

Chapitre V Comportement du formaldéhyde à l'électro-oxydation couplée

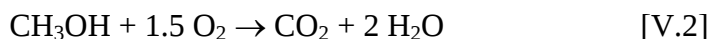
Pour les premiers essais d'électro-oxydation, nous avons choisi d'étudier la destruction électrochimique d'une molécule organique de structure simple, le formaldéhyde.

Ces essais ont permis de mettre au point le dispositif expérimental d'électrolyse et de tester la reproductibilité des résultats.

Au cours de la recherche, l'efficacité de la destruction couplée de la DCO a été comparée à celle atteinte lors des seules destructions anodique et cathodique. Par ailleurs, les concentrations en DCO, méthanol, formaldéhyde et en acide formique ont été suivies en cours d'électrolyse, ce qui a permis d'esquisser le mécanisme réactionnel de dégradation du polluant.

V.1 Essais préliminaires et analyse de la reproductibilité

Les différentes solutions électrolytiques de formaldéhyde ont été préparées à partir d'une solution de base titrant 37 % poids en formaldéhyde et 10 à 15 % de méthanol, ce dernier permettant de stabiliser le formaldéhyde en solution. Avec une solution de base titrant 12.5 % de méthanol, la solution à 1 g/l de formaldéhyde présentera une DCO de 1.57 g/l. Selon les équations V.1 et V.2, on peut observer en effet qu'à x g/l de formaldéhyde et y g/l de méthanol correspond une DCO s'élevant respectivement à $(x \cdot 32/30)$ g/l et $(y \cdot 32 \cdot 1.5/32)$ g/l.

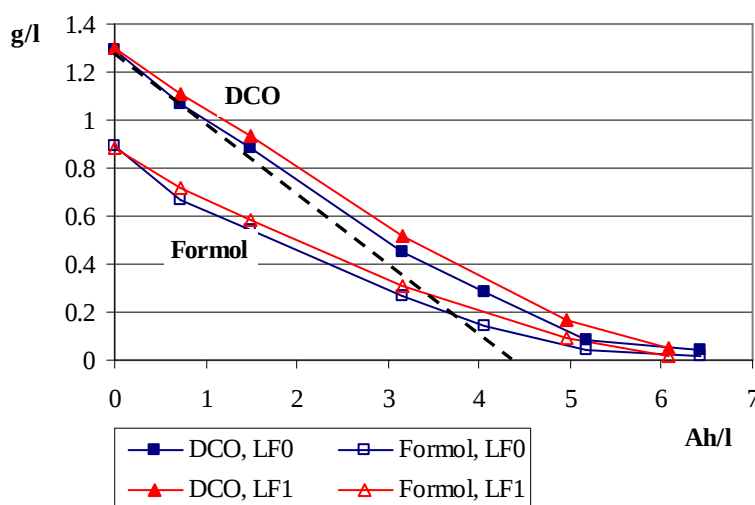


La reproductibilité des résultats d'électrodestruction a été vérifiée au cours de deux expériences d'électrolyse couplée, menées dans les mêmes conditions opératoires, reprises au tableau V.1, suivant le dispositif expérimental repris à la figure IV.12 (chapitre IV). La figure V.1 montre, pour ces expériences, l'évolution des concentrations en DCO et formaldéhyde en cours d'électrolyse.

Tableau V. 1 : Conditions opératoires pour les essais de reproductibilité d'électro-oxydation couplée du formaldéhyde

<i>LF0 et LF1</i>	
Dispositif expérimental	Electrolyse couplée (figure IV.12)
Anode	Mousse de Ti recouverte de SnO ₂ et de Sb ₂ O ₃
Cathode	RVC
Electrolyte	Solution de formaldéhyde à 0.9 g/l, (conductivité 24.4 mS/cm) + 80 mg/l Fe + 0.25 M Na ₂ SO ₄
Densité de courant	200 A/m ²
Séparateur	Daramic
Débit de l'électrolyte	300 ml/min
Stabilisation pH	3.1-3.5
Injection d'O ₂	30 ml/min
Durée	7 heures
Température	Ambiante

Figure V. 1 : Evolution de la DCO et de la concentration en formaldéhyde lors des essais de reproductibilité d'électrolyse couplée du formaldéhyde



Nous y observons que les courbes relatives aux évolutions des concentrations en DCO et en formaldéhyde, mesurées au cours des deux essais, sont superposables, ce qui témoigne de l'excellente reproductibilité des expériences et de la stabilité des électrodes. On notera, en outre, que :

- la droite en trait discontinu, représentant la dégradation théorique de la DCO en fonction du courant injecté, suit assez bien les courbes expérimentales jusqu'à environ 0.7 g/l DCO. L'écart devient ensuite plus important sans atteindre cependant des valeurs préjudiciables ; les rendements globaux de dégradation de la DCO, pour passer de 1.3 g/l de DCO à 0.04 g/l environ, sont en effet proches de 70-71 %, ce qui est assez remarquable ;

- la concentration en formaldéhyde et la DCO atteignent des valeurs quasi nulles pour des charges électriques (Ah/l) injectées semblables de 6 à 6.5 Ah/l, les taux de dégradation du formaldéhyde et de la DCO étant toujours quasi similaires, quel que soit le nombre d'Ah/l injecté dans le circuit. Ceci montre que le formaldéhyde n'est pas réduit de manière préférentielle par rapport à ses produits de dégradation, il n'y a donc pas de sélectivité entre l'électrodégradation du formaldéhyde et celle des intermédiaires réactionnels. Le couplage d'électro-oxydation utilisé favorise bien la combustion du formaldéhyde.

Il serait intéressant de déterminer si cette capacité d'oxyder le formaldéhyde et ses produits de dégradation est liée soit à l'oxydation anodique, soit à l'oxydation indirecte à la cathode ou à la combinaison des deux mécanismes réactionnels. La comparaison des résultats d'électro-oxydations anodique, cathodique et couplée, discutée dans la section suivante, permettra de répondre à cette question.

V.2 *Electrodestruction couplée, anodique ou cathodique*

Afin de déterminer l'implication de l'oxydation anodique, sur l'anode $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$, et de l'oxydation indirecte à la cathode, via le mécanisme Electro-Fenton, lors de l'électrodestruction couplée du formaldéhyde, nous avons réalisé trois essais LF3, LF5 et LF6.

Les conditions opératoires générales ont été similaires à celles de l'essai LF0 (tableau V.1) ; toutefois, c'est une membrane Nafion 350 qui a été utilisée comme séparateur et, en outre, la densité de courant a été limitée à 100 A/m^2 . Bien entendu, les électrolytes circulant dans les compartiments anodique et cathodique ont été différents selon le type d'électro-oxydation visée. Le tableau V.2 reprend, pour chaque essai, la nature de l'anolyte et du catholyte et il spécifie le type de dispositif expérimental utilisé.

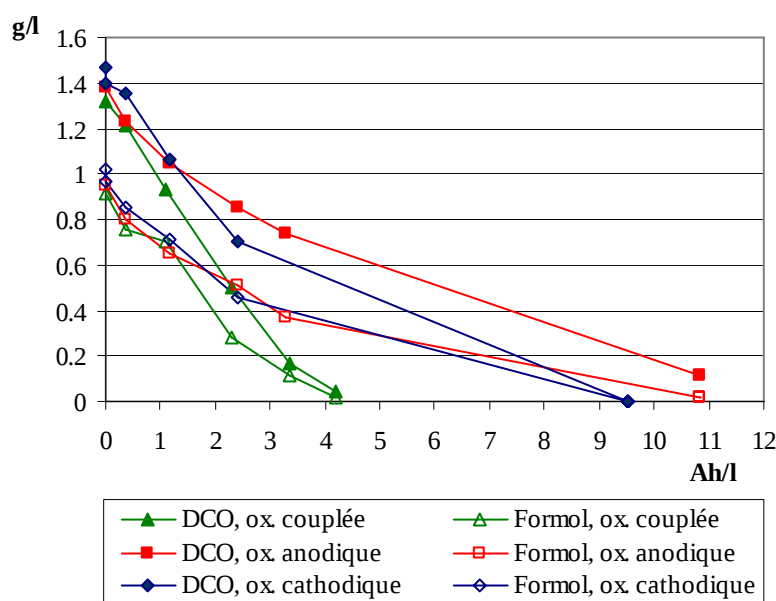
Préalablement à ces essais, nous avons vérifié, sans application de courant, qu'il n'y avait pas d'effet d'osmose à travers la membrane Nafion 350 lorsque le catholyte et l'anolyte étaient de compositions différentes.

Tableau V. 2 : Dispositifs expérimentaux et natures des électrolytes pour les essais d'électro-oxydation anodique, cathodique et couplée du formaldéhyde.

	<i>LF3</i> <i>électro-oxydation</i> <i>couplée</i>	<i>LF5</i> <i>électro-oxydation</i> <i>anodique</i>	<i>LF6</i> <i>électro-oxydation</i> <i>indirecte à la</i> <i>cathode</i>
Dispositif expérimental	Figure IV.12	Figure IV.11	Figure IV.10
Anolyte	Anolyte=Catholyte Formaldéhyde 0.9 g/l	Formaldéhyde 0.95 g/l	Na ₂ SO ₄ 0.25 M
Catholyte		Na ₂ SO ₄ 0.25 M	Formaldéhyde 1 g/l

Les résultats de ces expériences sont présentés à la figure V.2 en terme d'évolution de la concentration en formaldéhyde et de la DCO en fonction du nombre d'Ah/l injecté dans la cellule. Quant à la figure V.3, elle exprime l'évolution du rendement faradique global de dégradation de la DCO en fonction de la DCO résiduelle.

Figure V. 2 : Comparaison des électro-oxydations anodique, cathodique et couplée du formaldéhyde, évolution de la DCO et de la concentration en formaldéhyde.



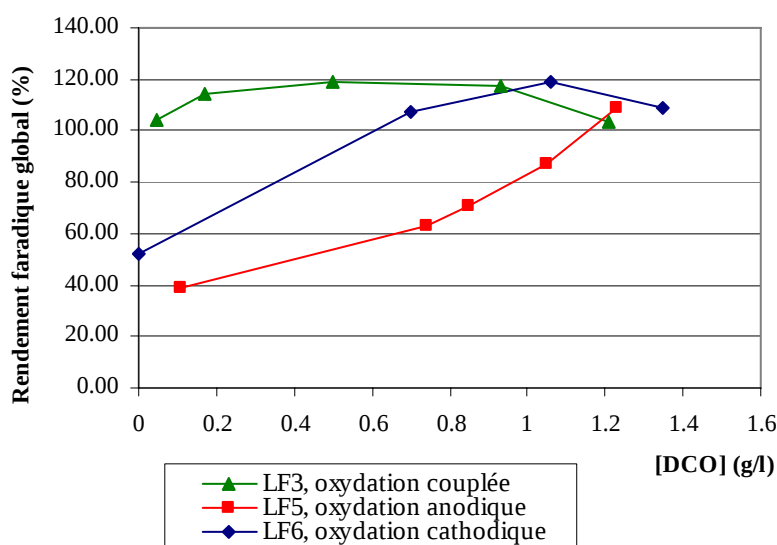
Ces figures V.2 et V.3 montrent très distinctement l'amélioration notable apportée par le couplage électrochimique, par rapport aux seules électro-oxydations anodique ou cathodique, sur la vitesse d'oxydation du formaldéhyde et de la DCO.

On remarque tout particulièrement que :

- grâce à l'électro-oxydation couplée, formaldéhyde et DCO peuvent être totalement dégradés après mise en jeu d'environ 4.2 Ah/l alors que si ce sont les seules oxydations cathodique ou anodique qui sont effectuées, il faut respectivement injecter dans le système près de 9.5 Ah/l ou 10.8 Ah/l (figure V.2) ;

- le couplage des deux oxydations anodique et cathodique permet d'abaisser la DCO de 1.32 g/l à 115 mg/l avec un rendement faradique de 115 % alors que ce rendement ne dépasse pas 60 % et 40 % lors des seules électro-oxydations, respectivement cathodique et anodique (figure V.3) ;
- dans le cas de la seule électrodestruction anodique, le rendement faradique global descend de manière assez régulière de 108 % à 40 % au fur et à mesure que la concentration en DCO passe de 1.23 g/l à 100 mg/l. Pour l'électrodestruction cathodique seule, le rendement faradique croît d'abord de 109 % à 119 % lorsque la DCO passe de 1.35 à 1.06 g/l ; il décroît ensuite légèrement de 119 % à 108 % pour une diminution de la DCO de 1.06 à 0.7 g/l, pour descendre finalement de manière nettement plus prononcée à 52 % lorsque la DCO est abaissée à 10 mg/l. Lors de l'électro-oxydation couplée, nous observons en début d'électrolyse, comme dans le cas de l'électro-oxydation indirecte à la cathode seule, un accroissement du rendement faradique, de 105 % à 117 %. Ensuite, le rendement faradique reste plus ou moins constant, proche de 118 %, jusqu'à une DCO de 170 mg/l ; en deçà de cette dernière, le rendement faradique diminue mais il atteint encore 105 % pour une DCO finale abaissée à 40 mg/l (figure V.3).

Figure V. 3 : Comparaison des électro-oxydations anodique, cathodique et couplée du formaldéhyde en terme d'évolution du rendement faradique de destruction de la DCO en fonction de la concentration de cette dernière en cours d'électrolyse.



Ces résultats indiquent que la capacité de l'électro-oxydation couplée, à oxyder le formaldéhyde et ses produits de dégradation, est liée aux mécanismes d'oxydation anodique et cathodique. Ces derniers ne favorisent donc pas la conversion du formaldéhyde, ils conduisent tous deux à sa combustion. En effet, la diminution de la DCO en fonction du nombre d'ampères-heures utilisés suit toujours une courbe similaire à celle trouvée pour le formaldéhyde, et, en particulier, l'annulation de la concentration en formaldéhyde demande un nombre d'Ah/l qui conduit également à l'annulation de la DCO (figure V.2).

En outre, il est à remarquer qu'en début d'électrolyse, pour les électro-oxydations cathodique seule et couplée, l'oxydation via la formation de peroxyde d'hydrogène s'amorce difficilement. Le

rendement faradique global de destruction de la DCO lors de la première prise d'échantillon, après passage de 0.37 Ah/l (correspondant à une DCO de 1.35 et 1.21 g/l pour l'électro-oxydation respectivement cathodique et couplée), est inférieur de 10 % à celui relatif à la deuxième prise d'échantillon, après passage de 1.15 Ah/l. Ceci peut s'expliquer sur base des évolutions des concentrations en formaldéhyde et en DCO en fonction de la quantité de courant injectée, reprises à la figure V.2. Nous y observons qu'avant passage du courant, ces concentrations diminuent à raison de 5 %, par suite de l'adsorption de formaldéhyde sur le RVC. Cette adsorption a pour conséquence, en début d'électrolyse, de perturber le système d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol via le mécanisme Electro-Fenton.

Etant donné les concentrations finales en formaldéhyde et en DCO obtenues lors des électrolyses cathodique et couplée, il est important de noter que l'adsorption du formaldéhyde sur le RVC n'a pas eu pour effet d'influencer l'efficacité globale de l'électro-oxydation selon le mécanisme Electro-Fenton du formaldéhyde et de ses produits de dégradation. De plus, les différents essais d'électro-oxydation ayant été réalisés avec la même cathode en RVC, et n'ayant pas observé, d'un essai à l'autre, de diminution de l'efficacité de destruction de la DCO, il apparaît que le formaldéhyde ne s'accumule pas sur le RVC lors des différents essais d'électrolyse mais bien que le formaldéhyde adsorbé à la surface du RVC est détruit en cours d'électrolyse.

Par ailleurs, les rendements faradiques supérieurs à 100 % observés en début d'électrolyse pour les électro-oxydations exclusivement anodique ou cathodique peuvent s'expliquer par, d'une part, l'adsorption du formaldéhyde à la surface de l'électrode et/ou, d'autre part, par le fait que, pour l'oxydation indirecte à la cathode, le mécanisme Electro-Fenton a pour conséquence d'induire un mécanisme d'oxydation des composés organiques radicalaire et pour l'oxydation anodique, la littérature (cf. section III.1.1.2) propose également la possibilité d'un mécanisme radicalaire.

A ce stade, il nous a paru important de comparer les résultats d'électrodestruction du formaldéhyde obtenus ici à ceux rapportés dans la littérature. Tout d'abord, il convient de signaler que les expériences d'électro-oxydation indirecte à la cathode via le mécanisme Electro-Fenton, présentés dans cette thèse, conduisent à la combustion du formaldéhyde, ce qui n'est pas le cas lorsque l'électro-oxydation indirecte à la cathode via du peroxyde d'hydrogène est réalisée en absence de fer en solution, puisqu'alors il y a conversion sélective du formaldéhyde en acide formique [V.1-5]. Ponce De Leon et Pletcher [V.3] confirment également ce constat lors d'essais d'électrolyse cathodique, menés à potentiel imposé de $-0.6 \text{ V}_{\text{vs.SCE}}$, de solutions à concentration en formaldéhyde inférieure à 20 ppm, en présence ou non de fer en milieu chlorhydrique ($\text{pH} = 3$) saturé en oxygène. La cathode utilisée était du RVC 60 ppi.

Pour évaluer réellement nos performances, on se référera plutôt à l'étude de Do et Yeh [V.4] qui ont testé l'électro-oxydation couplée du formaldéhyde par le peroxyde d'hydrogène et l'ion hypochlorite électrogénérés, respectivement sur une cathode en graphite et une anode SPR. Ils ont obtenu, pour un anolyte et un catholyte indépendants, titrant chacun initialement 1 g/l de formaldéhyde, un rendement de dégradation du formaldéhyde en acide formique de 94 % après injection d'une charge électrique de 2100 C, en travaillant à 45°C et à un pH de 13, avec un débit d'injection d'oxygène de 13 ml/s, sous une densité de courant de 7.5 A/m^2 du côté cathodique et 410 A/m^2 du côté anodique, les volumes du catholyte et de l'anolyte s'élevant respectivement à 250 et 120 ml. Lors de notre essai d'électro-oxydation couplée, réalisé à 100 A/m^2 et sur un électrolyte de 300 ml à 0.9 g/l de formaldéhyde (LF3), pour la même charge électrique de 2100 C, nous avons obtenu un rendement de destruction par combustion, et non de conversion, du formaldéhyde de 69 %, comme en témoigne l'évolution de la DCO (cf. figure V.2), et ce pour des conditions opératoires nettement moins sévères au niveau de la température et du débit d'oxygène injecté.

V.3 Analyse des mécanismes de destruction électrochimique du formaldéhyde

Dans les essais précédents, nous avons analysé essentiellement l'évolution de la DCO en fonction du temps d'électrolyse. Il est intéressant cependant de suivre comment évoluent, au cours de l'électrodestruction par oxydation, non seulement la concentration en DCO mais aussi la concentration en formaldéhyde ainsi que la concentration en acide formique, sous-produit de dégradation du formaldéhyde. Par ailleurs, vu la présence de méthanol dans les solutions de formaldéhyde, il est utile de déterminer le comportement électrochimique de ce réactif.

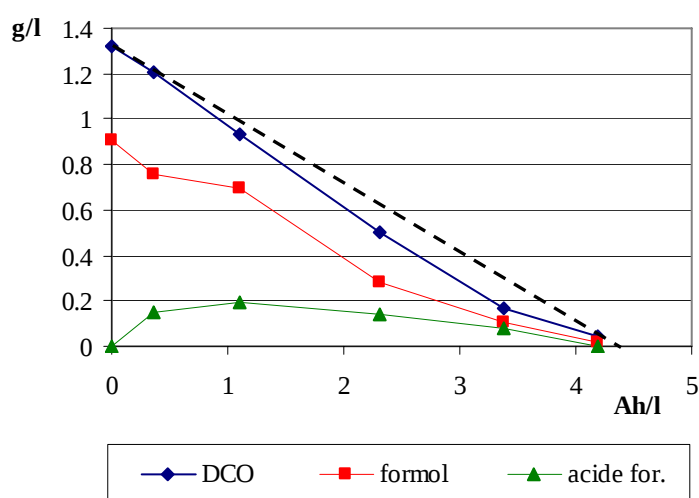
Le tableau V.3 reprend les conditions opératoires générales d'essais de couplage réalisés, d'une part, sur une solution habituelle à 0.9 g/l de formaldéhyde contenant nécessairement du méthanol (LF3) et, d'autre part, sur une solution à 1.3 g/l de méthanol (LM1).

Tableau V. 3 : Conditions opératoires pour les essais LF3 et LM1

	LF3	LM1
Dispositif expérimental	Electrolyse couplée - figure IV.10	Electrolyse couplée - figure IV.10
Anode	Mousse de Ti recouverte de SnO ₂ et de Sb ₂ O ₃	Mousse de Ti recouverte de SnO ₂ et de Sb ₂ O ₃
Cathode	RVC	RVC
Electrolyte	Solution de formaldéhyde à 0.9 g/l, (conductivité 24.4 mS/cm) + 80 mg/l Fe + 0.25 M Na ₂ SO ₄	Solution de méthanol à 1.3 g/l, (conductivité 24.1 mS/cm) + 80 mg/l Fe + 0.25 M Na ₂ SO ₄
Densité de courant	100 A/m ²	100 A/m ²
Séparateur	Nafion 350	Nafion 350
Débit de l'électrolyte	300 ml/min	300 ml/min
Stabilisation pH	3.1-3.5	3.1-3.5
Température	Ambiante	Ambiante

Les résultats de l'électro-oxydation couplée du formaldéhyde (LF3) sont exprimés à la figure V.4 où la droite en traits interrompus représente l'évolution de la concentration théorique en DCO pour un rendement faradique de 100 %.

Figure V. 4 : Evolution des concentrations en DCO, en formaldéhyde et en acide formique en fonction de la charge fournie lors de l'électro-oxydation couplée du formaldéhyde (LF3).



On observe que :

- après injection de 4.2 Ah/l, la concentration en formaldéhyde et la DCO ont été ramenées à quelques mg/l ;
- lors de la dégradation du formaldéhyde, au cours de la mise en jeu des premiers 1.11 Ah/l :
 - la DCO diminue plus rapidement que la droite théorique grâce à l'effet bénéfique du couplage des réactions anodique et cathodique ;

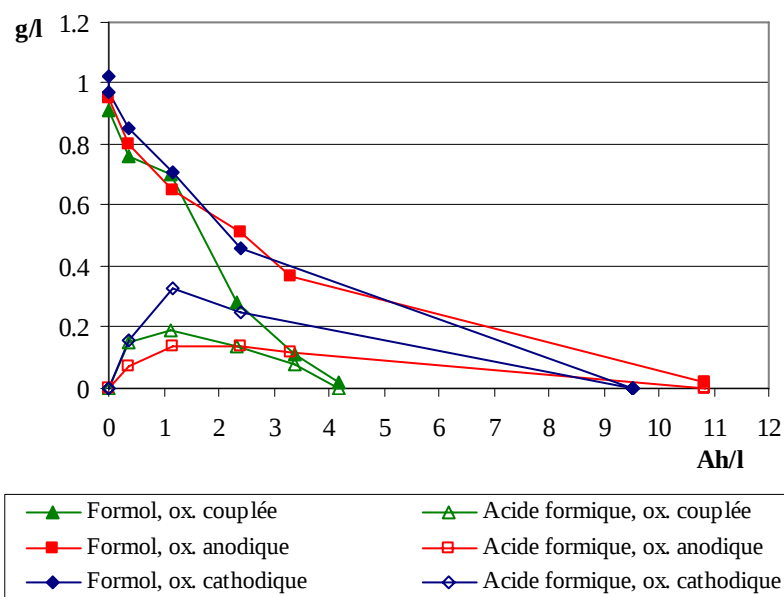
- il y a formation d'acide formique, sa concentration en solution passant de 0 à 0.2 g/l ;
- la concentration en formaldéhyde diminue lentement, passant de 0.9 g/l environ à près de 0.7 g/l ; cette réduction de concentration (23 %) est inférieure à celle de la DCO (30 %). Nous reviendrons à ce constat ultérieurement ;
- pour une injection de courant comprise entre 1.11 Ah/l et 2.31 Ah/l, la concentration en formaldéhyde diminue nettement de 0.7 g/l à 0.28 g/l alors que la concentration en acide formique se réduit faiblement (0.2 g/l à 0.14 g/l) ;
- entre 2.31 Ah/l et 4.2 Ah/l, les dégradations du formaldéhyde, de l'acide formique et de la DCO se poursuivent régulièrement jusqu'à ramener leurs concentrations à quelques mg/l.

Les évolutions des concentrations en formaldéhyde et en acide formique au cours de l'électrolyse témoignent d'un mécanisme réactionnel consécutif où le formaldéhyde est oxydé en acide formique, ce dernier subissant également une oxydation avec la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Par ailleurs, ces évolutions confirment que l'électro-oxydation couplée n'oxyde pas préférentiellement le formaldéhyde par rapport à son produit de dégradation, l'acide formique. En effet, si c'était le cas, la concentration en acide formique aurait augmenté régulièrement avant de décroître une fois la concentration en formaldéhyde quasiment nulle. Il apparaît en fait que l'acide formique produit s'oxyderait même avec une cinétique très grande puisqu'au moment où la cinétique de destruction du formaldéhyde est la plus grande (entre 1.12 et 2.31 Ah/l), il n'y a aucun accroissement de la concentration en acide formique.

On signalera, en outre, que les évolutions des concentrations en formaldéhyde et en acide formique au cours des seules oxydations

anodique ou cathodique (figure V.5) confirment tout à fait le mécanisme réactionnel consécutif, conduisant à la combustion complète du formaldéhyde, que ce soit du côté anodique ou cathodique.

Figure V. 5 : Evolution des concentrations en formaldéhyde et en acide formique en fonction de la charge électrique fournie lors de l'électro-oxydation couplée (LF3), anodique seule (LF5) et cathodique seule (LF6) du formaldéhyde.



Revenons à présent à la réduction de la DCO de 30 % observée en début d'électrolyse (fig. V.4), jusqu'à 1.11 Ah/l, alors que la concentration en formaldéhyde diminue de 23% mais avec formation de 0.2 g/l d'acide formique. Or, par définition, la DCO tient compte de la combustion complète du formaldéhyde en CO_2 et H_2O , ce qui requiert une mole O_2 , alors que pour passer du formaldéhyde en acide

formique, on utilise seulement une demi mole O_2 . Dès lors, en début d'électrolyse, la chute de la DCO résulte, pour une partie seulement, de l'oxydation d'une fraction du formaldéhyde, ce dernier étant oxydé en acide formique ou directement en CO_2 et H_2O , comme observé également dans la littérature [V.3,6,7]. Ceci confirme qu'une grande partie de l'énergie électrique injectée dans le système a été consommée pour des réactions autres que celles liées à l'oxydation du formaldéhyde : il ne peut s'agir que de la dégradation du méthanol présent dans la solution de formaldéhyde.

C'est pour vérifier ce phénomène que l'on a testé le comportement électrochimique d'une solution de méthanol pur. Les conditions opératoires de l'essai, LM1, ont été données précédemment au tableau V.3. Quant aux résultats obtenus, ils sont exprimés sur les figures V.6 et V.7 selon des échelles différentes afin de faciliter leur lecture.

Figure V. 6 : Evolution de la DCO et des concentrations en formaldéhyde et en acide formique, résultant de l'électro-oxydation couplée du méthanol, en fonction de la charge électrique fournie (LM1)

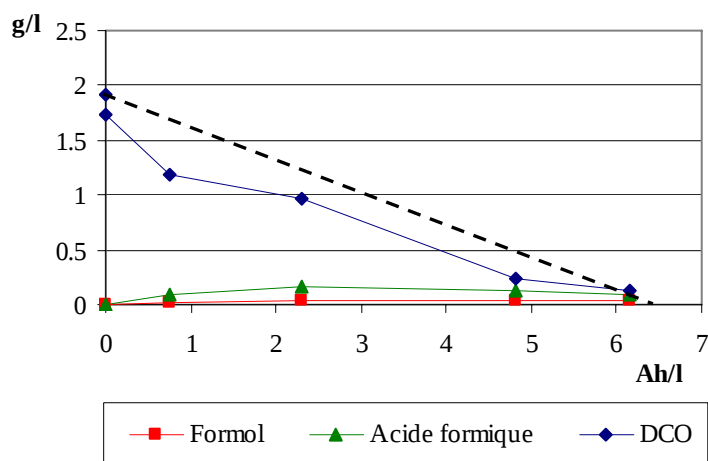
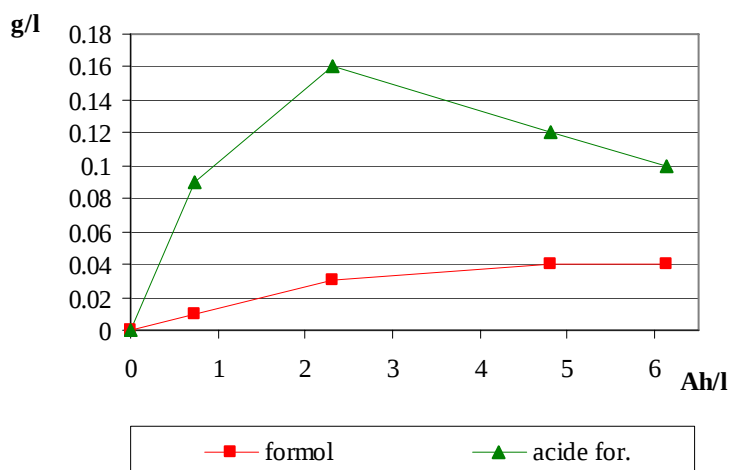


Figure V. 7 : Evolution des concentrations en formaldéhyde et en acide formique, résultant de l'électro-oxydation couplée du méthanol, en fonction de la charge électrique fournie (LM1)



Nous y voyons que :

- La DCO passe rapidement de 1.93 g/l à 1.18 g/l après injection de 0.74 Ah/l dans le système, ce qui correspond à une diminution de 39 % de la DCO. Cette diminution importante et rapide de la DCO, liée à la destruction du méthanol, confirme dans une large mesure les observations effectuées au cours de la dégradation de la solution de formaldéhyde-méthanol en début d'électrolyse.
- La courbe reprenant l'évolution de la DCO est, tout au long de l'électrolyse, située très nettement en dessous de la droite théorique relative à un rendement faradique d'électrodestruction de la DCO de 100 %. Le rendement faradique de destruction de la DCO lors de l'électrolyse couplée, à 100 A/m², du méthanol est donc supérieur à 100 %.

- Lors de la dégradation du méthanol, il y a également formation d'acide formique et dans une moindre mesure de formaldéhyde. Pour une concentration initiale en méthanol de 1.3 g/l, la concentration en acide formique atteint 160 mg/l, après mise en jeu de 2.3 Ah/l, pour 30 mg/l de formaldéhyde. En fin d'essai, au moment où la DCO est de 130 mg/l, les concentrations en acide formique et en formaldéhyde s'élèvent respectivement à 100 et 40 mg/l.

Ceci est en bon accord avec la littérature. On peut y lire, en effet, que le méthanol s'oxyde en produisant successivement du formaldéhyde, de l'acide formique et finalement du CO_2 [V.5,6,8].

Les très faibles concentrations en formaldéhyde et en acide formique observées tout au long de l'électrolyse, comparées à la diminution notable de la DCO, sembleraient indiquer que le méthanol est également oxydé directement en CO_2 ou alors il faut admettre que les intermédiaires, l'acide formique et surtout le formaldéhyde, se dégradent à une vitesse tellement grande que leur présence en solution sera toujours faible, comme ce fut observé pour l'acide formique lors de l'électro-oxydation du formaldéhyde.

V.4 Conclusions

Les essais d'électrodestruction du formaldéhyde et du méthanol ont montré que le couplage électrochimique d'une oxydation anodique sur une électrode $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ et d'une oxydation indirecte à la cathode indirecte Electro-Fenton est très efficace pour la combustion de ces deux composés. En effet, à une densité de courant imposée de 100 A/m², des solutions à 0.9 g/l de formaldéhyde (DCO de 1.3 g/l) ou 1.3 g/l de méthanol (DCO de 1.95 g/l) ont pu être dégradées jusqu'à des concentrations respectives en DCO de 40 mg/l et 130 mg/l avec une efficacité de courant supérieure à 100 %.

Plus précisément, il a été montré que, pour une solution à 1 g/l de formaldéhyde, l'électro-oxydation couplée permet d'atteindre une DCO résiduelle de 100 mg/l avec un rendement faradique de 115 % alors que ce rendement ne dépasse pas 60 % et 40 % lors des électrodestructions, respectivement cathodique et anodique.

Ces performances, déjà très encourageantes, pourraient encore être améliorées. En effet, comme les réactions anodiques et cathodiques sont utilisées dans le but d'oxyder les composés organiques, le rendement faradique maximum théorique serait de 200 %.

Plutôt que d'optimiser le procédé à ce stade de l'étude, il nous a paru plus judicieux de tester l'électrodestruction couplée sur une molécule plus complexe que le formaldéhyde, à savoir le phénol, composé aromatique.