

Chapitre III Synthèse bibliographique des mécanismes d'électro-oxydation de composés organiques

Pour des raisons environnementales, tout effluent industriel doit être traité avant rejet, afin d'en diminuer les concentrations en polluants en dessous des limites normatives imposées par la législation. Pour ce qui concerne les composés organiques, ce sont le plus souvent des traitements biologiques qui sont utilisés, pour autant que les polluants organiques soient biocompatibles. Ces procédés basés sur la dégradation des molécules par des micro-organismes sont peu coûteux, mais ils demandent des conditions d'application très strictes ainsi qu'une grande surface disponible. Malheureusement, ils ne peuvent être appliqués à des composés organiques non biocompatibles (polluants organiques toxiques et/ou réfractaires). Dans ce cas, la destruction des composés organiques par voie électrochimique semble être une solution prometteuse [III.1-7].

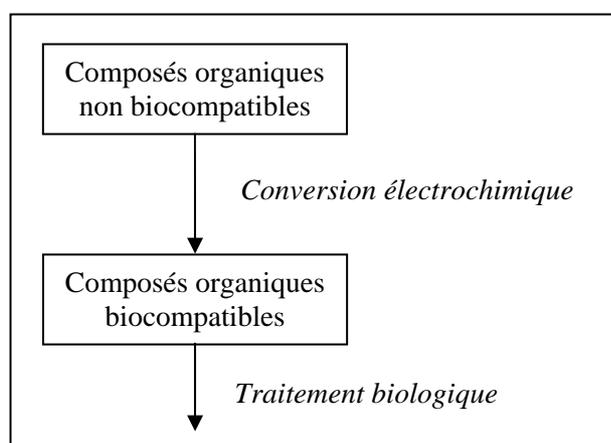
L'électrochimie, étant basée sur le transfert d'électrons (un réactif propre), est susceptible de s'appliquer à un nombre important de polluants dans un contexte de respect total de l'environnement.

L'intérêt récent porté particulièrement à l'électrodestruction de polluants organiques non biocompatibles est dû, en partie, à la souplesse d'adaptation et à la facilité d'automation de la technique électrochimique mais surtout à l'accroissement très net de son efficacité grâce à l'utilisation d'électrodes tridimensionnelles à grande surface spécifique, au développement d'électrodes spécifiques et de cellules électrochimiques au design approprié.

Le traitement électrochimique des composés organiques peut viser deux objectifs distincts [III.5] :

- La *conversion électrochimique* où les composés organiques non biocompatibles sont convertis en composés biocompatibles, dans le but de subir, a posteriori, un traitement biologique, figure III.1.

Figure III. 1 : Schéma de principe de la conversion électrochimique



L'électrode idéale pour réaliser la conversion électrochimique est caractérisée, d'une part, par une grande activité électrochimique pour oxyder partiellement les composés non biocompatibles, comme la plupart des composés aromatiques en cassant leur cycle aromatique, et, d'autre part, par une faible activité électrochimique vis-à-vis de l'oxydation ultérieure des composés plus simples formés, tels que les acides carboxyliques aliphatiques qui sont généralement biocompatibles.

- La *combustion électrochimique* conduit à l'oxydation complète des composés organiques sous forme de CO₂ et H₂O grâce à des électrodes particulières décrites ultérieurement.

Du point de vue énergétique, le traitement des composés organiques non biocompatibles par conversion électrochimique suivi d'un traitement biologique est plus intéressant que la combustion électrochimique, pour autant que les produits formés par conversion électrochimique soient bien biocompatibles.

Dans un processus électrochimique, les composés organiques peuvent être oxydés à l'anode mais aussi dans le compartiment cathodique de la cellule via la production à la cathode d'un agent oxydant puissant, ce qui présente un intérêt économique évident.

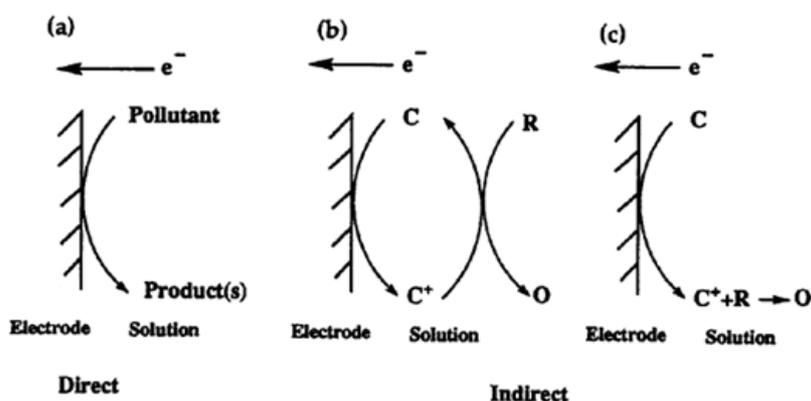
L'objectif de ce chapitre est de présenter une étude bibliographique qui nous permette de définir le système électrochimique, qui sera étudié et optimisé, susceptible de donner les meilleures performances d'électrodestruction de composés organiques. A cet effet, nous présenterons les différents mécanismes d'électro-oxydation anodique, directe ou indirecte, et cathodique indirecte de molécules organiques, ainsi que les propriétés requises pour les électrodes afin d'assurer la meilleure efficacité d'électro-oxydation.

III.1 Mécanismes d'oxydation anodique

Différents mécanismes électrochimiques anodiques permettent d'effectuer l'oxydation de composés organiques présents dans des effluents. Ils peuvent être directs ou indirects selon que la réaction d'oxydation de l'espèce organique a lieu à la surface de l'électrode ou par l'intermédiaire d'espèces actives produites à l'électrode. Dans ce dernier cas, le réactif d'oxydoréduction, agissant comme un

intermédiaire transporteur d'électrons entre l'électrode et le polluant à oxyder, peut être généré électrochimiquement par un processus réversible ou irréversible. La figure III.2 schématise ces différents mécanismes.

Figure III. 2 : Schémas de principe d'une électro-oxydation a) directe, b) indirecte avec processus d'électrogénération réversible de l'intermédiaire réactionnel et c) indirecte avec processus d'électrogénération irréversible de l'intermédiaire réactionnel.[III.6] (C^+ : espèce électro-active intermédiaire, R : polluant à oxyder ; O : produit de l'oxydation de R)



III.1.1 Oxydation anodique directe

III.1.1.1 Propriétés requises des anodes particulièrement efficaces pour oxyder des composés organiques

L'oxydation anodique de tous les composés organiques est théoriquement possible avant le dégagement d'oxygène, dû à l'oxydation de l'eau [III.5-6]. Cependant, en pratique, la réaction d'oxydation des substances organiques étant très lente, on est

confronté à une limitation d'ordre cinétique plutôt que thermodynamique.

Les anodes électrocatalytiques (Pt, Pd,...) permettent d'augmenter la cinétique d'oxydation électrochimique des composés organiques. Malheureusement, lors de l'oxydation de ces composés à un potentiel anodique fixé en dessous de celui du dégagement de l'oxygène, l'activité anodique diminue suite à l'empoisonnement de la surface anodique [III.5,6,8]. Cet empoisonnement est généralement provoqué par la polymérisation, à la surface de l'électrode, de certains composés. Seuls, des potentiels anodiques élevés, supérieurs au potentiel théorique de décomposition de l'eau, permettent l'oxydation des espèces empoisonnantes, régénérant ainsi la surface anodique durant l'oxydation. Si l'on veut obtenir un rendement faradique élevé, il apparaît donc nécessaire de recourir à une électrode à forte surtension de dégagement d'oxygène, permettant de travailler à un potentiel élevé de manière à éviter l'empoisonnement de l'électrode durant l'électro-oxydation, sans entraîner une décomposition trop importante de l'eau.

Par ailleurs, l'anode doit présenter aussi une bonne conductivité électrique de manière à limiter la chute de potentiel lors du passage du courant et la consommation énergétique, ainsi qu'une grande stabilité chimique afin de limiter les coûts liés à sa dégradation.

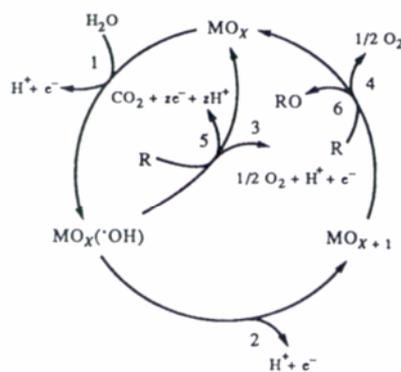
Actuellement, les anodes remplissant au mieux ces impératifs sont des électrodes présentant une surface d'oxyde d'étain (IV) [III.5,6,11-15,17], de dioxyde de plomb (IV) [III.3,9,12,13,15,16] ou le diamant synthétique [III.9,18]. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont décrits ci-après.

III.1.1.2 Mécanismes d'électro-oxydation anodique directe des composés organiques

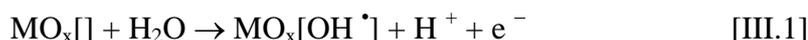
Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type oxyde (MO_x)

Le schéma réactionnel général, proposé par Comninellis, pour l'oxydation des molécules organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x) est représenté à la figure III.3 [III.5,9,20]. Avec ces électrodes, l'oxydation des composés organiques en solution aqueuse ne résulte pas, généralement, d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode. Elle se produit en réalité via le transfert, à la surface de l'électrode, d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes.

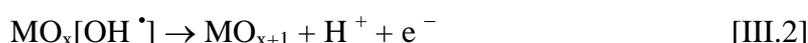
Figure III. 3 : Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x) [III.5]



Dans la première étape (1), H_2O (ou OH^-) en solution acide (ou basique) réagit avec l'anode pour produire des radicaux hydroxyles adsorbés. Dans le cas de la solution acide, l'équation suivante est obtenue :

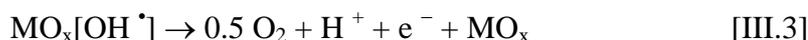


Lors de la seconde étape (2), l'hydroxyle adsorbé peut réagir avec l'oxygène déjà présent dans l'oxyde en transférant l'oxygène du radical hydroxyle adsorbé pour former l'oxyde supérieur MO_{x+1} :



Selon ce schéma, l'oxygène actif se présente sous deux formes différentes : soit l'oxygène actif physisorbé sous forme du radical hydroxyle adsorbé ($\text{MO}_x[\text{OH}\cdot]$), soit l'oxygène actif chimisorbé sous forme d'oxygène inclus dans le réseau de l'oxyde supérieur (MO_{x+1}).

En absence de composés organiques oxydables, ces oxygènes actifs produisent de l'oxygène gazeux (étapes 3 ou 4) :



En présence de composés organiques, par contre, deux mécanismes de dégradation sont possibles :

- Une attaque électrophile du radical hydroxyle (oxygène actif physisorbé) sur le composé organique qui conduit généralement à la combustion complète des composés organiques à la surface de l'anode (étape 5) :



- L'oxydation du composé organique par l'oxyde supérieur (oxygène actif chimisorbé) qui conduit généralement à la formation sélective d'espèces oxydées (conversion) (étape 6) :



Selon ces mécanismes :

- La conversion de composés organiques (oxydation sélective) se produit sur les oxydes supérieurs (MO_{x+1}). Les oxydes comme IrO_2 ou RuO_2 , qui présentent une grande concentration de vacances en oxygène dans leur réseau, forment aisément ces oxydes supérieurs. Avec ce type d'oxyde, il a été montré qu'une partie de l'oxygène dégagé à l'anode provenait en fait de l'oxygène présent dans le réseau de l'oxyde (MO_{x+1}).
- Pour qu'il y ait combustion des composés organiques, la concentration de radicaux hydroxyles adsorbés sur l'anode doit être élevée. Les oxydes présentant peu de vacances en oxygène dans leur réseau, comme SnO_2 et PbO_2 , se sont révélés les plus actifs vu leur faculté plus élevée à adsorber, sur un grand nombre de sites actifs, les radicaux hydroxyles favorisant ainsi la réaction de combustion. Ces oxydes présentent un étage d'oxydation du cation très élevé et/ou contiennent un excès d'oxygène dans le réseau, à la suite du dopage de l'oxyde avec un autre métal possédant un étage d'oxydation plus élevé.

D'après la littérature [III.5,12,13], le mécanisme de dégradation pourrait être aussi radicalaire : la production de radicaux hydroxyles conduisant à une réaction homogène au sein de la solution électrolytique. Dans ce cas, des radicaux organiques, produits comme intermédiaires lors de l'étape d'oxydation, diffuseraient vers la solution pour réagir avec l'oxygène ou d'autres molécules organiques. D'après Comninellis, le schéma réactionnel serait le suivant :

- Formation d'un radical organique par réaction avec un radical hydroxyle selon une réaction d'abstraction d'hydrogène :



- Réaction du radical organique ainsi formé avec l'oxygène produit à l'anode :



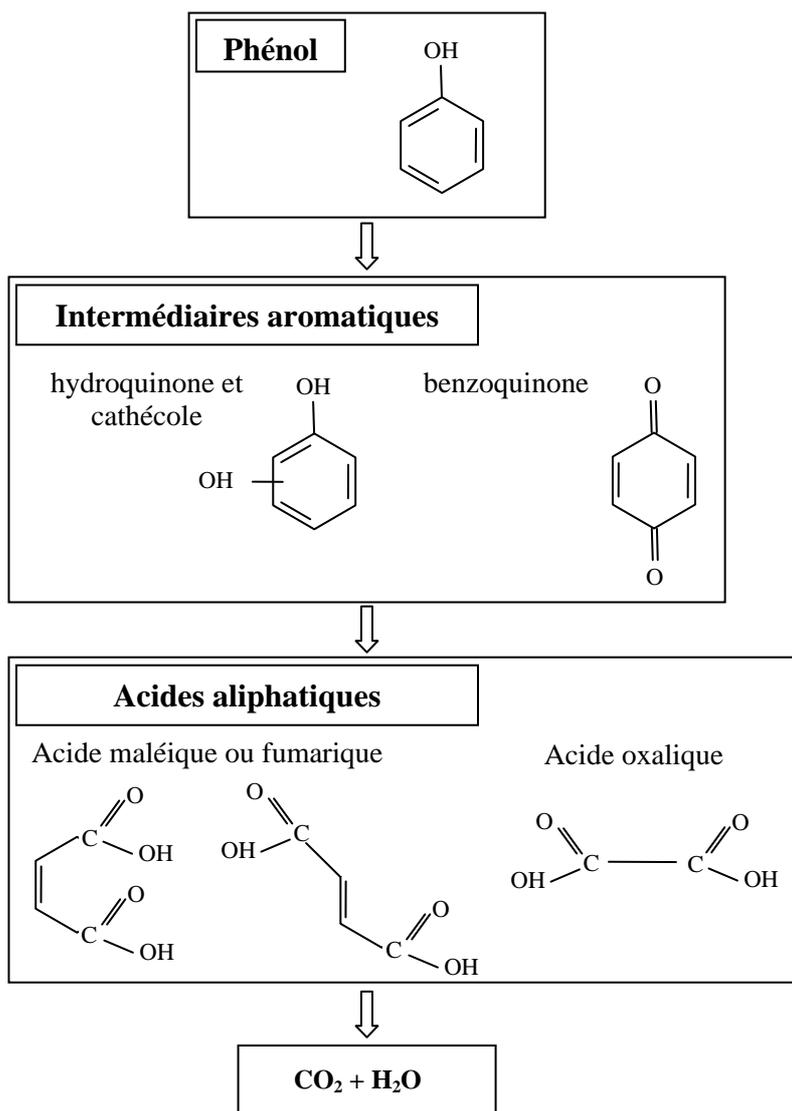
- Réaction du radical formé à l'équation précédente avec une autre molécule organique produisant un hydroperoxyde organique et un nouveau radical organique :



Les peroxydes organiques ainsi formés sont relativement instables, leur décomposition se réalisant souvent par des cassures moléculaires qui produisent de nouveaux intermédiaires à nombre de carbones moindre. Cet enchaînement de réactions se prolonge rapidement jusqu'à la formation de dioxyde de carbone et d'eau.

Pour le phénol, il a été mis en évidence que l'électro-oxydation anodique sur une électrode recouverte de SnO₂ répond au mécanisme réactionnel présenté à la figure III.4 [III.5,8,14,24,]. Par ailleurs, il est à préciser, pour cette anode SnO₂, que les intermédiaires aromatiques apparaissant dans ce mécanisme ne sont produits qu'en très faibles quantités et que les acides aliphatiques sont rapidement oxydés. La combustion du phénol est donc favorisée à la surface d'une anode SnO₂.

Figure III. 4 : Mécanisme d'électro-oxydation du phénol à la surface d'une anode recouverte de SnO_2 [III.5,8,14,24,]



Mécanismes d'électro-oxydation anodique directe sur le Pt et le diamant synthétique

Sur une électrode de Pt [III.5-9,14,18,21-24], où la concentration de radicaux hydroxyles est très faible, la dégradation des molécules organiques est peu étendue et peut présenter dès lors une sélectivité. Ainsi, pour le phénol, bien que les intermédiaires réactionnels produits lors de l'oxydation sur une anode en Pt sont les mêmes que ceux intervenant dans le mécanisme relatif à une anode SnO₂, présenté à la figure III.4, il a été mis en évidence que, sur une anode en Pt, les composés aromatiques y sont produits en large quantité et que cette électrode est pratiquement électrochimiquement inactive vis-à-vis de l'oxydation des composés aliphatiques. En outre, comme déjà signalé, sur une anode en platine, se pose le problème de l'empoisonnement de l'électrode suite à la formation d'un film polymérique à sa surface (cf. III.1.1.1).

Sur une anode en diamant synthétique, les composés organiques subissent une combustion, à des surtensions importantes, via la formation d'un intermédiaire actif, probablement le radical hydroxyle électrogénéré et physisorbé [III.9,18].

III.1.2 Oxydation anodique indirecte

Dans le cas d'oxydation anodique indirecte, la principale réaction se produisant à l'anode n'est pas la dégradation des polluants organiques présents en solution, mais l'oxydation d'intermédiaires, des réactifs redox, qui se réduiront ensuite dans la solution en oxydant les polluants organiques. Le processus d'électro-oxydation indirecte peut être réversible ou irréversible, comme déjà illustré à la figure III.2.

Pour que les processus d'oxydation anodique indirecte présentent une efficacité maximale, il est nécessaire que :

- le potentiel auquel l'intermédiaire redox oxydant est produit ne soit pas proche de celui correspondant au dégagement d'oxygène car, alors, une grande proportion du courant ne serait pas employée pour la réaction désirée ;
- la vitesse d'électrogénération de l'intermédiaire redox oxydant soit élevée ;
- la vitesse d'oxydation des polluants organiques par l'intermédiaire redox oxydant soit plus élevée que toute réaction compétitive ;
- l'adsorption, à la surface de l'anode, de polluants ou de toute autre espèce, soit minimale sous peine d'avoir une vitesse d'électrogénération de l'intermédiaire redox oxydant fortement ralentie.

Lors de l'oxydation anodique indirecte réversible, le polluant organique est oxydé en solution par un médiateur, intermédiaire redox [III.6,25-34] : la plupart du temps, un métal de transition porté à sa valence la plus élevée (tableau III.1). Le médiateur réduit sera ensuite réoxydé à l'anode et pourra participer à un nouveau cycle de dégradation.

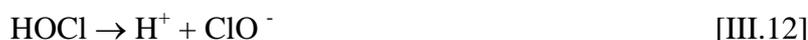
Tableau III. 1 : Couples médiateurs redox les plus utilisés pour l'oxydation anodique indirecte réversible de polluants organiques

Couple médiateur	Potentiel standard de réduction ($V_{vs.SHE}$)
Ag(I/II)	1.98
Co(II/III)	1.82
Ce(III/IV)	1.44
Fe(II/III)	0.77

Etant donné les potentiels d'électrode nécessaires pour oxyder l'ion médiateur à sa valence la plus élevée, les anodes utilisées doivent présenter une surtension d'oxygène élevée afin de ne pas diminuer le rendement faradique pour la réaction visée par suite de la production d'oxygène gazeux. Les anodes généralement utilisées sont de type titane platinisé ou platine.

La dégradation par oxydation anodique indirecte peut également être irréversible. Deux techniques sont proposées :

- L'oxydation indirecte par réaction avec de l'hypochlorite [III.2,6,35-38]. Ce dernier est produit par réaction de l'eau avec du Cl₂ généré électrochimiquement à l'anode par oxydation d'ions chlorures présents en solution. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



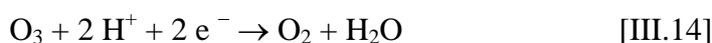
Lorsque le pH est inférieur à 5, c'est la formation de Cl₂ qui est nettement favorisée, l'HClO n'étant pas stable dans ces conditions. Il est donc nécessaire de maintenir le pH à une valeur supérieure à 5 si l'on souhaite obtenir une certaine efficacité de production de HClO et éviter toute perte de chlore gazeux. Les anodes utilisées pour générer du chlore gazeux sont du type DSA (IrO₂, RuO₂ ou RuO₂/IrO₂) ou SPR (SnO₂-PdO-RuO₂-TiO₂).

- L'oxydation des composés organiques par l'ozone, O₃ [III.6,38-40], préalablement produit par oxydation de l'eau à la surface d'une anode suivant la réaction :



Deux mécanismes d'oxydation du polluant organique sont à considérer :

- Selon le premier mécanisme, le composé est oxydé directement par l'ozone, ce dernier étant réduit alors avec production d'oxygène selon la réaction suivante :



Selon cette réaction, le pouvoir d'oxydation de O_3 est très élevé étant donné que son potentiel standard de réduction est de $2.07 \text{ V}_{\text{vs SHE}}$.

- Le second mécanisme fait intervenir des radicaux générés par la décomposition de l' O_3 , ces radicaux oxydant les composés organiques.

Comme la production par électrolyse de l'ozone est moins aisée thermodynamiquement que celle de l'oxygène gazeux, il est indispensable, pour arriver à le produire avec une efficacité de courant correcte, de choisir une anode à très forte surtension de dégagement d'oxygène et d'appliquer une densité de courant élevée, cette dernière contribuant à obtenir un potentiel d'électrode anodique important. L'addition d'adsorbant, comme F^- , BF_4^- , ou PF_6^- , favorise la réaction de production de l'ozone en bloquant le mécanisme de dégagement d'oxygène.

Ces divers procédés d'oxydation anodique indirecte réversibles ou non permettent de maintenir la concentration en espèces électrochimiquement actives à un niveau constant et suffisamment élevé pour que la réaction ne soit pas contrôlée par la diffusion à la surface de l'électrode.

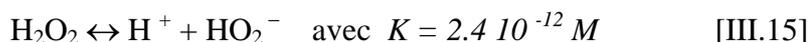
Néanmoins, ces types de traitement ont pour conséquence le problème de la récupération ultérieure des intermédiaires en solution, à savoir :

- des ions métalliques, dont certains font partie de la classe des métaux lourds, si l'oxydation a lieu via des couples redox d'ions métalliques ;
- des ions Cl^- lorsque le processus fait intervenir la formation d' HClO . La concentration en NaCl doit être au minimum de 1 M pour assurer une bonne efficacité de courant pour la production de l'ion hypochlorite [III.35-37]. Notons que ce procédé présente, de plus, un inconvénient majeur : la formation de composés organochlorés dont certains sont volatiles et/ou cancérigènes ;
- des ions BF_4^- si le processus d'oxydation anodique indirecte implique la formation d'ozone. En effet, la production de l'ozone avec une efficacité de courant de 45% requiert un électrolyte contenant 62%_{poids} HBF_4 . En outre, la densité de courant doit être de 2000 A/m^2 [III.6]. Tout ceci limite très sensiblement son champ d'application.

III.2 Oxydation indirecte à la cathode

L'électro-oxydation de polluants organiques via des mécanismes cathodiques indirects se base sur la production à la cathode de peroxyde d'hydrogène. Ce procédé possède en effet un certain nombre d'avantages. Tout d'abord, l' H_2O_2 est un oxydant puissant pouvant être produit à la cathode dans des conditions douces par réduction de l'oxygène, injecté dans le compartiment cathodique sous forme d'air, d'air enrichi ou d'oxygène pur. Par ailleurs, la réaction d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène conduit à la production d'eau, ce qui n'entraîne aucune pollution de l'effluent. Sa

forme active majoritaire sera H_2O_2 ou HO_2^- selon que le pH est acide ou basique. L'équilibre de la dissociation du peroxyde [III.6] est exprimé par la relation :



III.2.1 Production électrochimique de H_2O_2

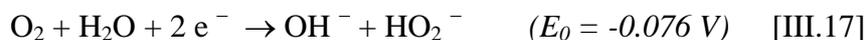
[III.7,37-39,41-46]

L'électrolyse a déjà été utilisée en chimie, il y a longtemps, pour produire du peroxyde d'hydrogène. Autrefois, le réactif était fabriqué par électrolyse via la formation du persulfate à l'anode qui était ensuite hydrolysé. Cette technologie était cependant très consommatrice d'énergie et ne pouvait être envisagée pour une production à grande échelle ; elle fut ainsi remplacée par la réduction de l'oxygène par de l'hydrogène en présence d'anthraquinone comme catalyseur. Ce procédé requiert de l'hydrogène et de grandes quantités de solvant non aqueux, ce qui limite nettement son intérêt pour la production de peroxyde d'hydrogène à petite échelle. Pour cette raison, se sont développés des procédés de production du réactif par réduction cathodique de l'oxygène suivant les réactions suivantes, selon que le milieu est acide ou basique :

en milieu acide :



en milieu alcalin :



Ces réactions ont lieu avec des rendements assez élevés à la surface de certaines électrodes, parmi lesquelles les électrodes en

mercure, or et carbone. En effet, avec d'autres matériaux, ce sont les réactions III.18 et III.19 qui prédominent :

en milieu acide :



en milieu basique :



Dans ces processus, selon la nature des électrodes, la réduction de l'oxygène implique le transfert de 2 ou 4 électrons. En fait, quelle que soit la nature de l'électrode, les molécules d'oxygène sont adsorbées à leur surface selon une adsorption dissociative. Si la vitesse de transfert d'électrons est plus rapide que la vitesse de dissociation de l'O₂ adsorbé sous forme d'atomes O, le peroxyde d'hydrogène sera produit comme intermédiaire réactionnel stable ; l'O₂ est réduit par le transfert de 2 électrons. Si la vitesse de dissociation est plus grande que celle du transfert d'électrons, le peroxyde d'hydrogène ne sera pas formé et l'O₂ sera directement réduit en H₂O par le transfert de 4 électrons.

Pour des raisons économiques et écologiques, une bonne mise en œuvre de la réaction [III.16] requiert l'utilisation d'une cathode en carbone et le développement d'une technologie permettant de résoudre les problèmes liés à la faible solubilité de l'oxygène dans les solutions aqueuses, ainsi qu'au transfert de masse.

En travaillant avec des cathodes planes [III.7,47], vu les limitations liées au transfert de masse, la densité maximale de courant doit être inférieure à 1 mA.cm⁻², ce qui correspond à une production de H₂O₂ inférieure à 20 μmol.cm⁻².h⁻¹. Des procédés ont donc été développés sur base, d'une part, d'électrodes tridimensionnelles à grande surface comme le carbone vitreux réticulé (RVC) ou, d'autre part, de cathode à diffusion gazeuse. Cette dernière est constituée

principalement de deux couches de carbone-PTFE superposées : l'une de ces couches, étant mise en contact avec l'O₂ qui est introduit directement à l'intérieur de l'électrode sous pression atmosphérique, permet de fournir l'oxygène à l'autre couche qui est la couche réactive en contact avec la solution. Ces deux types d'électrodes ont permis d'accroître par un facteur 100 à 1000 la cinétique de production du peroxyde d'hydrogène. Des pilotes existent mais leur utilisation est limitée à la production de HO₂⁻ dans des milieux fortement alcalins. Des études de laboratoire ont toutefois démontré que les deux types de cathodes peuvent être avantageusement utilisées en milieu neutre et acide pour la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène.[III.7,47]

III.2.2 Oxydation des composés organiques par H₂O₂ électrogénéré cathodiquement

En absence de transfert électronique aux électrodes ou d'un autre agent réactionnel, le pouvoir oxydant du peroxyde est attribué à la réaction III.20. Le potentiel élevé de cette réaction place donc le peroxyde d'hydrogène dans le groupe des agents oxydants les plus puissants.



Néanmoins, l'oxydation des composés organiques par du peroxyde d'hydrogène ne permet que rarement d'aboutir à la combustion complète des composés organiques avec production finale de CO₂ et de H₂O. Ainsi, pour le formaldéhyde, l'oxydation par H₂O₂ électrogénéré s'effectue de manière efficace mais, malheureusement, avec comme produit final la formation d'acide formique [III.28,33,35,37,52] ; la combustion complète ne peut être obtenue sans ajout en solution de Fe(II), comme expliqué ci-dessous.

III.2.3 Mécanisme d'oxydation indirecte à la cathode « Electro-Fenton » : oxydation des composés organiques selon le mécanisme de Fenton, avec production cathodique du H_2O_2

[III.3,4,7,17,36,38,39,40,42,45-47,49-52,54,56-65]

En milieu acide, le pouvoir oxydant du peroxyde peut être exalté si l'électrolyte contient des ions fer en solution. Le radical OH^\bullet pourra alors être produit au sein de la solution par réaction entre H_2O_2 et l'ion Fe^{2+} selon la *réaction de Fenton* :



Le radical hydroxyle OH^\bullet est un agent oxydant très puissant, $E^\circ = 2.8 V_{vs SHE}$, il conduit à la déshydrogénation (équation III.22) ou l'hydroxylation (équation III.23) des réactifs organiques suivant des réactions homogènes :

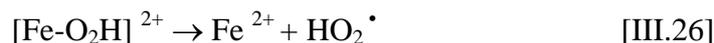
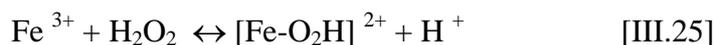


Lors de la réaction de Fenton, l'ion Fe^{3+} est formé, ce qui implique la nécessité de régénérer du Fe^{2+} . Quatre mécanismes peuvent être envisagés :

- la réduction du Fe^{3+} à la cathode :



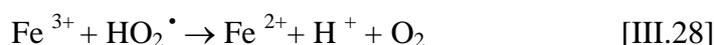
- la réaction avec le peroxyde selon les deux équations suivantes :



- la réaction avec des radicaux organiques :



- la réaction avec des radicaux hydroperoxydes HO_2^{\bullet} :



Notons que le radical hydroperoxyde, HO_2^{\bullet} , formé lors de la réaction [III.26], est aussi susceptible d'oxyder des composés organiques mais avec une efficacité moindre étant donné que son pouvoir oxydant, $E^{\circ} = 1.7 \text{ V}_{\text{vs SHE}}$, est bien inférieur à celui du radical hydroxyle OH^{\bullet} [III.6,38,56]. Il ne faut pas perdre de vue, en outre, que l'ion Fe^{3+} (réactions [III.25] et [III.26]) est un catalyseur nettement moins actif que l'ion Fe^{2+} (réaction [III.21]) pour la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène, [III.42]. Dès lors, la dégradation électrochimique sera réalisée essentiellement par les radicaux OH^{\bullet} et non HO_2^{\bullet} .

L'électro-oxydation indirecte à la cathode indirecte par l' H_2O_2 électrogénéré a été testée avec succès sur différents composés organiques tels que formaldéhyde, phénol, crésol, catéchol, hydroquinone, aniline, acide oxalique [III.7,36,42,43,45-47,51,53,54,57,59,63,66-68]. L'ajout d'ions ferreux en solution permet d'obtenir une meilleure minéralisation des composés organiques. Avec ce procédé, le formaldéhyde subit une combustion complète et les oxydations du phénol, aniline, 4-chloroaniline et 4-chlorophénol sont nettement plus avancées par rapport à ce qui est atteint en absence de Fer (II).

Plus particulièrement, il est intéressant de mentionner que l'oxydation du phénol par l' H_2O_2 en présence d'ions ferreux conduit, successivement, aux intermédiaires réactionnels suivants : intermédiaires aromatiques (hydroquinone, catéchol, benzoquinone), acides aliphatiques (maléique, fumarique et oxalique) et le CO_2 et H_2O_2 . Il est à remarquer que ce sont les mêmes intermédiaires que

ceux impliqués dans le mécanisme d'oxydation à la surface d'une anode SnO₂, présenté à la figure III.4.

En outre, il est à remarquer que l'oxydation des composés organiques par des mécanismes cathodiques indirects se fait via des intermédiaires réactionnels qui agissent à vitesse constante au cours du processus et ce dans l'ensemble du volume de l'électrolyte. Le procédé sera donc beaucoup moins sensible au phénomène de diffusion des composés organiques, limitant les réactions lorsque les concentrations en polluant sont faibles, comme observé lors de l'oxydation directe à l'anode.

Ces intermédiaires réactionnels sont produits par différentes réactions avec l'H₂O₂, ce qui nécessite la présence de peroxyde d'hydrogène en quantité élevée. A cet effet, il est indispensable de privilégier une bonne solubilisation de l'oxygène injecté ainsi qu'une excellente diffusion de sa forme solubilisée vers la cathode pour sa réduction en peroxyde.

Si l'objectif visé est l'application de cette technologie électrochimique au traitement d'effluents, il est donc primordial, comme mentionné à la section III.2.1, de travailler avec une cathode en carbone vitreux réticulé (RVC) ou une cathode en carbone-PTFE à diffusion d'oxygène afin d'assurer une cinétique élevée de production de H₂O₂ avec une grande efficacité de courant. Dans ces conditions, la taille de la cellule d'électrolyse et donc l'investissement seront bien entendu plus réduits.

Différentes études [III.4,7,45,46,56,57] ont déjà montré l'apport de l'utilisation de ces cathodes pour l'électrodestruction de différents composés organiques. Les descriptions des technologies utilisées lors de ces études sont reprises aux figures III.5 et III.6, respectivement pour la cathode en RVC et la cathode en carbone-PTFE à diffusion d'oxygène, ainsi qu'au tableau III.2.

Figure III. 5 : Dispositif expérimental utilisé dans la littérature [III.4,45] pour tester l'efficacité du RVC pour électro-oxyder indirectement à la cathode les composés organiques

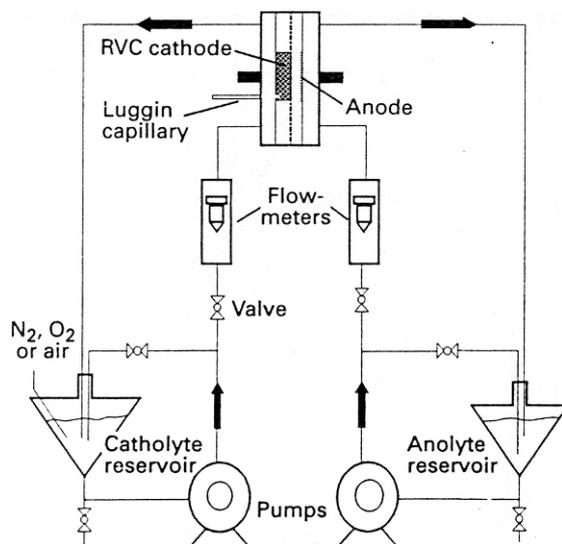
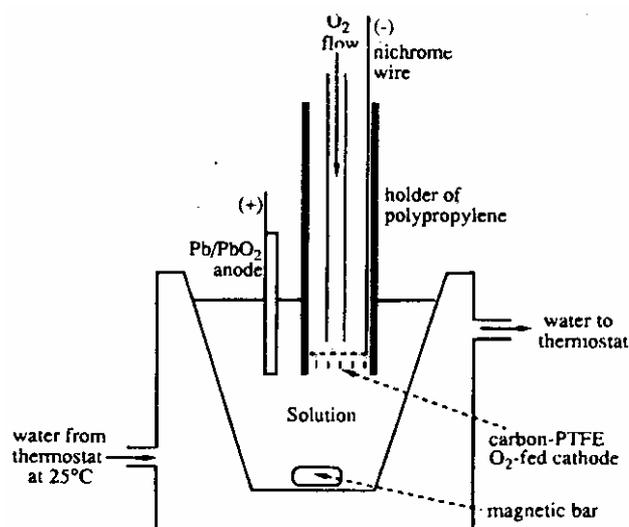


Figure III. 6 : Dispositif expérimental utilisé dans la littérature [III.46,56,57] pour tester l'efficacité de l'électrode en carbone-PTFE à diffusion d'oxygène pour électro-oxyder indirectement à la cathode les composés organiques.



Selon ces études, l'électro-oxydation indirecte selon un mécanisme électro-Fenton à l'aide d'un RVC permet l'oxydation du formaldéhyde présent en solution à raison de 5-200 ppm avec pour produit de réaction l'acide formique ou le CO₂ selon que l'électrolyse se réalise en absence ou en présence de fer [III.45]. Par ailleurs [III.4], l'efficacité de cette électrode a également été mise en évidence pour oxyder le phénol, le crésol, la catéchol, la quinone, l'hydroquinone, l'aniline, l'acide oxalique ou l'amaranth ; pour chacun de ces composés, leur DCO a pu être ramenée de 50-500 ppm à 10 ppm selon une efficacité de courant généralement supérieure à 50%, pour une densité de courant de 200 A/m².

Tableau III. 2 : Conditions opératoires des études d'électro-oxydation indirecte de différents composés organiques selon le mécanisme électro-Fenton, avec pour cathode un RVC ou une cathode carbone-PTFE à diffusion de gaz.
[III.4,45,46,56,57]

cathode	RVC (10 – 30 – 60 – 100 ppi) [III.4,45]	Cathode carbone- PTFE à diffusion gazeuse [III.46,56,57]
Cellule	Filtre-presse [fig.III.5]	Cellule ouverte [fig.III.6]
Electrolyte	[III.4]	[III.46]
	50 mM Na ₂ SO ₄ - pH 2 - 0 ou 1 mM Fe(II) ;	50 mM NaOH ; 0,1 M Na ₂ CO ₃ ; 0,1 M Na ₂ CO ₃ + 0,1 M HNaCO ₃
	[III.45]	[III.56,57]
	10 mM NaOH ; 1 M NaOH ; 10 mM NaCl ; 10 mM HCl ; 0,5 M Na ₂ SO ₄ ; + 0 ou 0,5 mM FeCl ₂ - pH3	50 mM Na ₂ SO ₄ - pH 3 - 1 mM/l FeSO ₄
O ₂	Electrolyte saturé en O ₂ (22,4 mg/l)	60 - 80 ml/min
Température	ambiante	ambiante
I ou E _{cath} fixé	E _{cath} : -600 ou -700 mV _{SCE}	i : 100 - 600 A/m ²
Vitesse électrolyte	0,13 à 0,2 m/s	-
Composés organiques	[III.45] : Formaldéhyde [III.4] : Phénol, acide oxalique, crésol, cathécol, benzoquinone, aniline, hydroquinone, amaranth	[III.46] : Aniline, 4-chloroaniline [III.56,57] : Aniline

En particulier pour une solution à 0.33 mM en phénol (2.31 mM DCO soit 0.07 g/l DCO), l'utilisation d'une cathode RVC en milieu acide et en présence de fer a permis d'oxyder ce polluant partiellement en CO₂ et H₂O et en petites molécules organiques. Pour réduire la DCO résiduelle en dessous de 10 ppm, une consommation énergétique de 1.25 kWh/m³ ou 17.9 kWh/kg_{DCO} a été nécessaire [III.4]. Nous pouvons faire remarquer dès à présent que cette dernière valeur est nettement plus élevée que celle que nous avons obtenue lors de notre étude, comme nous le verrons au chapitre VII.

La cathode en carbone-PTFE à diffusion gazeuse a, quant à elle, montré une certaine efficacité pour oxyder l'aniline ou le 4-chloroaniline, présent en solution selon une concentration de 100 ppm. Il est à noter que les essais explicités dans la littérature pour tester l'efficacité de cette cathode ont été réalisés dans une cellule à un seul compartiment contenant une anode Pb/PbO₂, Ti/Pt/PbO₂ ou une feuille de Pt (figure III.6). La configuration de la cellule a donc pour effet de coupler les réactions anodiques et cathodiques dans le but d'oxyder le polluant organique. Nous reviendrons sur ce système dans la section suivante. Cependant, nous pouvons déjà mettre en évidence que suivant ce schéma de traitement, en milieu basique (pH 10.1-12.7), la DCO de ces composés organiques peut être abaissée à 5 ppm après injection de 33 Ah/l [III.46]. En milieu acide (pH 3) et en présence de fer en solution, 6 Ah/l ont été nécessaires pour abaisser la DCO à 15 ppm [III.57].

III.2.4 Oxydation couplée

Dans une cellule d'électrolyse, il est inévitable que le nombre d'électrons transférés aux deux électrodes soit le même. Dans la plupart des processus électrolytiques, une seule des réactions aux électrodes est exploitée et, en général, on utilise, à la contre-électrode, une réaction produisant le moins d'interférence possible; il s'agit

souvent du dégagement d'oxygène ou d'hydrogène. La possibilité d'utiliser simultanément des réactions anodiques et cathodiques à une même fin permettrait théoriquement de doubler le taux de conversion électrochimique et de diminuer ainsi de moitié le nombre de cellules nécessaires au traitement d'un volume donné de solution, tout en réduisant de moitié la consommation énergétique par volume traité. La formation d'un agent oxydant à la cathode, le peroxyde d'hydrogène, combinée avec la destruction anodique directe ou indirecte, permettrait une telle amélioration.

De tels couplages électrochimiques ont déjà été proposés ces dernières années.

Ainsi, l'électro-oxydation couplée du formaldéhyde avec production in situ d'hypochlorite et de peroxyde d'hydrogène a été étudiée par Do et Yeh [III.7,37]. Les essais ont été effectués en milieu alcalin dans une cellule où les deux compartiments anodique et cathodique sont séparés ; l'anode et la cathode utilisées sont respectivement une SPR (SnO₂-PdO-RuO₂-TiO₂/Ti) et du graphite anodisé. Dans les deux compartiments, le formaldéhyde y est oxydé en acide formique. Après injection d'une charge de 1800 C dans le circuit, le système étudié permet d'atteindre une efficacité de courant de 62 % et un rendement de dégradation du formaldéhyde de 93.2 %, pour des concentrations initiales en formaldéhyde dans l'anolyte et le catholyte respectives de 3000 ppm et 1500 ppm. Ce résultat a été obtenu sous les conditions opératoires suivantes : une concentration initiale en phénol de 2600 ppm, une température de 45°C, 1 M NaCl pour l'anolyte, des densités de courant anodique et cathodique respectives de 41 et 0.75 mA/cm² et pour les électrolyses cathodique et couplée, un débit d'injection de l'oxygène de 13 ml/min.

Do et Yeh ont également testé le même système de couplage électrochimique pour dégrader du phénol en milieu alcalin ou en milieu acide en présence d'ions Fer(II) [III.7,36]. Comparé aux électro-oxydations anodique ou cathodique seules du phénol, la

quantité de phénol dégradée par électro-oxydation couplée, après passage de 1500 C, augmente respectivement de 56.1 % et 178.1 %, pour des conditions opératoires identiques que celles précisées, au paragraphe précédent, pour l'électro-oxydation du formaldéhyde.

Par ailleurs, la destruction électrochimique couplée de l'aniline, de la 4-chloroaniline et du 4-chlorophénol, en milieu alcalin ou acide, a été étudiée, par Brillas et Casado [III.7,46,56,57] dans une cellule à un seul compartiment contenant une anode Pb/PbO₂, Ti/Pt/PbO₂ ou une feuille de Pt et une cathode en carbone et PTFE, avec injection d'oxygène et en présence ou non d'ion Fer(II) en solution, et ce selon le dispositif expérimental présenté à la figure III.6 et au tableau III.2 [III.46,56,57]. Dans ce procédé, le fait que l'électrolyse se réalise sans séparation membranaire a pour conséquence d'induire des réactions supplémentaires mettant en jeu des réactifs et/ou produits liés, d'une part, au processus cathodique et, d'autre part, au processus anodique. Ainsi, le peroxyde d'hydrogène produit à la cathode peut être oxydé anodiquement en O₂ via la formation de radicaux hydroperoxydes HO₂[•], moins actifs que les OH[•], selon les équations III.29 et 30 :



Lors de leurs études, Brillas et Casado ont mis en évidence l'effet très favorable de la présence de Fer(II) sur la vitesse de minéralisation des composés organiques et cela grâce à la formation des radicaux OH[•] en solution, suite à la réaction de Fenton.

De plus, les mêmes auteurs ont également testé l'efficacité d'électrodestruction du 4-chlorophénol dans une cellule à un seul compartiment munie d'une anode en fer et d'une cathode en carbone-PTFE avec injection d'oxygène. Dans ce système électrochimique, la diminution de la DCO résulte principalement de la coagulation des

produits intermédiaires, formés par électro-oxydation, sur le précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formé en cours d'électrolyse ; on parle d'un processus de peroxy-coagulation [III.56,68]. Ce processus de peroxy-coagulation est, cependant, nettement moins efficace pour la destruction des composés organiques présents en solution.

III.3 En conclusion

A la lecture de cette bibliographie, nous pouvons constater que le nombre de systèmes électrochimiques susceptibles d'oxyder des composés organiques est relativement élevé : électro-oxydation anodique directe ou indirecte et électro-oxydation indirecte à la cathode. Selon le système d'électro-oxydation considéré, les mécanismes réactionnels mis en jeu sont différents ainsi que le degré de destruction des polluants organiques par conversion ou combustion.

Ainsi, l'électro-oxydation anodique directe des polluants organiques sur des électrodes de type oxyde MO_x fait intervenir des oxygènes actifs, soit physisorbés (SnO_2 , PbO_2), qui induisent la dégradation par combustion, soit chimisorbés (IrO_2 , RuO_2), qui aboutissent à la conversion des composés organiques. La combustion peut également être obtenue à l'aide d'une anode en diamant synthétique.

Pour l'électro-oxydation anodique indirecte, différents mécanismes peuvent être mis en jeu. Les composés organiques peuvent, en effet, être oxydés par : des médiateurs électrochimiques ($\text{Ag}(\text{I/II})$, $\text{Co}(\text{II/III})$, $\text{Ce}(\text{III/IV})$, $\text{Fe}(\text{II/III})$), l'ion hypochlorite ou l'ozone. L'électro-oxydation via l'un de ces intermédiaires réactionnels permet, si sa concentration est suffisante, que la réaction ne soit pas contrôlée par diffusion à la surface de l'électrode. Néanmoins, se pose le problème de la récupération des médiateurs métalliques, de la présence en concentration très élevée du chlore

nécessaire à la production de l'ion hypochlorite ou des conditions opératoires très strictes de production d'ozone (cf. section III.1.1.3).

Lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode des polluants organiques, ces derniers sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène, oxydant puissant, électrogénéré cathodiquement par réduction d'oxygène préalablement injecté dans le système. L'oxydation des composés organiques par H_2O_2 n'aboutit, cependant, que rarement à leur combustion. Heureusement, l'ajout de Fe(II), en milieu acide, dans l'électrolyte permet la destruction par combustion des polluants organiques grâce aux radicaux OH^\bullet , produits via la réaction de Fenton. Lors du processus d'électro-oxydation indirecte à la cathode, les composés sont donc oxydés par des intermédiaires réactionnels au sein de l'électrolyte, ce processus n'est donc pas limité par la diffusion des composés organiques à la surface de l'électrode. Cependant, afin d'électrogénérer le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène doit préalablement être solubilisé dans la solution et sa forme solubilisée doit diffuser à la surface de la cathode. Le développement technologique récent des électrodes tridimensionnelles tels que le carbone vitreux réticulé et la cathode à diffusion d'oxygène, permet de résoudre ces problèmes avec une efficacité telle que la vitesse de production de H_2O_2 a été augmentée d'un facteur 100 à 1000 par rapport à celle obtenue sur une électrode plane. Cette avancée technologique spectaculaire rend possible l'application de l'électro-oxydation indirecte à la cathode pour le traitement d'effluents industriels.

L'efficacité de l'électrodestruction des composés organiques peut être considérablement améliorée en couplant, dans un même système électrochimique, les oxydations cathodique et anodique, en présence ou non de séparateur entre les deux compartiments de la cellule. Ce couplage, réalisé dans des conditions optimales, conduit notamment à une diminution importante de l'investissement et de la consommation énergétique.