d'un composé huileux mis en émulsion dans l'eau avec le DBS ont été alors réalisées dans une cellule sans recirculation. La diminution du COT indique que la phase organique des émulsions, constituée soit d'alcool lauryle, soit d'acide laurique ou bien encore d'acide oléique, a été dégradée avec une électrode de DDB sous conditions galvanostatiques. Bien que les mesures du COT ne soient pas fiables, à cause de l'hétérogénéité de ce type de solutions, les examens visuels confirment que la phase organique a bien été dégradée en partie, puisque la turbidité diminue ; toutefois, aucune séparation de phases n'a été observée. Néanmoins, les électrolyses galvanostatiques, réalisées dans une cellule avec recirculation, ont mis en évidence des problèmes d'adsorption de l'acide oléique à la surface de l'électrode de diamant.

Toutes les conclusions présentées valident l'hypothèse de la production des radicaux hydroxyles, mais en aucun cas ceux-ci ont été quantifiés ni même mis en évidence. A défaut de les observer expérimentalement, un modèle physico-chimique permettant de prévoir les concentrations du composé organique et des radicaux hydroxyles, au cours du temps et dans l'espace, a été réalisé. La résolution numérique des équations du modèle couplant diffusion-convection et réaction a mis en évidence que la zone de réaction des radicaux hydroxyles avec eux mêmes, ou avec tout autre composé, est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} m, ce qui équivaut à seulement quelques monocouches de molécules. La zone de diffusion des espèces organiques représente une épaisseur 1000 à 10000 fois supérieure à celle de la zone de réaction. On peut alors estimer que l'oxydation électrochimique des composés organiques, par transfert direct d'électrons ou par transfert d'oxygène via les radicaux hydroxyles, se déroule quasiment à la surface de l'électrode.

Les deux premières parties expérimentales de ce travail ont concerné des molécules modèles, ayant au préalable fait l'objet d'études avec l'électrode de DDB. Le point concernant la présence d'un radical perchlorate pourrait être approfondi en associant une méthode de détection de ce type de radicaux lors des électrolyses, ou en étudiant la vitesse de réaction des radicaux avec les ions perchlorates par radiolyse pulsée par exemple. La recherche des intermédiaires de l'oxydation de l'acide maléique serait aussi nécessaire en vue d'améliorer le modèle proposé. En effet, en connaissant l'ensemble des intermédiaires ainsi que leur vitesse de réaction avec les radicaux hydroxyles, une modélisation complète de la variation de la concentration de l'acide maléique et de tous ses intermédiaires, au cours du temps et de l'espace, pourrait alors être réalisée.

Concernant la cellule électrochimique, les résultats donnés par le modèle coïncident avec les résultats des expériences réalisées en régime d'activation du point de vue de la DCO, par contre, en régime de diffusion on note un décalage plus ou moins sensible. Ceci est dû à la variation du coefficient de transfert de matière, provoquée par le dégagement de dioxygène qui augmente au cours du temps. Une étude plus poussée de la variation de ce coefficient de transfert de matière en fonction de la densité de courant appliquée devrait permettre d'améliorer le modèle dans la zone de diffusion.

En milieu basique, la réaction d'oxydation des carbonates semble prendre une part importante du courant, il serait intéressant d'étudier les produits de cette oxydation, ceux-ci pouvant aussi être des oxydants inorganiques puissants. En étudiant ce mécanisme de génération et la

réactivité de ces produits avec des composés organiques, ils pourraient être appliqués à la dépollution en milieu basique, avec l'électrode de diamant.

Actuellement, la technologie de fabrication de l'électrode de diamant, et le substrat silicium sur lequel le film de diamant est déposé, est un frein au développement industriel d'un tel procédé. Il serait intéressant de développer le film de diamant sur des substrats métalliques plus résistants mécaniquement que le silicium, permettant aussi de produire des électrodes de surface plus importante, car aujourd'hui la taille maximale des substrats de silicium n'excède pas 30 cm de diamètre. Un procédé de dépollution de déchets industriels spéciaux est possible avec la technologie actuelle de fabrication de l'électrode de DDB, mais uniquement pour de faibles volumes, comme par exemple pour le traitement d'eaux de piscines, d'effluents médicaux chargés de composés organiques bioréfractaires...

ANNEXES

ANNEXE 1 : LISTE DES PRODUITS

1. Les acides carboxyliques simples

Une étude portant sur l'électrolyse de solutions d'acides carboxyliques simples a été menée. L'analyse par Chromatographie Liquide (HPLC) des intermédiaires réactionnels a semblé utile pour la compréhension du mécanisme réactionnel. Dans ce but, les solutions de composés identifiés comme susceptibles d'être des intermédiaires ont été préparées. L'électrolyte support utilisé dans ce cas est l'acide perchlorique 0,5 ou 1 mol L⁻¹.

Produit	Formule semi développée	M (g mol ⁻¹)	Fournisseur	Pureté
Acide Perchlorique	HClO ₄	100,46	Prolabo	70%
Acide Phosphorique	H ₃ PO ₄	98	Aldrich	85%
Acide Maléique	HOOC-CH=CH-COOH	116,07	Aldrich	99%
Acide Fumarique	HOOC-CH=CH-COOH	116,07	Merck	99%
Acide Tartrique	HOOC-CHOH-CHOH-COOH, H ₂ O	168,10	Fluka	pur
Acide Succinique	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	118,1	Sigma	pur
Acide Malique	HOOC-CH ₂ -CHOH-COOH (L)	134,09	Janssen Chimica	99%
Acide Malonique	HOOC-CH ₂ -COOH	104,06	Prolabo	99%
Acide Acrylique	CH ₂ =CH-COOH	72,06	Aldrich	98%
Acide Lactique	CH ₃ -CHOH-COOH (DL)	96,01	Sigma	98%
Acide Oxalique	HOOC-COOH, 2H ₂ O	126,07	Prolabo	99%
Acide Formique	H-COOH	46,03	Prolabo	99%

Tableau 1 : Produits utilisés dans le cadre de l'étude sur les acides carboxyliques (Chap. IV).

L'acide tartrique est fourni sous forme d'acide méso-tartrique. Ce composé, de formule C₄H₆O₆, possède deux carbones asymétriques, il peut donc se trouver sous la forme de deux stéréoisomères : (2R, 3R) identique à (2S, 3S) et (2R, 3S). La forme prédominante dans le flacon est donc le (2R, 3S), car il possède un plan de symétrie. L'acide malique (L) et l'acide lactique (DL) possèdent tous deux un carbone asymétrique et présentent donc deux configurations absolues (R et S). L'acide malique est présent majoritairement sous la configuration R et l'acide lactique est probablement un mélange racémique de R et de S.

L'acide acrylique est disponible sous forme liquide, il est pur à 98% et stabilisé avec 0,02% d'hydroquinone monométhyléther.

2. Le phénol et les composés aromatiques

Au cours de l'étude de la dégradation électrochimique du phénol sur différents matériaux d'électrodes, les solutions de phénol ont été préparées avec de l'acide sulfurique 0,1 mol L⁻¹ et la concentration de phénol a été de 20 mmol L⁻¹. Des analyses ont aussi été réalisées par HPLC afin de quantifier les intermédiaires réactionnels obtenus lors de l'électrolyse. De nombreux travaux concernant la dégradation du phénol ont été réalisés en utilisant des anodes de SnO₂ [1-4], PbO₂ [3, 5] ou DDB [6, 7]. Les auteurs ont généralement identifié les composés organiques suivants comme intermédiaires réactionnels principaux : hydroquinone, p-benzoquinone et catéchol pour les aromatiques ainsi que les acides maléique, oxalique et formique (voir § 1). La fixation d'un radical hydroxyle sur le phénol n'est pas sélective et conduit aux trois quinones. La suite du processus, c'est-à-dire la perte des H⁺, produit la benzoquinone dans les trois mêmes configurations. L'ortho et la métha-benzoquinone ne sont pas des composés stables, ils n'ont pas été étudiés par les auteurs précédemment cités.

Produit	Formule semi développée	M (g mol ⁻¹)	Fournisseur	Pureté
Acide Sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07	Prolabo	95%
Phénol	C ₆ H ₅ - OH	94,11	Prolabo	99%
Hydroquinone	HO - C ₆ H ₄ - OH (para)	110,11	Prolabo	99,9%
Catéchol	HO - C ₆ H ₄ - OH (ortho)	110,11	Aldrich	99%
p-Benzoquinone	O = C ₆ H ₄ = O (para)	108,1	Aldrich	98%

Tableau 2 : Produits utilisés dans le cadre de l'étude sur le phénol (Chap. III).

3. Les solutions de tensioactif et les émulsions

En fonction des études réalisées, les solutions sont préparées avec de l'acide sulfurique (voir § 2), du sulfate de sodium ou un mélange des deux. Le pH est ajusté lors des études en voltamétrie cyclique avec de l'hydroxyde de sodium.

Concernant le sodium dodecylbenzènesulfonate (DBS) la pureté est donnée à 80%, les 20% restants sont des alkylbenzènesulfonates de sodium dont la chaîne linéaire est plus ou moins longue. De plus, chaque alkylbenzènesulfonate est susceptible d'être présent sous forme de plusieurs isomères de position du groupement benzènesulfonate.

Produit	Formule semi développée	M (g mol ⁻¹)	Fournisseur	Pureté
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	142,04	Prolabo	99,5%
DBS	C ₁₂ H ₂₅ - C ₆ H ₄ - SO ₃ ⁻ , Na ⁺	348,48	Fluka	80%
Acide Laurique	C ₁₁ H ₂₃ - COOH	200,32	Prolabo	99%
Acide Oléique	C ₉ H ₁₈ = C ₈ H ₁₅ - COOH	282,47	Prolabo	97%
Alcool Lauryle	C ₁₁ H ₂₃ - CH ₂ OH	186,34	Prolabo	99%
Soude	Na-OH	40	Aldrich	97%

Tableau 3 : Produits utilisés dans le cadre de l'étude sur le tensioactif et les émulsions (Chap. V).

4. Références

1. C. Comninellis et C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 1993. **23**: p. 108-112.
2. C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochim. Acta*, 1994. **39**(11/12): p. 1857-1862.
3. S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer et W. Suter, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications, *J. Appl. Electrochem.*, 1991. **21**: p. 99-104.
4. X.-Y. Li, Y.-J. Cui, Y.J. Feng, Z.-M. Xie, et J.-D. Gu, Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Wat. Res.*, 2005. **39**: p. 1972-1981.
5. N. Belhadj Tahar et A. Savall, Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO₂ Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**(10): p. 3427-3434.
6. J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, et C. Comninellis, Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta*, 2001. **46**: p. 3573-3578.
7. P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, et C. Sáez, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes, *Wat. Res.*, 2005. **39**: p. 2687-2703.

ANNEXE 2 : INTERMÉDIAIRES D'OXYDATION DE L'ACIDE MALEIQUE

Les analyses par HPLC des échantillons prélevés au cours de l'électrolyse galvanostatique d'une solution d'acide maléique sous 40 mA cm^{-2} montrent un grand nombre de pics en plus des composés déjà identifiés (Tableau 1). On rappelle les temps de rétention des composés identifiés : 9,3 min pour l'acide oxalique, 12,3 min pour l'acide maléique et 19,4 min pour l'acide formique. L'identification de certains des pics du Tableau 1 avec des composés organiques pourrait aider à la compréhension du mécanisme réactionnel. Pour compléter l'étude et mettre en évidence les pics issus de la réduction de l'acide maléique ou d'autres espèces, un séparateur a été ajouté entre les compartiments anodiques et cathodiques.

Temps de rétention des pics inconnus (min)											
9,8	10,7	11,1	11,7	13,7	14,8	15,3	17,9	21,0	23,8	25,8	26,6

Tableau 1 : Liste des temps de rétention des pics non identifiés lors de l'électrolyse galvanostatique, avec et sans séparateur, d'une solution d'acide maléique (0,05 M dans HClO_4 0,5 M). $V = 1 \text{ L}$, $S = 63,6 \text{ cm}^2$, $T = 20^\circ\text{C}$, $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, avec une anode de DDB et une cathode de Zr. Colonne Supelcogel C-610H. Éluant composé de H_3PO_4 à 0,018 M circulant au débit de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ à la température de 20°C .

1. Proposition de quelques intermédiaires

Une liste d'intermédiaires a été établie, elle comprend des composés linéaires formés de 1 à 4 atomes de carbone, et comportant des fonctions alcool, aldéhyde et acide carboxylique, issues de l'oxydation de l'acide maléique. Les intermédiaires considérés sont répertoriés dans le Tableau 2. L'acide fumarique n'est pas un intermédiaire, c'est la configuration trans de la molécule d'acide maléique. Le chromatogramme de la solution formée d'acide maléique commercial montre un pic vers 23,8 min, caractéristique de l'acide fumarique.

Des solutions ont été préparées avec des concentrations différentes de composés organiques (Tableau 2), permettant ainsi de déterminer les temps de rétention et de réaliser un étalonnage. Le chromatogramme de l'acide perchlorique ne montre pas de pic avec un temps de rétention pouvant interférer avec les pics non identifiés, il apparaît seulement un artefact négatif avant 9 minutes, n'ayant aucune incidence sur la lecture des aires de pic. Seuls les acides hydroxymaléique, 3-hydroxy-2-propénoïque et glyoxylique du Tableau 2 n'ont pas été testés.

nom du composé	formule chimique semi développée	nom du composé	formule chimique semi développée
Acide tartrique (C ₄ H ₆ O ₆)	HOOC-CHOH-CHOH-COOH	Glyoxal (C ₂ H ₂ O ₂)	O=CH-CH=O
Acide hydroxymaléique (C ₄ H ₄ O ₅)	HOOC-COH=CH-COOH	Acide glyoxylique (C ₂ H ₂ O ₃)	HOOC-CHO
Acide succinique (C ₄ H ₆ O ₄)	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Acide oxalique (C ₂ H ₂ O ₄)	HOOC-COOH
Acide malique (C ₄ H ₆ O ₅)	HOOC-CH ₂ -CHOH-COOH	Acide éthanoïque (C ₂ H ₄ O ₂)	CH ₃ -COOH
Acide malonique (C ₃ H ₄ O ₄)	HOOC-CH ₂ -COOH	Ethanol (C ₂ H ₆ O)	CH ₃ -CH ₂ OH
Acide acrylique (C ₃ H ₄ O ₂)	CH ₂ =CH-COOH	Méthanol (CH ₄ O)	H ₃ COH
Acide lactique (C ₃ H ₆ O ₃)	CH ₃ -CHOH-COOH	Acide formique (CH ₂ O ₂)	HCOOH
Acide 3-hydroxy-2-propénoïque (C ₃ H ₄ O ₃)	HOOC-CH=CHOH		

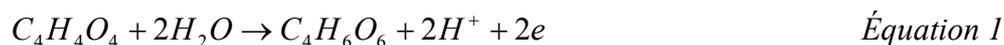
Tableau 2 : Intermédiaires pouvant apparaître lors de l'oxydation de l'acide maléique.

2. Les composés possédant quatre atomes de carbone

Dans cette partie, les intermédiaires possédant quatre atomes de carbone sont étudiés : les acides tartrique, succinique et malique, ceux-ci pouvant apparaître lors de réactions d'oxydation ou de réduction.

L'Acide Tartrique

L'oxydation de l'acide maléique en acide tartrique est possible (Eq. 1).



L'acide tartrique est fourni sous forme d'acide méso-tartrique, ce composé de formule C₄H₆O₆ peut se trouver sous la forme de deux stéréoisomères et la forme prédominante admet un plan de symétrie. Le pic attribué à l'acide méso-tartrique se situe à 12,6 min. Par contre, le pic d'acide maléique est détecté à 12,3 min dans les différentes expériences d'électrolyse, ceci signifie que si l'acide tartrique est produit au cours de l'électrolyse, son pic produira une interférence avec l'acide maléique.

L'Acide Succinique

L'acide succinique est obtenu par réduction de l'acide maléique sur la cathode (Eq. 2).



Le pic correspondant à l'acide succinique se trouve à 17,9 min. L'acide succinique étant composé de quatre atomes de carbone, il devrait donc apparaître préférentiellement en début d'électrolyse. La Figure 1 présente la variation de la surface du pic au cours des électrolyses avec et sans séparateur. Un composé au temps de rétention de 17,9 min est bien détecté dès le début de l'électrolyse sans séparateur. En supposant que ce soit de l'acide succinique, la concentration maximale atteinte en solution est égale à 7 mM. Cette concentration est non négligeable, elle représente près de 10% de la concentration d'AM initiale (90 mM). Il est possible qu'un autre composé ayant le même temps de rétention que l'acide succinique se forme lors de l'électrolyse avec séparateur (Figure 1, courbe b), on verra au § 3 qu'il peut s'agir de l'acide lactique.

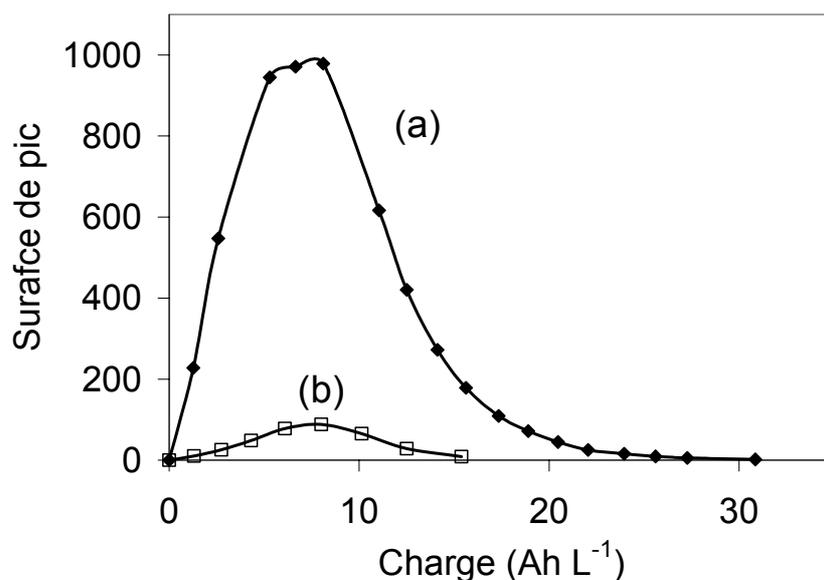


Figure 1. Variation de la surface du pic à 17,9 min lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L d'une solution d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. (a) sans séparateur, (b) avec séparateur. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr.

L'Acide Malique

L'obtention d'acide malique à partir d'acide maléique est donnée par l'équation globale :



La solution est préparée avec le composé L(-) acide malique. Le pic au temps de rétention de 14,4 min correspond à la configuration prédominante (L ou R) de l'acide malique. Il n'y a pas

de pic inconnu donnant lieu à ce temps de rétention, l'acide malique n'est donc pas un intermédiaire de dégradation de l'acide maléique.

3. Les composés possédant trois atomes de carbone

Parmi les intermédiaires susceptibles d'apparaître, les acides malonique, acrylique et lactique possèdent trois atomes de carbone, leur temps de rétention est identifié en HPLC.

L'Acide Malonique

L'acide malonique est un composé à trois atomes de carbone, son obtention à partir de l'acide maléique doit nécessiter plusieurs étapes, Le processus réactionnel pourrait se détailler comme suit :

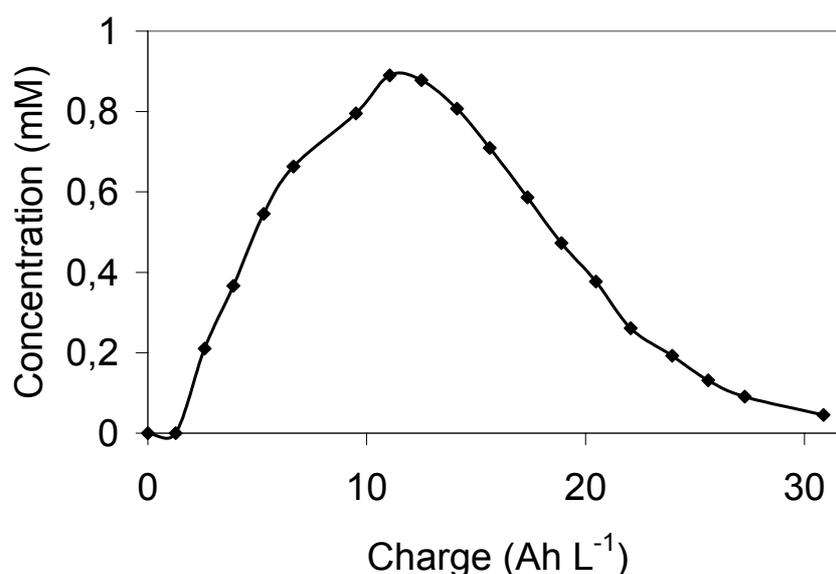
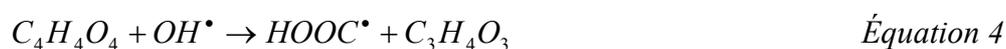


Figure 2. Variation de la concentration d'acide malonique lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L d'une solution d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique.
 $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr.

L'acide malonique n'est probablement pas obtenu lors de l'attaque de l'acide maléique par un radical perchlorate. Le pic représentant l'acide malonique a un temps de rétention de 14,9 min. Ce pic n'apparaît qu'après une heure d'électrolyse, ce qui semble correspondre au fait que plusieurs étapes soient nécessaires à sa formation. La Figure 2 présente la variation de concentration de l'acide malonique au cours du temps de l'électrolyse. La concentration

maximale de ce composé dans la solution n'excède pas 1 mM alors que la concentration initiale d'AM est de 90 mM, mais l'acide malonique est formé de trois atomes de carbone et sa contribution dans le COT de la solution est non négligeable. On peut alors penser qu'une faible partie de l'AM donne naissance à l'acide malonique.

L'Acide Acrylique

Ce composé ne peut être obtenu que par réduction de l'acide maléique :



Le pic se trouve à 26,6 min, mais il est assez étalé même pour de faibles concentrations. Il a tendance à interférer avec le pic à 25,8 min (non identifié). L'aire de ce pic est quasiment nulle lorsque la manipulation est réalisée avec un séparateur (Figure 3). Cette observation confirme que le pic correspond à un composé issu d'une réaction de réduction. Le maximum du pic pour une électrolyse sans séparateur correspond à une concentration maximale de 0,9 mM ce qui représente au maximum 1% de la concentration initiale de l'AM. Ce mécanisme est donc peu important.

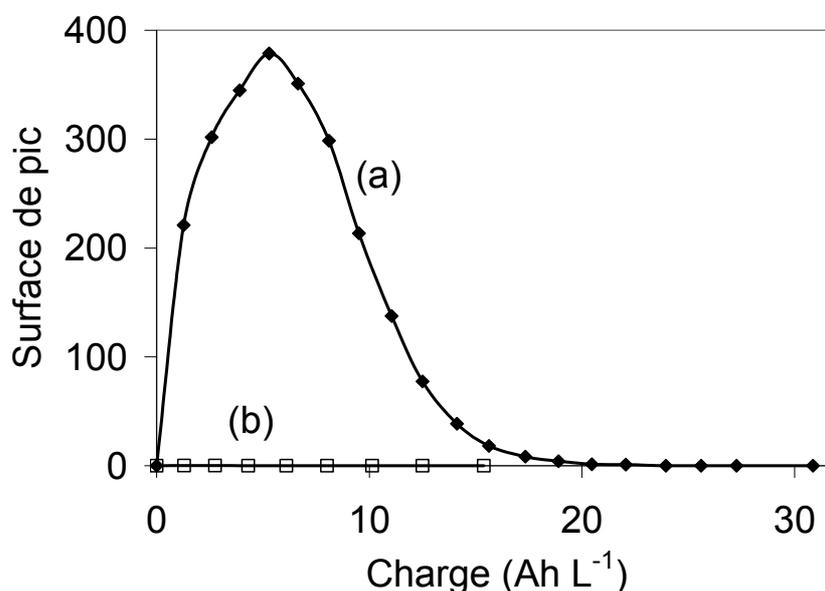
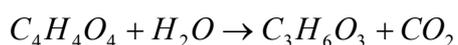


Figure 3. Variation de la surface du pic à 26,6 min (acide acrylique) lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L d'une solution d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. (a) sans séparateur, (b) avec séparateur. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr.

L'Acide Lactique

L'oxydation de l'acide maléique peut conduire à l'acide lactique en faisant intervenir une molécule d'eau, le mécanisme de réaction n'implique pas l'attaque par le radical perchlorate :



Équation 7

La solution injectée en HPLC est préparée avec le composé DL - acide lactique ; un seul pic est observé à 18 min. Le temps de rétention est donc le même que celui déterminé pour l'acide succinique. Cette observation explique alors pourquoi l'aire de pic à la Figure 1 n'est pas nulle lorsque l'électrolyse est réalisée avec séparateur, le maximum de ce pic lors de l'électrolyse représente alors une concentration maximale de 0,6 mM. Cette quantité est donc très faible, l'acide lactique n'est pas un intermédiaire principal de la dégradation de l'AM.

4. Les composés possédant un ou deux atomes de carbone

Des molécules comme le glyoxal, l'éthanol et le méthanol ont été testées dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats des chromatogrammes n'ont pas permis de mettre en évidence les pics de ces composés. La colonne n'est peut-être pas adaptée pour la séparation de ces composés. On ne peut pas affirmer que ces composés n'apparaissent pas lors de l'électrolyse de l'acide maléique, par contre aucun de ces trois composés ne peut correspondre à l'un des temps de rétention des pics inconnus proposés dans le Tableau 1. L'acide acétique par contre, correspond au pic à 21 minutes, et ce composé apparaît dès les premiers instants de l'électrolyse, avec une concentration maximale relevée de 1,7 mM.

5. Proposition d'un mécanisme d'oxydation

Parmi les composés testés certains ont des temps de rétention identiques aux pics observés pour les échantillons de solution prélevés au cours de l'électrolyse d'une solution d'acide maléique. Les composés identifiés par leur temps de rétention sont les acides malonique, succinique (en réduction), lactique, acétique et acrylique. L'acide tartrique ne peut pas être quantifié car il a le même temps de rétention que l'acide maléique. La Figure 3 a montré que l'acide acrylique n'était observable que dans l'expérience sans séparateur, de ce fait il est le produit exclusif de la réduction de l'acide maléique. La présence d'acide succinique et d'acide acrylique indique que la réduction de l'acide maléique en absence de séparateur est possible. La présence d'acide malonique et d'acide lactique résulte probablement d'une voie d'oxydation sans les radicaux perchlorates ; mais ces acides se forment en très faible quantité. Malheureusement il n'a pas été possible de tester les composés pouvant valider l'attaque par le radical perchlorate. La différence entre le COT calculé et mesuré ne peut pas être seulement expliqué par les quelques composés identifiés et beaucoup de pics restent encore non attribués. En raisonnant sur le principe de fonctionnement de la colonne, il est possible de

donner des idées pour classer ces pics. Le Tableau 3 résume tous les temps de rétention des pics relevés, pour les composés identifiés, le pK_a est indiqué et dans le cas d'un diacide, seul le premier pK_a est indiqué.

Temps de rétention (min)	Composé organique		pK _a
9,3	Acide oxalique	HOOC-COOH	1,19
9,8			
10,7			
11,1			
11,7			
12,3	Acide maléique	HOOC-CH=CH-COOH cis	3,40
12,6	Acide tartrique	HOOC-CHOH-CHOH-COOH méso	3,02
13,7			
14,4	Acide malique	HOOC-CH ₂ -CHOH-COOH	3,40
14,8	Acide malonique	HOOC-CH ₂ -COOH	2,85
15,3			
17,9	Acide succinique	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,19
18,0	Acide lactique	CH ₃ -CHOH-COOH	3,86
19,4	Acide formique	HCOOH	3,75
21,0	Acide acétique	CH ₃ -COOH	4,76
23,8	Acide fumarique	HOOC-CH=CH-COOH trans	3,03
25,8			
26,6	Acide acrylique	CH ₂ =CO-COOH	4,26

Tableau 3 : pK_a et temps de rétention des composés organiques identifiés.

6. Réflexion sur les pics non identifiés

La colonne de HPLC utilisée fonctionne sur le principe d'exclusion ionique, le critère de séparation est le pK_a des composés organiques puis l'hydrophobicité. Plus le pK_a est faible

plus le temps de rétention est petit. Ensuite des différences peuvent apparaître, liées à l'hydrophobicité que l'on peut corrélérer à l'encombrement stérique. A pK_a identique, une molécule étant fortement encombrée aura un temps de rétention plus petit, en effet l'acide maléique (sp^2) est plus encombré que l'acide malique (sp^3) et le temps de rétention de l'acide maléique est plus faible. L'acide tartrique testé pour déterminer le temps de rétention est le méso-acide tartrique. Celui-ci possède un plan de symétrie situé entre les deux atomes de carbone centraux. L'autre forme de cet acide sera moins encombrée stériquement ; pour un même pK_a , on peut imaginer alors que cette molécule ait un temps de rétention supérieur à 12,6 min. On pourrait envisager un temps de rétention de 13,7 ou de 15,3 min. Rappelons les composés qui n'ont pas été étudiés :

- Acide glyoxylique : $HOOC-CHO$ avec $pK_{ath} = 2,61$
- Acide 3-hydroxy-2-propénoïque : $HOOC-CH=CHOH$ avec $pK_{ath} = 2,98$
- Acide hydroxymaléique : $HOOC-CH=COH-COOH$ avec $pK_{ath} = 1,25$

La molécule d'acide hydroxymaléique sera plus encombrée qu'une molécule d'acide maléique de par le groupement hydroxyle à la place d'un atome d'hydrogène. De plus, cette molécule possède un pK_a très faible, le temps de rétention devrait se trouver entre 9,8 et 11,7 min. La molécule possédant trois atomes de carbone peut être comparée, de par sa structure et son pK_a , à la molécule d'acide malonique. La structure de l'acide 3-hydroxy-2-propénoïque est plane puisque les trois atomes de carbone sont hybridés sp^2 . On peut penser que cette structure présente un encombrement stérique légèrement supérieur et envisager un temps de rétention avant 14,8 min. Enfin, l'acide glyoxylique avec un pK_a faible et un encombrement légèrement inférieur à l'AO peut être envisagé entre 9,8 et 11,7 min. Ces remarques laissent penser que le pic à 9,8 min pourrait être l'acide hydroxymaléique, celui à 10,7 ou 11,1 min représenterait l'acide glyoxylique. Ensuite l'acide 3-hydroxy-2-propénoïque pourrait avoir un temps de rétention de 11,7 ou 13,7 min et enfin, l'acide tartrique du type (R, S) se trouverait alors peut être à 15,3 min.

Les surfaces des pics inconnus sont comparées pour les électrolyses réalisées dans les électrolytes $HClO_4$ et H_2SO_4 , pour un rapport $[électrolyte]/[AM]$ de 10. Un pic supplémentaire est obtenu en milieu H_2SO_4 , celui-ci correspond à un temps de rétention de 8,9 min. On retiendra essentiellement que les pics aux temps de rétention 9,8 ; 11,1 et 11,7 min sont présents en très faible quantité pour l'électrolyse avec l'acide sulfurique. La Figure 4 montre l'exemple du pic ayant un temps de rétention de 11,7 min. Ces trois pics sont les seuls à être presque absents de l'électrolyse en milieu acide sulfurique ; ces pics pourraient donc être caractéristiques du mécanisme impliquant le radical perchlorate.

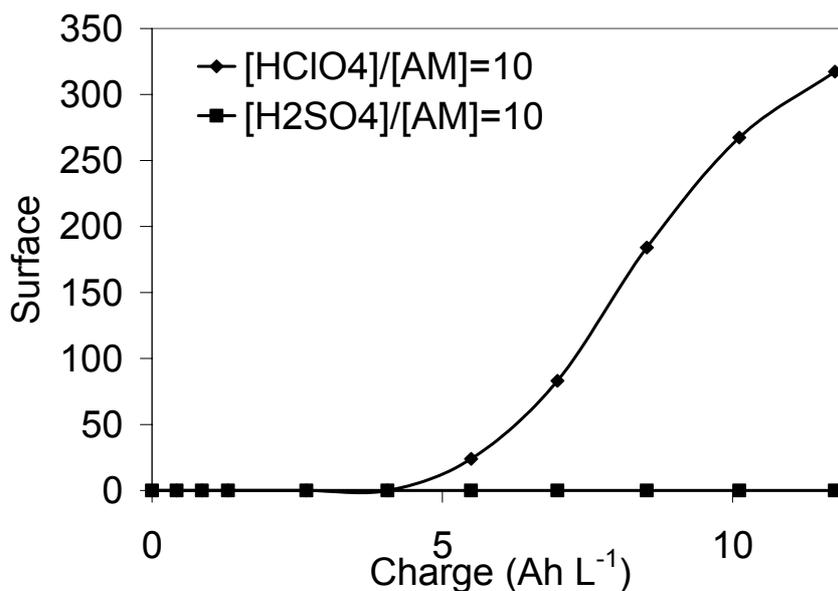


Figure 4. Variation de la surface du pic à 11,7 min lors de l'électrolyse galvanostatique de 1 L d'une solution d'acide perchlorique ou d'acide sulfurique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr.

L'acide malonique est plus stable en milieu H_2SO_4 que HClO_4 . D'autre part, si l'on considère que la quantité d'acide succinique issu de la réduction de l'AM est identique quel que soit l'électrolyte support, l'acide lactique (même temps de rétention que l'acide succinique) serait lui aussi plus stable en milieu H_2SO_4 que HClO_4 . Ces composés sont en plus faible quantité en milieu perchlorate et ne peuvent pas être issus de l'oxydation de l'AM par le radical perchlorate, ces observations vont alors dans le sens de l'hypothèse d'un radical perchlorate. Notons que la surface du pic à 23,8 min varie de manière identique pour les deux expériences (acide fumarique). Globalement, les surfaces de pic sont plus importantes en milieu HClO_4 , ceci est probablement dû au fait que la quantité d'AM disparue lors de l'électrolyse avec cet électrolyte est plus importante qu'avec H_2SO_4 (Figure IV-23).

ANNEXE 3 : INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LE COMPORTEMENT DES INTERMEDIAIRES D'OXYDATION DE L'AM

La densité de courant limite initiale pour une solution d'acide maléique à 0,05 M, en utilisant un débit de 200 L h⁻¹, correspond à environ 120 mA cm⁻². Les expériences sont alors réalisées sous des densités de courant inférieure (40 mA cm⁻²) et égale ou supérieure (120 et 160 mA cm⁻²) à cette densité de courant limite. Dans ces conditions, les deux régimes cinétiques peuvent être étudiés dès le début des électrolyses.

Les études préalablement menées par plusieurs auteurs, notamment sur le phénol, avaient montré qu'à des densités de courant très supérieures à la densité de courant limite initiale, le nombre et la quantité d'intermédiaires d'oxydation diminuait de manière très significative, ce qui a justifié l'expression d'incinération électrochimique (Thèse P.A. Michaud, EPFL, 2002). La variation de la surface des pics est donc étudiée en fonction de l'augmentation de la densité de courant imposée. La quantité et le nombre d'intermédiaires au cours de l'électrolyse seront comparés entre ces trois cas d'électrolyses.

1. Variation des surfaces des pics

Les pics, identifiés ou non, sont classés en fonction de leur comportement vis-à-vis de l'augmentation de la densité de courant. Tous les pics sont présentés en terme d'aire et non de concentration. Les quatre comportements observés sont les suivants :

- Premier comportement : les profils de surface en fonction du temps sont identiques pour les deux plus fortes densités de courant et le cas à 40 mA cm⁻² présente une surface maximale supérieure ou inférieure à la surface maximale relevée pour les autres densités de courant.
- Deuxième comportement : la surface de pic diminue lorsque la densité de courant augmente.
- Troisième comportement : la surface de pic augmente lorsque la densité de courant augmente.
- Quatrième comportement : les profils sont quasi identiques pour les trois densités de courant, et parfois la concentration maximale est supérieure pour la densité de courant intermédiaire.

Cas particuliers : molécules possédant 4 atomes de carbone

Les pics correspondants aux molécules possédant quatre atomes de carbone sont 17,9 min pour l'acide succinique, et 23,8 min pour l'acide fumarique. L'acide fumarique est une impureté de la solution initiale, il ne peut donc que se dégrader au cours de l'électrolyse et les profils obtenus pour les deux plus hautes densités de courant sont identiques. Comme pour l'acide maléique la disparition de l'acide fumarique est plus lente au cours du temps lorsque la densité de courant est la plus faible.

L'acide succinique est issu de la réduction directe de l'acide maléique sur la cathode. La surface maximale de pic augmente fortement entre 40 et 120 mA cm⁻² mais le maximum du pic est plus faible à 160 mA cm⁻² (Figure 1). Cet écart ne peut pas être dû seulement aux incertitudes de lecture de la surface du pic. Il est possible que la quantité d'acide succinique diminue en solution à 160 mA cm⁻², car sa consommation augmente. En effet, une molécule de grande taille augmente sa probabilité, même à faible concentration, de réagir avec les radicaux hydroxyles lorsque le régime est diffusionnel.

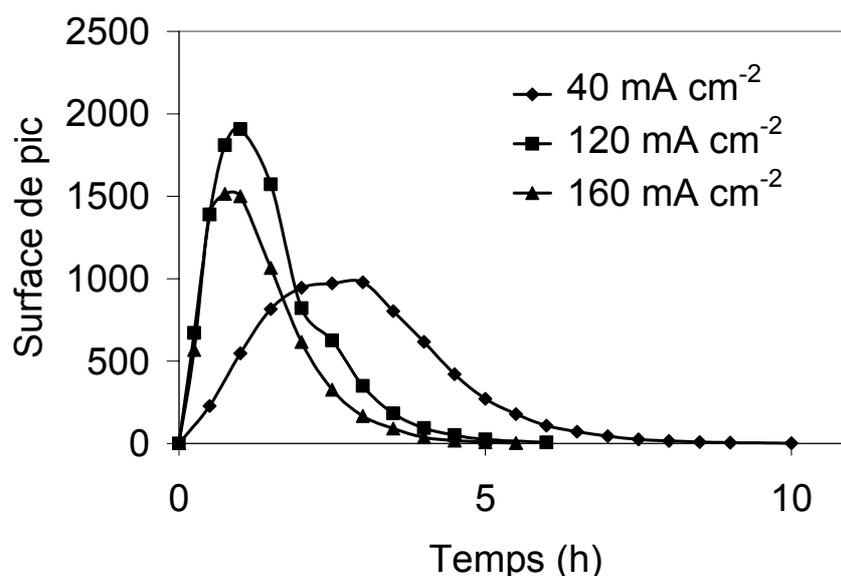


Figure 1. Variation de l'aire du pic à 17,9 min (acide succinique) en fonction du temps lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : T = 20°C, débit = 200 L h⁻¹, anode : DDB (S = 63,6 cm²) et cathode : Zr
i = 40 mA cm⁻² ; 120 mA cm⁻² ; 160 mA cm⁻².

Premier type de comportement

Les pics analysés en HPLC aux temps de rétention : 11,1 (intermédiaire supposé issu de l'action du radical perchlorate) et 25,8 min présentent tous un profil du même type que celui de la Figure 2. Pour les deux densités de courant supérieures à la densité de courant limite

initiale, l'aire varie de la même manière au cours du temps et présente le même maximum. Pour la densité de courant la plus faible, les composés ayant ces temps de rétention sont produits en quantités beaucoup plus importantes. Ce comportement valide l'hypothèse selon laquelle la quantité d'intermédiaires d'oxydation diminue de manière très significative lorsque la densité de courant imposée est supérieure à la densité de courant limite initiale (Thèse P.A. Michaud, EPFL, 2002). Mais les pics ayant les temps de rétention à 13,7 et à 14,8 min (acide malonique) se distinguent de la Figure 2, car le maximum du pic est obtenu pour les plus hautes densités de courant plutôt que pour la plus faible. Dans ce cas, c'est lors de l'augmentation de la densité de courant que ces composés ont une concentration résiduelle plus importante en solution, ceci provenant : d'une plus forte production ou d'une consommation plus faible à l'électrode. Ces pics ayant les mêmes profils et l'acide malonique ne pouvant être le résultat de l'action du radical perchlorate, il est possible que le pic à 13,7 min puisse être un intermédiaire ne provenant pas lui aussi de l'attaque du radical perchlorate sur la molécule d'acide maléique.

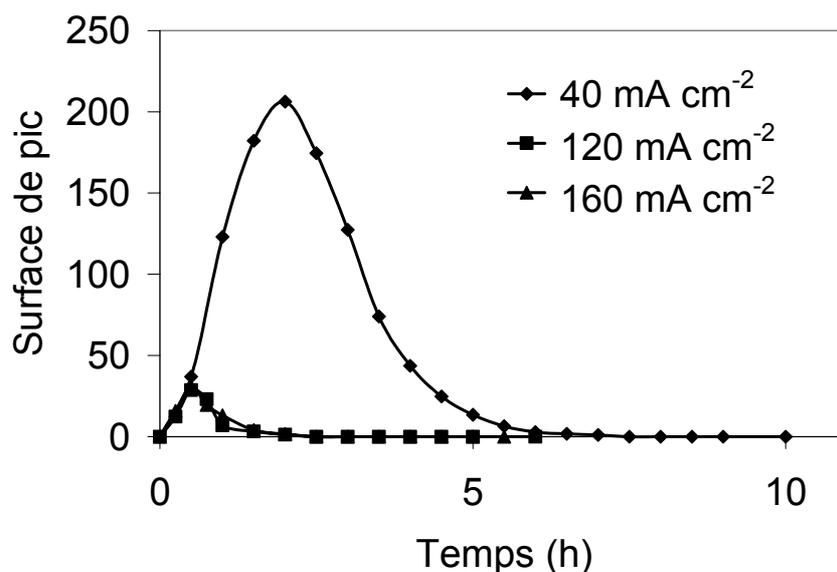


Figure 2. Variation de l'aire du pic à 25,8 min en fonction du temps lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : T = 20°C, débit = 200 L h⁻¹, anode : DDB (S = 63,6 cm²) et cathode : Zr, i = 40 mA cm⁻² ; 120 mA cm⁻² ; 160 mA cm⁻².

Deuxième type de comportement

Les surfaces maximales des pics à 15,3 ; 21 (acide acétique) et 26,6 min (acide acrylique) augmentent lorsque la densité de courant diminue, comme à la Figure 3. A faibles densités de courant la zone inter électrode est alimentée en quantité importante de matière, puisque la diffusion ne limite pas le processus, on peut alors imaginer que dans ces conditions, les

réactions de réduction seront plus favorisées qu'aux hautes densités de courant où la diffusion est limitante.

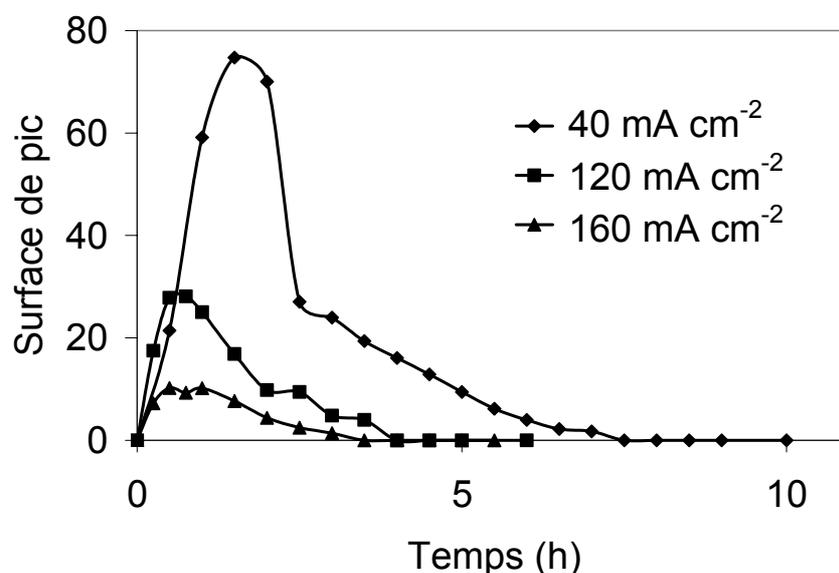


Figure 3. Variation de surface du pic à 21 min (acide acétique) en fonction du temps lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : T = 20°C, débit = 200 L h⁻¹, anode : DDB (S = 63,6 cm²) et cathode : Zr
i = 40 mA cm⁻² ; 120 mA cm⁻² ; 160 mA cm⁻².

Troisième type de comportement

Le troisième comportement est observé pour le pic à 9,8 min (intermédiaire supposé spécifique issu de l'action du radical perchlorate). La Figure 4 illustre ce comportement.

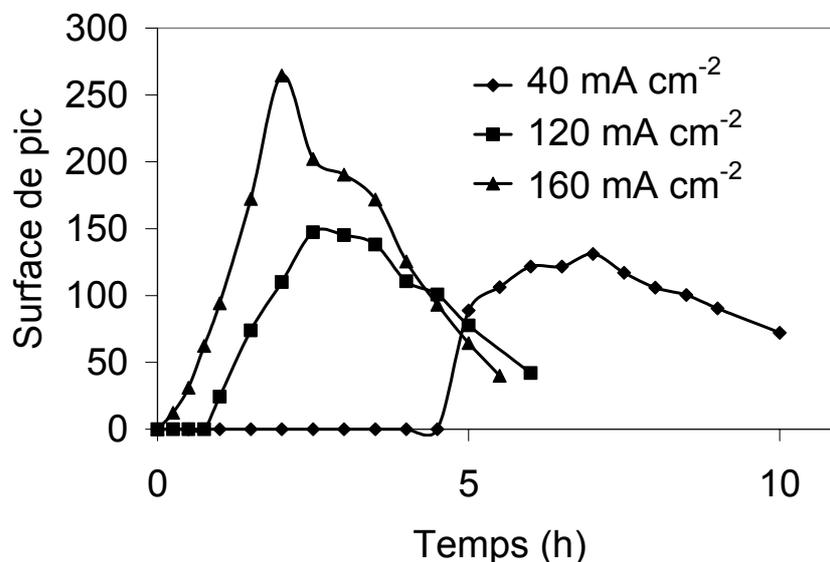


Figure 4. Variation de la surface du pic à 9,8 min en fonction du temps lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : T = 20°C, débit = 200 L h⁻¹, anode : DDB (S = 63,6 cm²) et cathode : Zr
i = 40 mA cm⁻² ; 120 mA cm⁻² ; 160 mA cm⁻².

La surface maximale du pic augmente avec la densité de courant, même si la différence entre les deux plus faibles densités de courant est peu importante. Le composé ayant ce temps de rétention n'apparaît pas immédiatement dès le début de l'électrolyse, et le pic est assez étalé dans le temps, comme dans le cas de l'acide oxalique. On peut penser que cet élément, comme l'acide oxalique, s'oxyde lentement avec l'électrode de diamant.

Quatrième type de comportement

Ce dernier comportement est observé pour les pics : 10,7 et 11,7 (intermédiaire supposé spécifique issu de l'action du radical perchlorate). La Figure 5 montre le comportement dans le cas du pic au temps de rétention de 11,7 min. Le profil de surface au cours du temps est quasi identique dans les trois cas de densité de courant. Cela signifie que les équilibres entre les réactions de production et de consommation sont les mêmes quelle que soit la densité de courant imposée. On remarque aussi que ce composé n'apparaît pas immédiatement dès le début de l'électrolyse.

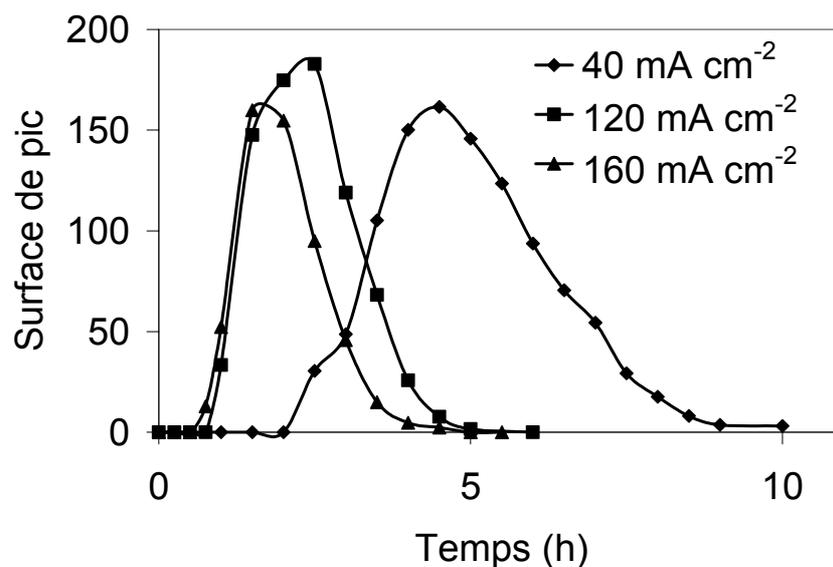


Figure 5. Variation de la surface du pic à 11,7 min en fonction du temps lors des électrolyses galvanostatiques de 1 L d'une solution électrolytique d'acide perchlorique 0,5 M contenant 0,05 M d'acide maléique. Conditions opératoires : $T = 20^{\circ}\text{C}$, débit = 200 L h^{-1} , anode : DDB ($S = 63,6 \text{ cm}^2$) et cathode : Zr
 $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; 120 mA cm^{-2} ; 160 mA cm^{-2} .

2. Conclusions

Les surfaces de pic des différents intermédiaires, identifiés ou non, ne subissent pas les mêmes effets lors de cette augmentation de la densité de courant. Dans ce domaine de courant utilisé, la quantité et le nombre d'intermédiaires ne sont pas forcément diminués de manière significative lorsque la densité de courant est supérieure à la densité de courant limite initiale.

En considérant l'ensemble de ces résultats, il faudrait rechercher les intermédiaires encore non identifiés en tenant compte de leurs pK_a d'une part, par rapport à la colonne de HPLC utilisée, et de l'influence de la densité de courant d'autre part.

ANNEXE 4 : SIMPLIFICATION DE L'EXPRESSION DE LA DENSITE DE FLUX MOLAIRE

Dans le paragraphe VI.1.2.3, le bilan partiel sur le soluté A a été établi :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\text{div}(C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A}) + R_A \quad \text{Équation 1}$$

Les équations suivantes vont montrer les étapes de calcul permettant la simplification de la divergence de la densité de flux (Eq. 2).

$$\overrightarrow{N}_A = C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A} \quad \text{Équation 2}$$

La divergence d'une somme s'écrit comme la somme des divergences. Le développement de l'opérateur divergence de l'Eq. 1 conduit à :

$$\text{div}(C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A}) = \text{div}(C_A \vec{v}^*) - \text{div}(D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A}) \quad \text{Équation 3}$$

L'opérateur divergence s'applique à un vecteur et donne un scalaire comme résultat, il correspond à la somme des dérivées partielles par rapport à chaque coordonnée spatiale du vecteur. Les équations s'écrivent alors :

$$\text{div}(C_A \vec{v}^*) = C_A \text{div}(\vec{v}^*) + \vec{v}^* \overrightarrow{\text{grad}C_A} \quad \text{Équation 4}$$

$$\text{div}(D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A}) = D_A \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}C_A}) + \overrightarrow{\text{grad}C_A} \overrightarrow{\text{grad}D_A} \quad \text{Équation 5}$$

Avant d'introduire les expressions de l'opérateur divergence dans l'expression 1, les expressions des Eq. 4 et 5 peuvent être aisément simplifiées par les hypothèses suivantes.

Le coefficient de diffusion est constant dans tout l'espace, alors $\overrightarrow{\text{grad}D_A} = 0$, donc :

$$\text{div}(D_A \overrightarrow{\text{grad}C_A}) = D_A \Delta C_A \quad \text{Équation 6}$$

Le fluide est newtonien donc incompressible (Eq. 7), dans laquelle le vecteur \vec{v} représente la vitesse massique.

$$\text{div}(\vec{v}) = 0 \quad \text{Équation 7}$$

Il n'est pas possible de simplifier l'Eq. 4, dans laquelle le vecteur \vec{v}^* est une vitesse molaire.

Nous allons donc exprimer \vec{v}^* en fonction de \vec{v} .

On rappelle les équations de bilans partiels sur A en terme de masse et de concentration :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\text{div}(\vec{n}_A) + r_A \quad \text{avec} \quad \vec{n}_A = \rho_A \vec{v} - D_A \overrightarrow{\text{grad}} \rho_A \quad \text{Équation 8}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\text{div}(\vec{N}_A) + R_A \quad \text{avec} \quad \vec{N}_A = C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}} C_A \quad \text{Équation 9}$$

L'équation correspondant au bilan partiel en terme de masse (Eq. 8) peut être divisée par la masse molaire de A afin de faire apparaître la concentration :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\text{div}(C_A \vec{v} - D_A \overrightarrow{\text{grad}} C_A) + R_A \quad \text{Équation 10}$$

En égalant les Eq. 9 et 10, l'Eq. 11 est obtenue :

$$-\text{div}(C_A \vec{v} - D_A \overrightarrow{\text{grad}} C_A) + R_A = -\text{div}(C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}} C_A) + R_A \quad \text{Équation 11}$$

Puisque la divergence d'une somme est la somme des divergences, l'Eq. 11 se simplifie :

$$\text{div}(C_A \vec{v}) = \text{div}(C_A \vec{v}^*) \quad \text{Équation 12}$$

Le développement de l'opérateur divergence conduit à :

$$\text{div}(C_A \vec{v}) = C_A \text{div}(\vec{v}) + \vec{v} \overrightarrow{\text{grad}} C_A \quad \text{Équation 13}$$

Comme le fluide est Newtonien ($\text{div}(\vec{v}) = 0$), la relation liant la vitesse molaire moyenne à la vitesse massique moyenne est alors obtenue :

$$\text{div}(C_A \vec{v}^*) = \vec{v} \overrightarrow{\text{grad}} C_A \quad \text{Équation 14}$$

L'expression de la divergence de la densité de flux s'exprime alors en fonction de la vitesse massique moyenne et de la concentration du soluté A :

$$\text{div}(C_A \vec{v}^* - D_A \overrightarrow{\text{grad}} C_A) = \vec{v} \overrightarrow{\text{grad}} C_A - D_A \Delta C_A \quad \text{Équation 15}$$

Alors l'expression du bilan matière partiel (Eq. 1) s'écrit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \Delta C_A - \vec{v} \overrightarrow{\text{grad}} C_A + R_A \quad \text{Équation 16}$$

ANNEXE 5 : DIFFUSION INSTATIONNAIRE

Les paramètres m et n sont les nombres d'intervalles d'espace et de temps, alors le nombre de points de calcul devient (m+1) et (n+1).

Algorithme de résolution (Equation différentielle linéaire)

L'équation à résoudre est la suivante :

$$(I - \alpha M) C_j^* = C_{j-1}^* \quad \text{Équation 1}$$

L'expression de la matrice tridiagonale est donnée Eq. 2, pour une variable d'espace i allant de 1 à (m-1), puisque les conditions aux limites sont exclues.

$$M = \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 2}$$

L'équation à résoudre, en détaillant les matrices et les vecteurs est alors :

$$\begin{pmatrix} 1+2\alpha & -\alpha & 0 & \dots & 0 \\ -\alpha & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -\alpha \\ 0 & \dots & 0 & -\alpha & 1+2\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_j^*(1) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_j^*(m-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{j-1}^*(1) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{j-1}^*(m-1) \end{pmatrix} \quad \text{Équation 3}$$

La condition initiale et les conditions aux limites dans ce problème adimensionnel sont :

$$C_{OH}^* (\forall x^* \neq 0, t^* = 0) = 0 \quad \text{et} \quad C_{OH}^* (x^* = 0, t^* = 0) = 1 \quad \text{Équation 4}$$

$$C_{OH}^* (x^* = 0, \forall t^*) = 1 \quad \text{Équation 5}$$

$$C_{OH}^* (x^* = 1, \forall t^*) = 0 \quad \text{Équation 6}$$

L'Eq. 1 peut être résolue directement dans MatLab en utilisant un opérateur noté \ qui permet le calcul de la division des matrices, sans coder l'inversion de matrice. Par contre ce calcul implique le traitement de chaque élément de la matrice, ce qui peut allonger le temps de calcul.

Une autre solution pour l'algorithme est envisageable en tenant compte des propriétés particulières de la matrice tridiagonale M (Eq. 2). Elle est définie négative et le facteur multiplicatif α est positif, donc globalement $A = (I - \alpha M)$ est une matrice symétrique définie positive, donc le déterminant de cette matrice est différent de 0. Ce système peut être résolu par la variante tridiagonale de la méthode de Gauss. Le système correspondant à l'Eq. 1 s'écrit :

$$A C_j^* = F \quad \text{Équation 7}$$

Par l'algorithme d'élimination de Gauss, il devient un produit matrice vecteur où D est une matrice triangulaire supérieure :

$$D C_j^* = G \quad \text{Équation 8}$$

Les matrices et les vecteurs s'écrivent alors :

$$A = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \cdots & 0 \\ c_2 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & b_{m-2} \\ 0 & \cdots & 0 & c_{m-1} & a_{m-1} \end{pmatrix} \Rightarrow D = \begin{pmatrix} d_1 & b_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & b_{m-2} \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & d_{m-1} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 9}$$

$$F = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ f_{m-1} \end{pmatrix} \Rightarrow G = \begin{pmatrix} g_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ g_{m-1} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 10}$$

Où les éléments des matrices D est G sont définis tels que :

$$\begin{cases} d_1 = a_1 = 1 + 2\alpha \\ d_i = a_i - \frac{c_i}{d_{i-1}} b_{i-1} = 1 + 2\alpha - \frac{\alpha^2}{d_{i-1}} \end{cases} \quad \text{Équation 11}$$

$$\begin{cases} g_1 = f_1 = C_{j-1}^*(1) \\ g_i = f_i - \frac{c_i}{d_{i-1}} g_{i-1} = C_{j-1}^*(i) + \frac{\alpha}{d_{i-1}} C_{j-1}^*(i-1) \end{cases} \quad \text{Équation 12}$$

Le système à résoudre, $D C_j^* = G$ (Eq. 8), s'écrit alors :

$$\begin{cases} C_j^*(m-1) = \frac{g_{m-1}}{d_{m-1}} \\ C_j^*(i) = \frac{g_i - b_i C_j^*(i+1)}{d_i}, \quad i = m-2, \dots, 2, 1 \end{cases} \quad \text{Équation 13}$$

$$\begin{cases} C_j^*(m-1) = \frac{1}{d_n} \left(C_{j-1}^*(m-1) + \frac{\alpha}{d_{n-1}} C_{j-1}^*(m-2) \right) \\ C_j^*(i) = \frac{1}{d_i} \left(C_{j-1}^*(i) + \frac{\alpha}{d_{i-1}} C_{j-1}^*(i-1) + \alpha C_j^*(i+1) \right), \quad i = m-2, \dots, 2, 1 \end{cases} \quad \text{Équation 14}$$

Pour ce système, il est nécessaire de commencer par les éléments (m-2) puis remonter au premier élément car la division du vecteur G par la matrice triangulaire D nécessite l'inversion de matrice qui est obtenu immédiatement dans le cas de la matrice triangulaire. En remarque, on note que la résolution de ce système conduit à $(8n-7)$ opérations arithmétiques au lieu de $(2n^3/3)$ dans le cas du traitement de tous les éléments de la matrice.

L'algorithme s'écrit alors (*programme présenté en suivant*) :

```
% expression des conditions limites et initiales
% expression de la matrice tridiagonale A
% transformation de Gauss de la matrice A en matrice D : Eq. 11
% boucle sur le temps (CI exclue)
    % expression du second membre
    % transformation de Gauss du second membre : Eq. 12
    % boucle de calcul sur l'espace (bornes exclues) : Eq. 14
% fin de la boucle en temps
```

Présentation du programme

```
% résolution du problème numérique :  $C_j = (I - T \cdot \text{Diff} \cdot n^2 / (m \cdot L^2) \cdot M) \setminus C_{j-1}$ 
% x: vecteur des points de l'espace
% t: vecteur des points du temps
% C0: matrice de la concentration en ces points de calcul
% travail en coordonnées adimensionnelles
% condition initiale :  $C^*(x^*, 0) = 0$  et aux limites  $C^*(0, t^*) = 1$  ;  $C^*(1, t^*) = 0$ 
% données du pb : Diff, T : durée de l'étude, L : longueur de l'espace
%
% M : nb d'intervalles total dc M+1 points de calcul d'espace
M=200;
% longueur L (adimensionnelle)
L = 1;
% H : Pas de discretisation en espace : L/(nb intervalles)
H=L/M;
% x: vecteur colonne
xligne=[0:H:1]; x=xligne';
%
% T : Horizon (temps adimensionnel  $t^* = \text{Diff} \cdot T / L^2$ )
% tps étude, coeff diff, longueur étude
temps=2;
Diff=2.8*10^-9;
longueur=1.4*10^-4;
T = temps*Diff/(longueur^2);
% N : nb d'intervalles total de temps dc N+1 points de calcul
N= 20;
% Pas de discretisation en temps :  $\tau = t^* / (\text{nb intervalles})$ 
Tau = T/N;
%
% Alpha, correspond à  $C_j = (I - \alpha \cdot M) \setminus C_{j-1}$ 
ALPHA=Tau/H^2;
%
%
% calculs réalisés avec CL exclues donc M-1 points
% C.I. C0 initialisée A ZERO
for i=1:M-1
    C0(1,i)=0.;
end
%
% Matrice M tridiagonale, expression de la diago ds un vecteur
for i=1:M-1
    DIAG(1,i)=1.+ALPHA*2.;
end
%
% Transformation de GAUSS pour la diagonale de la matrice uniquement
for i=2:M-1
    DIAG(1,i)=DIAG(1,i)-ALPHA*ALPHA/DIAG(1,i-1);
end
%
%
%
% début du calcul
% Boucle en temps, démarre au premier point après CI
figure(1);
```

```
hold on;
for k=1:N
    % calcul du second membre : 1er terme
    % les autres termes sont nuls
    C0(1,1)=C0(1,1)+ALPHA;
    % Transformation de GAUSS du second membre
    for i=2:M-1
        C0(1,i)=C0(1,i)+ALPHA*C0(1,i-1)/DIAG(1,i-1);
    end
    % Remontée : calcul de Cj(i) en commençant par le dernier terme
    C0(1,M-1)=C0(1,M-1)/DIAG(1,M-1);
    for j=1:M-2
        i=M-1-j;
        C0(1,i)=(C0(1,i)+ALPHA*C0(1,i+1))/DIAG(1,i);
    end
    % fin du calcul des concentrations
    %
    % remplissage de Ccomp (vecteur) avec les CL+valeurs calculées
    Ccomp(1,1)=1; Ccomp(1,M+1)=0;
    for i=2:M
        Ccomp(1,i)=C0(1,i-1);
    end
    % remplissage matrice : colonne = temps et ligne = espace
    % définie sur k car ds boucle de tps
    for i=1:M+1
        Cmat(k,i)=Ccomp(1,i);
    end
    % affichage de la matrice contenant les conc à chq pt de tps et esp
    % méthode implique une couleur différente à chaque fois
    plot(x,Cmat)
    legend('temps adimensionnel');
    xlabel('longueur adimensionnelle');
    ylabel('concentration adimensionnelle');
end
hold off;
```


ANNEXE 6 : DIFFUSION INSTATIONNAIRE ET UNE REACTION CHIMIQUE

Les paramètres m et n sont les nombres d'intervalles d'espace et de temps, alors le nombre de points de calcul devient (m+1) et (n+1).

Algorithme de résolution (Equation différentielle non linéaire)

L'équation à résoudre écrite sous forme matricelle est la suivante :

$$(I - \alpha M) C_j^* + MULT (C_j^*)^2 = C_{j-1}^* \quad \text{Equation 1}$$

Pour linéariser le système, il faut utiliser la méthode de Newton-Raphson et appliquer un critère de convergence. La méthode de Gauss est aussi utilisée pour limiter le nombre d'opérations de calcul. Le problème ne peut être résolu qu'en indiquant la condition initiale et les conditions aux limites :

$$C_{OH}^* (\forall x^* \neq 0, t^* = 0) = 0 \text{ et } C_{OH}^* (x^* = 0, t^* = 0) = 1 \quad \text{Equation 2}$$

$$C_{OH}^* (x^* = 0, \forall t^*) = 1 \quad \text{Equation 3}$$

$$C_{OH}^* (x^* = 1, \forall t^*) = 0 \quad \text{Equation 4}$$

La linéarisation est opérée avec la méthode de Newton-Raphson. Soit l'Eq. 1 que l'on peut écrire sous la forme d'une fonction :

$$(I - \alpha M) C_j^* + MULT (C_j^*)^2 - C_{j-1}^* = 0 = f(u) \quad \text{Equation 5}$$

Soit u^0 une approximation de u, alors $u = u^0 + \Delta u^0$, la fonction s'écrit :

$$f(u) = f(u^0 + \Delta u^0) = f(u^0) + \Delta u^0 f'(u^0) + \varepsilon \quad \text{Equation 6}$$

Où ε est un terme négligeable. Alors, comme cette fonction est nulle, Δu^0 peut s'écrire :

$$\Delta u^0 = -\frac{f(u^0)}{f'(u^0)} \cong u - u^0 \quad \text{Equation 7}$$

Le signe « à peu près égal » traduit un développement limité en série de Taylor à l'ordre 1. La valeur de u est alors approximée à la valeur de u^1 , ce qui implique la forme générale :

$$u^{p+1} = u^p - \frac{f(u^p)}{f'(u^p)} = u^p + \Delta u^p \quad \text{Équation 8}$$

Cette méthode itérative s'appelle aussi la méthode de la tangente car l'itéré u^{p+1} est obtenu comme l'intersection de la tangente à la courbe $f(u)$ au point $(u^p, f(u^p))$ et l'axe des abscisses. La convergence de cette méthode est quadratique donc rapide. Ce qui nous amène donc à calculer de manière itérative la valeur de u , correspondant à la valeur de la concentration adimensionnelle. L'équation générale à résoudre est alors :

$$f'(u^p) \Delta u^p = -f(u^p) \quad \text{Équation 9}$$

C'est donc le vecteur au temps j noté $C_1(i) = \Delta u^p$ qui va être calculé et testé par le critère de convergence. Dans un premier temps, l'Eq. 5 est dérivée par rapport à la concentration adimensionnelle au temps j , sachant que l'expression de la concentration adimensionnelle au temps $(j-1)$ est une constante :

$$f'(u) = (I - \alpha M) + 2 \text{MULT} C_j^* \quad \text{Équation 10}$$

Le calcul ne peut démarrer qu'à partir des valeurs de concentration au temps précédent ; le vecteur b contient ces valeurs et est défini sur l'espace en exceptant les conditions limites, donc pour i allant de 1 à $(m-1)$:

$$b(i) = C_{j-1}^*(i) \quad \text{Équation 11}$$

Le vecteur représentatif du second membre correspond au calcul de la fonction (Eq. 5) en utilisant les valeurs de concentration au temps précédent, il s'écrit alors (CL exclues) :

$$C_1(i) = b(i) - (I - \alpha M) C_{j-1}^*(i) - \text{MULT} (C_{j-1}^*(i))^2 \quad \text{Équation 12}$$

La transformation de Gauss est appliquée à la diagonale de la matrice (symétrique positive) contenant les valeurs de la dérivée de la fonction et au vecteur des concentrations C_1 . Les nouvelles valeurs de la concentration sont directement réintégrées dans le vecteur d'origine. Alors le système à résoudre selon le pas d'espace, en exceptant les conditions limites, est donné Eq. 13.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1(m-1) = \frac{C_1(m-1)}{\text{diag}(m)} \\ C_1(i) = \frac{C_1(i) + \alpha C_1(i+1)}{\text{diag}(i)}, \quad i = m-2, \dots, 2, 1 \end{array} \right. \quad \text{Équation 13}$$

L'algorithme s'écrit alors (*programme présenté en suivant*) :

```
% expression des conditions limites et initiales
% boucle sur le temps (CI exclue)
    % expression du second membre à partir des valeurs à l'instant précédent : Eq. 11
    % boucle while norme>eps (critère de convergence)
        % diagonale de la matrice contenant la dérivée de la fonction : Eq. 10
        % calcul du second membre du système linéarisé : Eq. 12
        % transformation de Gauss de la diagonale de la matrice
        % transformation de Gauss du second membre
        % boucle de calcul sur l'espace (bornes exclues) : Eq. 13
        % test du critère de converge
    % fin de la boucle while
% fin de la boucle en temps
```

Présentation du programme

```
% résolution du problème non linéaire
%  $(I - \alpha * M) C_j + MULT (C_j)^2 = C_{j-1}$ 
% x: vecteur des points de l'espace
% t: vecteur des points du temps
% C0: matrice de la concentration en ces points de calcul
% travail en coordonnées adimensionnelles
% condition initiale :  $C^*(x^*, 0) = 0$  et aux limites  $C^*(0, t^*) = 1$  ;  $C^*(1, t^*) = 0$ 
% données du pb : Diff, T : durée de l'étude, L : longueur de l'espace
% C° concentration max de radicaux à la surface de l'électrode
%
% M : nb d'intervalles total d'espace donc M+1 points de calcul
M=200;
% longueur adimensionnelle L
L =1;
% H : Pas de discretisation en espace : L/(nb intervalles)
H=L/M;
% x: vecteur colonne
xligne=[0:H:1]; x=xligne';
%
% T : Horizon (temps adimensionnel  $t^* = Diff * T / L^2$ )
% tps étude, coeff diff, longueur étude
temps=10^-8;
Diff=2.8*10^-9;
longueur=10^-7;
T = temps*Diff/(longueur^2);
% N : nb d'intervalles total de temps dc N+1 points de calcul
N=20;
% Pas de discretisation en temps : tau=t*/(nb intervalles)
Tau=T/N;
%
% Alpha : coeff multiplicateur de la matrice tridiagonale
ALPHA=Tau/H^2;
%
% MULT : coefficient multiplicateur du terme réaction
% MULT =  $k_{OH} * C^0 * Tau * L^2 / Diff$ 
KOH=5.5*10^9;
CINIT=7.5/(63.6*10^-4*96500*2*10^-5*1000);
MULT=KOH*Tau*CINIT*longueur^2/Diff;
%
% ordre de la réaction
p=2;
%
%
% calculs réalisés avec CL exclues donc M-1 points
% C.I. C0 initialisée A ZERO
for i=1:M-1
    C0(i)=0.;
end
%
% precision : critère de convergence de la boucle while
eps=10.^-05;
%
%
```

```
% Début du calcul
% Boucle en temps
figure(1);
hold on;
for k=1:N
    % expression du second membre à partir des valeurs à l'instant précé
dent
    b(1)=(C0(1)+ALPHA);
    for i=2:M-1
        b(i)=C0(i);
    end
    % valeur de norme permettant de rentrer ds la boucle while
    norme=1.0+eps;
    iter=0;
    %
    % boucle de calcul de convergence
    while norme > eps
        % diagonale contenant les valeurs de la dérivée de la fonction
        for i=1:M-1
            DIAG(i)=(1.+ALPHA*2.+MULT*p*C0(i)^(p-1));
        end
        %
        % calcul de la fonction (second membre) avec valeurs à l'inst j-
1
        % valeur du premier élément
        C1(1)=b(1)-((1.+ALPHA*2.)*C0(1)-ALPHA*C0(2) + MULT*C0(1)^p);
        % valeurs des autres éléments
        for i=2:M-2
            C1(i)=b(i)-(-ALPHA*C0(i-1)+(1.+ALPHA*2.)*C0(i)-ALPHA*C0(i+1)
+ MULT*C0(i)^p);
        end
        % valeur du dernier élément
        C1(M-1)=b(M-1)-(-ALPHA*C0(M-2)+(1.+ALPHA*2.)*C0(M-1)+MULT*C0(M-1
)^p);
        % Transformation de GAUSS pour la diagonale de la matrice unique
ment
        for i=2:M-1
            DIAG(i)=DIAG(i)-ALPHA*ALPHA/DIAG(i-1);
        end
        % Transformation par GAUSS du second membre
        for i=2:M-1
            C1(i)=C1(i)+ALPHA*C1(i-1)/DIAG(i-1);
        end
        % Remontee
        C1(M-1)=C1(M-1)/DIAG(M-1);
        for j=1:M-2
            i=M-1-j;
            C1(i)=(C1(i)+ALPHA*C1(i+1))/DIAG(i);
        end
        norme=0.;
        for i=1:M-1
            norme=norme+C1(i)^2;
            C0(i)=C0(i)+C1(i);
        end
    end
end
```

```
        end
        norme=sqrt(norme);
        iter=iter+1;
    end
% fin du calcul des concentrations
% affichage
% remplissage de Ccomp (vecteur) avec les CL+valeurs calculées
Ccomp(1)=1; Ccomp(M+1)=0;
for i=2:M
    Ccomp(i)=C0(i-1);
end
% remplissage matrice : colonne = temps et ligne = espace
% définie sur k car ds boucle de tps
for i=1:M+1
    Cmat(k,i)=Ccomp(1,i);
end
% affichage de la matrice contenant les conc à chq pt de tps et esp
% méthode implique une couleur différente à chaque fois
plot(x,Cmat)
legend('temps adimensionnel');
xlabel('longueur adimensionnelle');
ylabel('concentration adimensionnelle');
end
hold off;
```

ANNEXE 7 : DIFFUSION INSTATIONNAIRE ET DEUX REACTIONS CHIMIQUES

Le paramètre n est le nombre d'intervalles de temps, alors le nombre de points de calcul devient $(n+1)$. L'espace est traité en deux zones, dans la zone de réaction le nombre d'intervalles est m , ce qui correspond à $(m+1)$ points de calcul. Dans la zone de diffusion, le nombre d'intervalles est mp alors le nombre de points de calcul est $(mp+1)$. Le nombre total de point de calcul, est $(m+mp+1)$ car le point charnière entre les deux zones a été compté deux fois. Dans ce problème, les grandeurs ne sont pas adimensionnalisées, donc les paramètres τ et h sont calculés directement avec les longueurs et temps réels de l'étude. Dans la zone de réaction, le problème contient un système d'équations différentielles non linéaires, mais dans la zone de diffusion, la concentration du composé organique est obtenue par résolution d'une équation linéaire (diffusion instationnaire, comme en *Annexe 5*).

Algorithme de résolution (Système d'ED non linéaires)

➤ Zone de réaction :

Dans la zone de réaction, les formes matricielles des équations différentielles correspondant aux bilans partiels sont :

$$(I - \alpha D_{OH^\bullet} M) C_j^{OH^\bullet} + k_{OH^\bullet} \tau (C_j^{OH^\bullet})^2 + k_{org} \tau C_j^{OH^\bullet} C_j^{org} = C_{j-1}^{OH^\bullet} \quad \text{Équation 1}$$

$$(I - \alpha D_{org} M) C_j^{org} + k_{org} \tau C_j^{OH^\bullet} C_j^{org} = C_{j-1}^{org} \quad \text{Équation 2}$$

Les conditions aux limites et les conditions initiales sur les radicaux hydroxyles sont exprimées en terme de concentration et de flux.

$$C_{OH^\bullet}(\forall x \neq 0, t = 0) = 0 \quad \text{et} \quad C_{OH^\bullet}(x = 0, t = 0) = \frac{i}{n F k_d} \quad \text{Équation 3}$$

$$-D_{OH^\bullet} \frac{dC_{OH^\bullet}}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{i}{n F} \quad \text{Équation 4}$$

$$C_{OH^\bullet}(x = \delta, \forall t) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dC_{OH^\bullet}}{dx} \Big|_{x=\delta} = 0 \quad \text{Équation 5}$$

Dans ce problème, les conditions aux limites sont du type Neumann, lorsque la condition est sur la concentration, et de type Dirichlet lorsque la condition limite est exprimée par rapport

au flux. A la fin de la couche de réaction, on applique deux conditions limites : la concentration et le flux sont nuls (Eq. 5).

Dans cette même zone, les conditions limites et la condition initiale sur la concentration du composé organique sont :

$$C_{org}(\forall x, t = 0) = C_{org}^0 \quad \text{Équation 6}$$

$$\left. \frac{dC_{org}}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{Équation 7}$$

$$-D_{org} \left. \frac{dC_{org}}{dx} \right|_{x=\delta} = k_d (C_{org}(x = \delta, t) - C_{org}(x = L, t)) \quad \text{Équation 8}$$

A la surface de l'électrode, le flux de matière organique est nul (Eq. 7), et à la sortie de la couche de réaction, le flux est dépendant de la concentration en solution.

Il faut alors résoudre le système non linéaire de deux équations à deux inconnues, le système est linéarisé en utilisant la méthode de Newton-Raphson. Soit les fonctions f et g telles que :

$$f = (I - \alpha D_{OH^\bullet} M) C_j^{OH^\bullet} + k_{OH^\bullet} \tau (C_j^{OH^\bullet})^2 + k_{org} \tau C_j^{OH^\bullet} C_j^{org} - C_{j-1}^{OH^\bullet} \quad \text{Équation 9}$$

$$g = (I - \alpha D_{org} M) C_j^{org} + k_{org} \tau C_j^{OH^\bullet} C_j^{org} - C_{j-1}^{org} \quad \text{Équation 10}$$

Dans la zone de réaction, la dérivation des deux équations par rapport aux concentrations conduit aux écritures suivantes :

$$\frac{\partial f}{\partial C_j^{OH^\bullet}} = (I - \alpha D_{OH^\bullet} M) + 2 k_{OH^\bullet} \tau C_j^{OH^\bullet} + k_{org} \tau C_j^{org} \quad \text{Équation 11}$$

$$\frac{\partial g}{\partial C_j^{org}} = (I - \alpha D_{org} M) + k_{org} \tau C_j^{OH^\bullet} \quad \text{Équation 12}$$

L'objectif est de minimiser le vecteur de concentration à un temps j donné (ΔC) issu du développement en série de Taylor. Les équations à résoudre à l'itération p sont du type :

$$\frac{\partial f}{\partial C_{OH^\bullet}} \Delta C_{OH^\bullet}^p = -f \quad \text{Équation 13}$$

La matrice représentative du membre de gauche, en excluant les conditions aux limites, s'écrit alors :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f(C_{1,j}^{OH\cdot})}{\partial C_{1,j}^{OH\cdot}} & \frac{\partial f(C_{1,j}^{OH\cdot})}{\partial C_{2,j}^{OH\cdot}} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial f(C_{2,j}^{OH\cdot})}{\partial C_{1,j}^{OH\cdot}} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \frac{\partial f(C_{m-2,j}^{OH\cdot})}{\partial C_{m-1,j}^{OH\cdot}} \\ 0 & \dots & 0 & \frac{\partial f(C_{m-1,j}^{OH\cdot})}{\partial C_{m-2,j}^{OH\cdot}} & \frac{\partial f(C_{m-1,j}^{OH\cdot})}{\partial C_{m-1,j}^{OH\cdot}} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 14}$$

Cette matrice est tridiagonale, les éléments de la diagonale sont directement issus de la dérivée de la fonction (Eq. 11). Les éléments des codiagonales supérieures et inférieures, issus de la matrice M ne sont pas identiques quel que soit i dans ce problème, car il faut tenir compte des conditions aux limites de type Dirichlet (condition sur le flux et non sur la concentration). Alors, les éléments de la matrice sont définis par les équations suivantes.

Dans un premier temps la valeur de la concentration initiale en radicaux hydroxyles est notée :

$$C_{OH\cdot}(1) = \frac{i}{n F k_d} \quad \text{Équation 15}$$

La condition sur le flux à la surface de l'électrode (Eq. 4) conduit à :

$$\frac{D_{OH\cdot}}{k_d h} (C_{OH\cdot}(1) - C_{OH\cdot}(2)) = C_{OH\cdot}(1) \quad \text{Équation 16}$$

En δ , la condition limite est mixte : d'une part la concentration des radicaux est nulle et d'autre part le flux est aussi nul, alors :

$$C_{OH\cdot}(m+1) = C_{OH\cdot}(m) = 0 \quad \text{Équation 17}$$

Les éléments particuliers de la matrice (calculés jusqu'à m-1) sont alors définis tels que :

$$DIAG(1) = \frac{D_{OH\cdot}}{k_d h} \quad \text{Équation 18}$$

$$CODIAGSUP(1) = -\frac{D_{OH\cdot}}{k_d h} \quad \text{Équation 19}$$

$$CODIAGINF(1) = 0 \quad \text{Équation 20}$$

Et les autres éléments contenus dans la matrice sont alors :

$$DIAG(i) = (1 + 2 \alpha D_{OH^{\bullet}}) + 2 k_{OH^{\bullet}} \tau C_{j-1}^{OH^{\bullet}} + k_{org} \tau C_{j-1}^{org} \quad \text{Équation 21}$$

$$CODIAGSUP(i) = CODIAGINF(i) = -\alpha D_{OH^{\bullet}} \quad \text{Équation 22}$$

Le calcul ne peut être entamé qu'à partir des valeurs de concentrations au temps précédent, alors :

$$b(i) = C_{j-1}^{OH^{\bullet}}(i) \quad \text{Équation 23}$$

$$C_1(1) = b(1) - \frac{D_{OH^{\bullet}}}{k_d h} (C_{OH^{\bullet}}(1) - C_{OH^{\bullet}}(2)) \quad \text{Équation 24}$$

Le vecteur représentatif du second membre est le calcul de la fonction en utilisant les valeurs de concentrations du temps précédent, il s'écrit alors (jusqu'à m-1) :

$$C_1(i) = b(i) - (I - \alpha D_{OH^{\bullet}} M) C_{j-1}^{OH^{\bullet}} - k_{org} \tau C_{j-1}^{org} C_{j-1}^{OH^{\bullet}} - k_{OH^{\bullet}} \tau (C_{j-1}^{OH^{\bullet}})^2 \quad \text{Équation 25}$$

La transformation de Gauss est appliquée à la diagonale de la matrice (symétrique positive) contenant les valeurs de la dérivée de la fonction et au vecteur des concentrations C_1 , les valeurs sont directement réintégréées dans les vecteurs d'origines. Alors le système à résoudre selon le pas d'espace est :

$$\begin{cases} C_1(m-1) = \frac{C_1(m-1)}{DIAG(m-1)} \\ C_1(i) = \frac{C_1(i) + CODIAGSUP(i) C_1(i+1)}{DIAG(i)}, \quad i = m-2, \dots, 2, 1 \end{cases} \quad \text{Équation 26}$$

Dans cette même zone de réaction, il faut maintenant résoudre l'équation de bilan sur la concentration du composé organique. La matrice représentative du membre de gauche est représentée, comme pour les concentrations des radicaux hydroxyles, par les dérivées. Comme les conditions limites en 0 et δ sont du type Dirichlet (Eq. 7 et 8), les éléments de la matrice doivent en tenir compte :

$$PDIAG(1) = \frac{1}{h} \quad \text{et} \quad PDIAG(m+1) = \frac{D_{org}}{h} + k_d \quad \text{Équation 27}$$

$$PCODIAGSUP(1) = -\frac{1}{h} \text{ et } PCODIAGSUP(m+1) = 0 \quad \text{Équation 28}$$

$$PCODIAGINF(1) = 0 \text{ et } PCODIAGINF(m+1) = -\frac{D_{org}}{h} \quad \text{Équation 29}$$

Et les autres éléments contenus dans la matrice sont alors :

$$PDIAG(i) = (1 + 2 \alpha D_{org}) + k_{org} \tau C_{j-1}^{OH*} \quad \text{Équation 30}$$

$$PCODIAGSUP(i) = PCODIAGINF(i) = -\alpha D_{org} \quad \text{Équation 31}$$

Le vecteur représentatif du second membre est le calcul de la fonction en utilisant les valeurs de concentrations du temps précédent, il s'écrit :

$$CC_1(1) = 0 \quad \text{Équation 32}$$

$$CC_1(m+1) = k_d C_{j-1}^{org}(x=L) \quad \text{Équation 33}$$

$$CC_1(i) = C_{j-1}^{org}(i) - (I - \alpha D_{org} M) C_{j-1}^{org} - k_{org} \tau C_{j-1}^{org} C_{j-1}^{OH*} \quad \text{Équation 34}$$

La transformation de Gauss est appliquée à la diagonale de la matrice (symétrique positive) contenant les valeurs de la dérivée de la fonction et au vecteur des concentrations C_{org} , les valeurs sont directement réintégrées dans les vecteurs d'origines. Alors le système à résoudre selon le pas d'espace est :

$$\begin{cases} C_{org}(m+1) = \frac{CC_1(m+1)}{PDIAG(m+1)} \\ C_{org}(i) = \frac{CC_1(i) + PCODIAGSUP(i) C_{org}(i+1)}{PDIAG(i)}, \quad i = m, \dots, 2, 1 \end{cases} \quad \text{Équation 35}$$

➤ **Zone de diffusion :**

Dans la zone de diffusion, entre δ et L , une seule équation est à résoudre, elle s'écrit :

$$(I - \alpha D_{org} M) C_j^{org} = C_{j-1}^{org} \quad \text{Équation 36}$$

Cette deuxième partie est équivalente à la résolution du système présenté en *Annexe 5*, mais les conditions aux limites sont différentes puisqu'elles sont du type Dirichlet aux deux limites (condition sur le flux et non la concentration).

$$\left. \frac{dC_{org}}{dt} = -\frac{D_{org}}{V_T} \frac{dC_{org}}{dx} \right|_{x=L} \quad \text{Équation 37}$$

Dans la zone de diffusion, sans détailler les étapes, le système à résoudre s'écrit comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} C(mp-1) = \frac{C(mp-1)}{PPDIAG(mp-1)} \\ C(i) = \frac{C(i) + PPCODIAGSUP(i) C(i+1)}{PPDIAG(i)}, \quad i = mp-2, \dots, 2, 1 \end{array} \right. \quad \text{Équation 38}$$

L'algorithme s'écrit alors (*programme présenté en suivant*) :

% condition initiale sur la concentration des radicaux hydroxyles

% boucle sur le temps (CI exclue)

 % expression du second membre à partir des valeurs à l'instant précédent : Eq. 23

 % boucle while norme > eps (critère de convergence) : **ZONE REACTION**

% calcul du vecteur de concentration des radicaux

 % diagonale de la matrice contenant la dérivée de la fonction : Eq. 18 et 21

 % calcul du second membre du système linéarisé : Eq. 25

 % transformation de Gauss de la diagonale de la matrice

 % transformation de Gauss du second membre

 % boucle de calcul sur l'espace (bornes exclues) : Eq. 26

 % test du critère de convergence

% calcul du vecteur de concentration du composé organique

 % diagonale de la matrice contenant la dérivée de la fonction : Eq. 27 et 30

 % calcul du second membre du système linéarisé : Eq. 34

 % transformation de Gauss de la diagonale de la matrice

 % transformation de Gauss du second membre

 % boucle de calcul sur l'espace (bornes exclues) : Eq. 35

 % fin de la boucle while

 % calcul du vecteur de concentration du composé organique : **ZONE DIFFUSION**

 % expression du second membre

 % transformation de Gauss du second membre

 % boucle de calcul sur l'espace (bornes exclues) : Eq. 38

% fin de la boucle en temps

Présentation du programme

```
% les données du problème de diff instat + reactions
% OH°+OH° et OH°+ORG
%
% coeff de diff des OH° en m2/s
% cte de vit des OH° en mol/m3/s
DOH=2.8*10^-9;
KOH=5.5*10^6;
% coeff de diff et cte de vitesse de AM (memes unités)
KAM=6*10^6;
DAM=4.96*10^-10;
% conc initiale en AM en mol/m-3
CAM0=0.0915*10^3;
% densité de courant imposée en A/m²
II=2/(50*10^-4);
% constante de faraday (coulombs)
FF=96500;
% coeff de transfert de matière (dp du débit) en m/s
KK=2*10^-5;
% surface de l'électrode et vol du réservoir (m² et m3)
S=50*10^-4;
VR=0.5*10^-3;
% conc max des radicaux (mol/m-3 = mM)
RAP=II/(FF*KK);
% épaisseur couche réaction (delta) et diff (L) en m
DELTA= 1.*10^-07;
L = 2.5*10^-5;
% T : temps de l'électrolyse en secondes
T = 3600*6;
%
% M : nb d'intervalles dans la zone de réaction
% MP : nb d'intervalles dans la zone de diffusion
% Nombre de points totaux sur l'espace :
% M+1+MP+1-1= M+MP+1 (car point x=DELTA compté deux fois)
M=1000;
MP=100;
% precision
eps=10.^-05;
% H : Pas de discretisation en espace
H= DELTA/M;
HP=(L-DELTA)/MP;
% x points d'abscisses sur [0,delta]
for i=1:M+1
    x(i)=(i-1)*H;
    xx(i)=(i-1)*H;
end
% xx points d'abscisses sur ]delta,L]
for i=1:MP
    xx(M+1+i)=DELTA+i*HP;
end
% N : nb de points sur (0,T)
N= 800;
% Pas de discretisation en temps
Tau = T/N;
```

```
% Alpha
H2=H*H;
HP2=HP*HP;
ALPHA = Tau/H2;
ALPHAP=Tau/HP2;
%
% vecteur de conc de AM en t=0
CAM=ones(1,M+MP+1);
for i=1:M+MP+1
    CAM(i)=CAM(i)*CAM0;
end
% ordre de la reaction
p=2;
% C.I. COH initialisée A ZERO
for i=1:M+1
    COH(i) = 0;
end
COH(1) = RAP;
%
%
% début du calcul
% Boucle en temps
for k=1:N
    % Calcul de COH sur l'intervalle ]0,DELTA[
    % calcul du second membre - valeur à l'instant précédent
    b(1)=RAP;
    for i=2:M-1
        b(i)=COH(i);
    end
    % définition de la norme
    norme=1.0+eps;
    iter=0;
    %
    % boucle while permettant de résoudre le système non linéaire
    % ZONE DE REACTION
    while norme > eps
        % CALCUL DE COH
        % conditions limites en delta sur COH
        COH(M+1)=0;
        COH(M)=0;
        % Matrice jacobienne
        % comme les deux derniers termes sont nuls (CL+pt avant)
        % le calcul est réalisé sans ces 3 points
        DIAG(1)=DOH/(KK*H);
        CODIAGSUP(1)=-DOH/(KK*H);
        CODIAGINF(1)=0;
        for i=2:M-1
            DIAG(i)=(1.+ALPHA*2.*DOH+Tau*KAM*CAM(i)+Tau*KOH*p*COH(i)^(p-
1));
            CODIAGSUP(i)= - DOH*ALPHA;
            CODIAGINF(i)= - DOH*ALPHA;
        end
        % calcul du second membre du système linéarise
```

```
% produit matrice vecteur
C1(1)=b(1)-(DOH/(KK*H))*(COH(1)-COH(2));
for i=2:M-1
    C1(i)=b(i)-(-ALPHA*DOH*COH(i-1)+(1.+ALPHA*2.*DOH+Tau*KAM*CA
M(i))*COH(i)-ALPHA*DOH*COH(i+1)+ Tau*KOH*COH(i)^p);
end
% Transformation de GAUSS pour la diagonale de la matrice unique
ment
for i=2:M-1
    DIAG(i)=DIAG(i)-CODIAGINF(i)*CODIAGSUP(i-1)/DIAG(i-1);
end
% Transformation par GAUSS du second membre
for i=2:M-1
    C1(i)=C1(i)-CODIAGINF(i)*C1(i-1)/DIAG(i-1);
end
% Remontee
C1(M-1)=C1(M-1)/DIAG(M-1);
for j=2:M-1
    i=M-j;
    C1(i)=(C1(i)-CODIAGSUP(i)*C1(i+1))/DIAG(i);
end
% expression de la norme
norme=0.;
for i=1:M-1
    norme=norme+C1(i)^2;
    COH(i)=COH(i)+C1(i);
end
% calcul de la norme
norme=sqrt(norme);
%
%
% CALCUL DE CAM
% CL en L
CAM(M+MP+1)=CAM(M+MP+1)-Tau*DAM*S/VR*(CAM(M+MP+1)-CAM(M+MP))/HP;
% Calcul réalisé sans les CL dc de i=2:M
% Systeme lineaire : matrice
PDIAG(1)=1./H;
PCODIAGSUP(1)=-1./H;
PCODIAGINF(1)=0;
for i=2:M
    PDIAG(i)=1.+ALPHA*2.*DAM+Tau*KAM*COH(i);
    PCODIAGSUP(i)= -DAM*ALPHA;
    PCODIAGINF(i)= -DAM*ALPHA;
end
PDIAG(M+1)=DAM/H+KK;
PCODIAGINF(M+1)=-DAM/H;
PCODIAGSUP(M+1)=0;
% Systeme lineaire : second membre
CC1(1)=0;
for i=2:M
    CC1(i)=CAM(i);
end
CC1(M+1)=KK*CAM(M+MP+1);
```

```
    % Transformation de GAUSS pour la diagonale de la matrice unique ✓
ment
    for i=2:M+1
        PDIAG(i)=PDIAG(i)-PCODIAGINF(i)*PCODIAGSUP(i-1)/PDIAG(i-1);
    end
    % Transformation par GAUSS du second membre
    for i=2:M+1
        CC1(i)=CC1(i)-PCODIAGINF(i)*CC1(i-1)/PDIAG(i-1);
    end
    % Remontee
    CAM(M+1)=CC1(M+1)/PDIAG(M+1);
    for j=1:M
        i=M+1-j;
        CAM(i)=(CC1(i)-PCODIAGSUP(i)*CAM(i+1))/PDIAG(i);
    end
    iter=iter+1;
    % fin de la boucle de newton
    % end du while
end
%
%
%
% ZONE DE DIFFUSION - système linéaire
% Calcul de CAM
% Systeme lineaire : second membre
for j=1:MP-1
    C(j)=CAM(M+1+j);
end
% conditions limites
C(1)=C(1)+ALPHAP*DAM*CAM(M+1);
C(MP-1)=C(MP-1)+ALPHAP*DAM*CAM(M+MP+1);
% système linéaire : matrice sur ]delta,L[
for j=1:MP-1
    PPDIAG(j)=1.+2.*ALPHAP*DAM;
    PPCODIAGSUP(j)= -DAM*ALPHAP;
    PPCODIAGINF(j)= -DAM*ALPHAP;
end
% valeurs modifiées à cause de condition sur flux
PPCODIAGSUP(MP-1)=0;
PPCODIAGINF(1)=0;
% Transformation de GAUSS pour la diagonale de la matrice uniquement
for i=2:MP-1
    PPDIAG(i)=PPDIAG(i)-PPCODIAGINF(i)*PPCODIAGSUP(i-1)/PPDIAG(i-1);
end
% Transformation par GAUSS du second membre
for i=2:MP-1
    C(i)=C(i)-PPCODIAGINF(i)*C(i-1)/PPDIAG(i-1);
end
% Remontée
C(MP-1)=C(MP-1)/PPDIAG(MP-1);
for j=1:MP-2
    i=MP-1-j;
    C(i)=(C(i)-PPCODIAGSUP(i)*C(i+1))/PPDIAG(i);
```

```
end
% Mise a jour de CAM
l=M+1;
for i=1:MP-1
    CAM(l+i)=C(i);
end
CMACRO(k,1)=CAM(M+MP+1);
COHELEC(k,1)=COH(1);
CAMELEC(k,1)=CAM(1);
figure(1);
hold on;
plot(x,COH)
hold off;
figure(2);
hold on;
plot(xx,CAM)
hold off;
end
CMACRO
```


NOMENCLATURE

LISTE DES SYMBOLES

Ce tableau comprend la liste des principaux symboles utilisés dans tout ce travail, accompagnés des définitions et des unités les plus couramment utilisées.

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Unité</i>
A	Surface de l'électrode	m ²
C	Concentration molaire	mol m ⁻³ ou mol L ⁻¹
COT	Carbone Organique Total	mg de C L ⁻¹
DCO	Demande Chimique en Oxygène	mg d'éq. O ₂ L ⁻¹
D _A	Coefficient de diffusion de A	m ² s ⁻¹
d _h	Diamètre hydraulique	m
E ⁰	Potentiel standard	V / ESH
E	Energie consommée par l'électrolyse	kWh m ⁻³
F	Constante de Faraday	C mol ⁻¹ = A s mol ⁻¹
i	Densité de courant	A m ⁻² ou mA cm ⁻²
I	Intensité	A
k _d	Coefficient de transfert de matière	m s ⁻¹
k _d ^h	Coefficient de transfert de matière lié au débit de recirculation	m s ⁻¹
k _d ^b	Coefficient de transfert de matière lié aux bulles de gaz produites	m s ⁻¹
n	Nombre d'électrons échangés	
n	Densité de flux massique	kg m ⁻² s ⁻¹
N	Densité de flux molaire	mol m ⁻² s ⁻¹
R _A	Vitesse de réaction chimique du composé A	mol m ⁻³ s ⁻¹
RT	Constante des gaz parfait x Température	J mol ⁻¹ = A V s mol ⁻¹
Re	Nombre de Reynolds	

Nomenclature

S	Section droite traversée par le fluide	m ²
U	Tension aux bornes	V
U ⁰	Tension aux bornes à intensité nulle	V
V _T , V _R	Volume du réservoir, du réacteur	m ³
V _G /A	Densité de flux de production de gaz	m s ⁻¹
<v>	Vitesse linéaire de déplacement du fluide	m s ⁻¹
v	Vitesse moyenne massique	m s ⁻¹
v*	Vitesse moyenne molaire	m s ⁻¹

α	Rapport de la densité de courant imposée / densité de courant limite de la solution	
δ	Epaisseur de la couche de diffusion	m
Δ _r G	Enthalpie libre de réaction	kJ mol ⁻¹
η	Rendement en courant calculé à partir de l'équivalent électrons / DCO	
η _A , η _C	Surtension anodique et cathodique	V
μ	Viscosité	kg m ⁻¹ s ⁻¹
μ	Potentiel chimique	J mol ⁻¹
ρ	Masse volumique	kg m ⁻³
Σ(RI)	Tension liée à la résistance de la solution	V
τ	Temps de séjour caractéristique du réacteur avec recyclage	s
Φ	Débit volumique	L h ⁻¹ ou m ³ s ⁻¹
φ	Potentiel électrique	V