



HAL
open science

VALORISATION ELECTROCHIMIQUE DE L'AZOTE ET DE L'HYDROGÈNE CONTENU DANS L'URINE

Stéphane Bastide, Raihana Benyahia, Lamia Rebiai, Kadiatou Bah, D.
Muller-Bouvet, E. Torralba, Christine Cachet-vivier, Sophia Akkari, Carlos M
Sánchez-Sánchez, Guillaume Hopsort, et al.

► To cite this version:

Stéphane Bastide, Raihana Benyahia, Lamia Rebiai, Kadiatou Bah, D. Muller-Bouvet, et al.. VALORISATION ELECTROCHIMIQUE DE L'AZOTE ET DE L'HYDROGÈNE CONTENU DANS L'URINE. Innover dans les pratiques d'exploitation et de maintenance pour l'assainissement de demain. Enseignements scientifiques et techniques de la phase II du programme Mocopée (2018-2022), Axe 4 (Chapitre 3), Editions Johanet, pp.256-267, 2023, 979-10-91089-48-7. hal-04298155

HAL Id: hal-04298155

<https://hal.science/hal-04298155v1>

Submitted on 22 Nov 2023

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.

VALORISATION ELECTROCHIMIQUE DE L'AZOTE ET DE L'HYDROGENE CONTENU DANS L'URINE

Stéphane Bastide¹, Raihana Benyahia¹, Lamia Rebiai¹, Kadiatou Bah¹, Diane Muller-Bouvet¹, Encarnación Torralba, Christine Cachet-Vivier¹

Sophia Akkari², Carlos M. Sánchez-Sánchez²

Guillaume Hopsort³, Karine Loubière³, Laure Latapie³, Karine Groenen Serrano³, Théo Tzédakis³

Melissa Lopez-Viveros⁴, Sam Azimi⁴, Vincent Rocher⁴

¹ Université Paris Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, 94320 Thiais, France – christine.cachet-vivier@cnrs.fr

² Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

³ Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

⁴ Direction de l'innovation, SIAAP, 82 avenue Kléber, 92700, Colombes, France

Résumé

La majorité de l'azote présent dans les eaux usées est sous sa forme ammoniacale (NH_4^+) et a pour origine l'urée provenant de l'urine humaine. Sous cette forme ammoniacale, son traitement est réalisé principalement par voie biologique en station d'épuration, nécessitant un apport d'énergie pour l'aération et produisant des formes intermédiaires tel du protoxyde d'azote ou des nitrites. Dans le cas d'une collecte de cet azote, sous forme d'urée, un traitement par voie électrochimie permettrait à la fois son oxydation en diazote et la production d'une source d'énergie renouvelable, l'hydrogène, selon la réaction idéale : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

Pour évaluer l'intérêt d'un tel procédé, nous avons conduit des recherches dans le cadre du projet ANR HYUREA (2020-24). Ce chapitre a pour objectif d'en présenter les principes et résultats concernant les données thermodynamiques, la mise en évidence des réactions électrochimiques impliquées et les produits de réaction formés dans différentes conditions opératoires.

Nos études ont montré la nécessité d'une alcalinisation initiale de l'urée avec une concentration optimale en NaOH de 1 mol L^{-1} . Cette étape initiale permet notamment de récupérer 45% du phosphore présent dans les urines sous la forme d'un précipité de type : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{Mg}(\text{OH})_2$. Avec des électrolyses "idéales" de courtes durées (1 h), la formation de nitrites et de N_2 est observée, avec des rendements faradiques respectifs de $\sim 70\%$ et $\sim 25\%$. Les électrolyses longues (~ 40 heures) pour abattre une quantité significative d'urée montrent cependant que d'autres produits sont

formés comme l'ammoniac et des cyanates. L'élimination de l'urée se fait à un potentiel anodique plus faible que pour l'électrolyse de l'eau, avec un gain en énergie de 19% pour la production de H₂. Ainsi, si le concept d'un procédé visant à éliminer l'urée tout en produisant H₂ est validé, des recherches doivent être menées pour favoriser la voie de production majoritaire du N₂ comme produit d'oxydation.

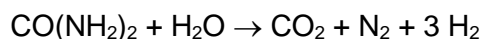
Mots-clés : Urée, urine synthétique, électrolyse, alcalinisation, hydrogène

Introduction

L'électricité est une des principales sources d'énergie utilisée dans les stations d'épuration des eaux usées. Dans le cas du SIAAP (service public de l'assainissement francilien) et de son usine d'épuration de Seine Aval (6 millions d'équivalent-habitants, Yvelines, France), environ 260 GWh an⁻¹ sont consommés dont 30% concerne spécifiquement les étapes de traitement de l'azote (nitrification/dénitrification) par voie biologique (AZIMI and ROCHER, 2017). Cette opération, coûteuse en énergie, conduit par ailleurs à la formation d'espèces intermédiaires du cycle de l'azote avec notamment un rejet dans l'atmosphère de protoxyde d'azote (N₂O), gaz à effet de serre 265 fois plus impactant que le dioxyde de carbone (CO₂) à 100 ans (BOLLON et al., 2016). Une nouvelle voie moins énergivore permettant le traitement de l'azote, sans production de gaz à effet de serre tout en produisant une source d'énergie renouvelable pourrait être l'alternative idéale que recherchent les exploitants des stations d'épuration des eaux usées.

La majorité de l'azote présent dans les eaux usées est sous sa forme ammoniacale (NH₄⁺) et a pour origine l'urée provenant de l'urine humaine. Cette forme ammoniacale est due à l'hydrolyse de l'urée lors de son transport dans le réseau d'assainissement. Sous forme d'urée, de nombreuses études ont montré qu'un traitement par voie électrochimique permettait l'obtention de diazote à l'anode par voie d'oxydation tout en produisant du dihydrogène à la cathode (BOGGS et al., 2009 ; URBAŃCZYK et al., 2016 ; SUN and DING, 2020 ; HU et al., 2020). Aussi, le traitement électrochimique de l'urée, avant sa transformation en ammoniacque, constitue une piste prometteuse permettant une réduction des coûts économiques et environnementaux du traitement de l'azote et une source d'énergie renouvelable, l'urée étant une molécule à fort potentiel énergétique.

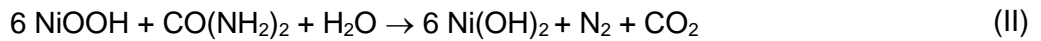
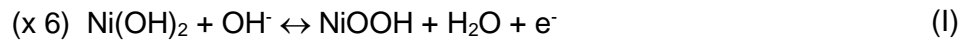
Le traitement de l'urée par voie électrochimique, permettant de dégrader l'urée à l'anode avec une production d'hydrogène à la cathode a été proposé par le groupe de G. Botte (Université d'Ohio) en 2009, tire son intérêt du fait que l'urée est plus facile à oxyder que l'eau (BOGGS et al., 2009). La réaction globale idéale proposée est :



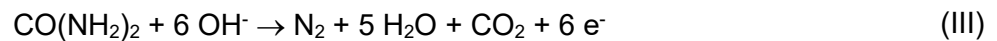
Le gain en énergie obtenu par G. Botte *et al.* se situait autour de 30% (potentiel cellule de 1,4 V contre 2,0 V pour l'électrolyse de l'eau). L'anode était une électrode de nickel en milieu alcalin, avec une couche d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ en surface (*i.e.*, Ni^{II}), formée par cyclage électrochimique préalable. Le nickel s'est avéré depuis être le seul métal capable de catalyser l'oxydation de l'urée efficacement.

Les études qui ont suivies ont montré que l'oxydation de l'urée se faisait en deux étapes (VEDHARATHINAM and BOTTE, 2013). À partir d'un potentiel suffisamment positif (> 0,49 V_{ESH}),

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ est oxydé électrochimiquement en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH , *i.e.*, $\text{Ni}^{+II} \rightarrow \text{Ni}^{+III}$), selon la réaction (I). NiOOH oxyde chimiquement l'urée selon la réaction (II) et revient à sa forme réduite $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (*i.e.*, $\text{Ni}^{+III} \rightarrow \text{Ni}^{+II}$). Comme le potentiel anodique est toujours supérieur à $0,49 \text{ V}_{\text{ESH}}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est à nouveau oxydé selon la réaction (I), et un cycle catalytique est ainsi engagé.



Il faut noter que la réaction électrochimique (I) doit se produire 6 fois pour qu'une molécule d'urée soit oxydée. La réaction anodique est donnée finalement par :



À la cathode, il y a concomitamment réduction de l'eau avec évolution de dihydrogène, selon :



La Figure 1 donne le schéma de principe du procédé électrochimique basé sur cet ensemble de réactions, dans le contexte de la collecte sélective des urines et du stockage de l'hydrogène.

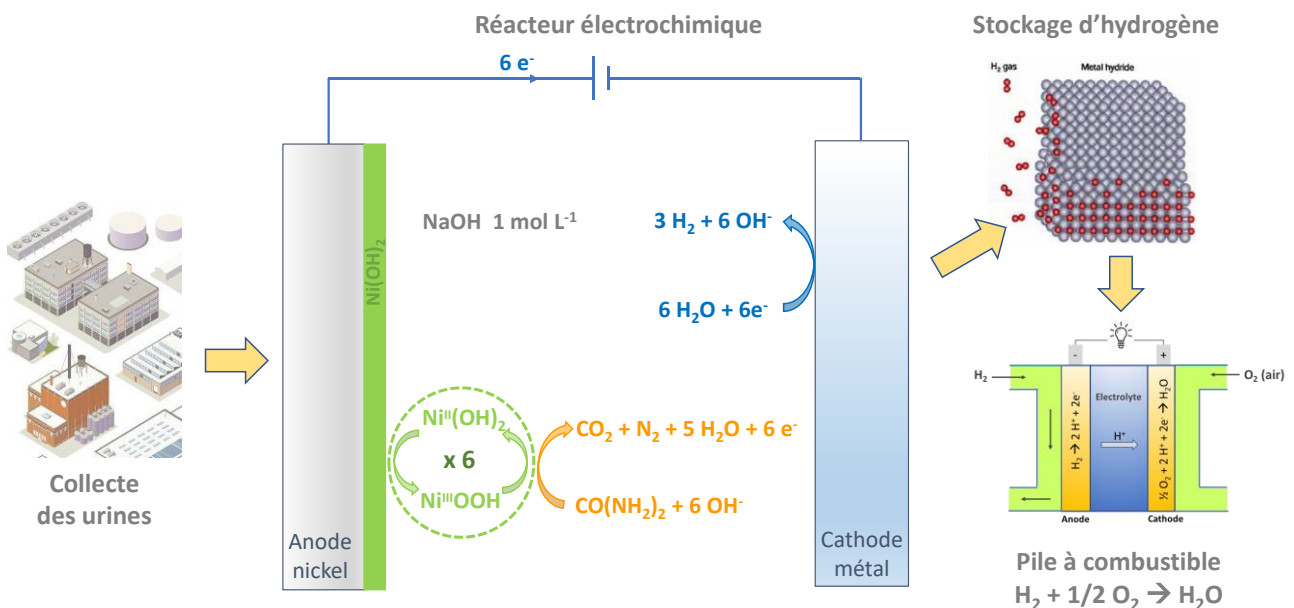
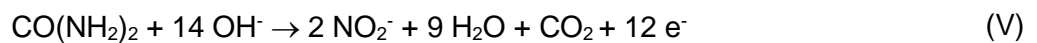


Figure 1. Schéma de principe d'un réacteur électrochimique pour l'oxydation de l'urée et la production d'hydrogène couplé à une collecte sélective des urines, stockage de l'hydrogène et utilisation dans une pile à combustible.

Jusqu'en 2021, il était admis que l'électrooxydation de l'urée en milieu alcalin conduisait à des produits non toxiques tels que N_2 et CO_2 (sous forme de carbonates). Ces conclusions étaient basées sur quelques travaux dédiés à la quantification des gaz. Ainsi, Botte *et al.* ont déterminé que le mélange gazeux produit à des électrodes de nickel électrodéposé sur titane lors d'électrolyse de

solutions d'urée (0,33 mol L⁻¹ dans KOH 1 mol L⁻¹) était composé de 76% de N₂ et 24% de O₂ (BOGGS et al., 2009 ; YAN et al., 2014).

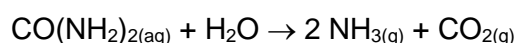
Toutefois, les espèces en solution n'étaient pas dosées dans ces travaux, et très récemment, des auteurs ont mis en évidence que la réaction prépondérante conduisait en fait à la production de nitrites. En termes de rendement faradique ("quantité de charge électrique attribuée à une réaction" divisée par "la quantité de charge électrique totale passée"), (LI et al., 2021) ont ainsi montré que l'urée était oxydée en nitrites avec un rendement faradique de 80% (avec des traces de nitrates et de N₂O), contre seulement 15% pour la réaction conduisant à la formation de N₂. En parallèle à la réaction (III), il faut donc considérer la réaction (V) :



(LI et al., 2021) ont néanmoins réussi à augmenter les taux de production de N₂ de 15% à 31% en réalisant un dépôt de polyaniline sur leurs électrodes de nickel. (TATARCHUK et al., 2022) atteignent quant à eux un rendement faradique de 55% pour la formation de N₂ en incorporant du cuivre pendant la synthèse de leur matériau catalytique et 65% en utilisant ce même matériau et en le recouvrant de polyaniline, selon le mode opératoire de (LI et al., 2021). À partir de ces rendements et des nombres d'électrons échangés dans chaque réaction, on évalue à 80% la quantité d'azote de l'urée éliminée sous forme de N₂ et à ~20% celle sous forme de nitrites. Ces chiffres sont donc encourageants pour la dépollution électrochimique de l'azote, même si cela ne concerne pas des solutions d'urine, ni des électrolyses longues à fort taux d'abattement. Les travaux menés dans le cadre du projet HYUREA, montrent que les résultats peuvent être très différents selon les conditions d'électrolyse (§-4).

De nombreux travaux ont été consacrés aux propriétés catalytiques du nickel, et à celles de matériaux d'électrodes à base de nickel (URBAŃCZYK et al., 2016 ; SUN and DING, 2020 ; HU et al., 2020), principalement déterminées par voltampérométrie (densité de courant vs. potentiel). Deux axes principaux de recherche ont été suivis : (i) la nanostructuration du matériau pour accroître les surfaces sous différentes formes (nanofils, nanofeuillets, nanoparticules) et (ii) l'addition d'un co-élément qui modifie les performances électrocatalytiques. En revanche, très peu de groupes se sont pour l'instant intéressés à l'impact de ces modifications sur la production de N₂.

Un autre aspect généralement peu examiné est l'influence sur les bilans faradiques d'une matrice complexe telle que de l'urine synthétique ou réelle. La réaction d'oxydation de l'urée sur nickel se produisant en milieu alcalin, il s'avère nécessaire d'alcaliniser ces urines ce qui, en outre, l'avantage de bloquer l'activité des uréases (RANDALL et al., 2016) qui dégradent l'urée selon la réaction :



Cette dégradation produit de l'ammoniac, gaz malodorant et relargué dans l'atmosphère où il contribue à l'effet de serre.

Au final, l'ensemble de ces travaux montre qu'un procédé électrochimique basé sur l'oxydation de l'urée en milieu alcalin avec un catalyseur au nickel permet à la fois d'éliminer en partie l'urée sous la forme d'un composé inoffensif pour l'environnement (N_2) et de produire de l'hydrogène dans des conditions énergétiques favorables. Ils restent néanmoins beaucoup de questions en suspens, notamment sur les effets des composés présents dans les urines réelles, les résultats d'électrolyses de longue durée en termes de passivation de surface des électrodes, taux d'abattement atteignables, évolution des produits de réaction, ainsi que sur le gain énergétique final pour la production d'hydrogène par rapport à des électrolyseurs classiques.

Les objectifs du chapitre sont de présenter des données thermodynamiques sur l'oxydation électrochimique de l'urée (§-2), de montrer le comportement électrocatalytique d'électrodes de nickel afin d'identifier les conditions optimales pour délivrer les courants les plus élevés (§-2), puis d'étudier l'étape d'alcalinisation (§-3) et enfin d'analyser les gaz et les espèces en solution produits lors d'électrolyse dans des solutions alcalines d'urée et d'urine synthétique alcalinisée (§-4).

1. Données thermodynamiques

La réaction d'oxydation de l'urée souffre d'une cinétique lente et la présence d'un électrocatalyseur est cruciale pour diminuer la surtension et favoriser l'efficacité de la réaction. Cette surtension, qui correspond à la différence entre le potentiel appliqué (E_{app}) pour un courant donné et le potentiel thermodynamique (E°), est l'un des principaux critères d'évaluation de l'activité de l'électrocatalyseur ; plus la surtension est faible, meilleur est l'électrocatalyseur. Elle indique l'énergie minimale requise pour qu'une réaction se produise, permettant ainsi d'estimer la consommation d'énergie et l'intérêt du système d'un point de vue économique. La valeur de E° pour l'électrooxydation de l'urée est donc une donnée très importante. Malheureusement, différentes valeurs de E° ont été mentionnées dans la littérature et quasi-uniquement pour la production de N_2 . C'est pourquoi nous avons calculé les potentiels standards thermodynamiques en prenant en compte les différentes espèces à base de N pouvant être produites, dont les formes oxydées (N_2O , NO_2^- et NO_3^-), en milieu alcalin (Tableau 1, Réactions III, V-VII). De plus, nous avons tenu compte du fait que CO_2 devient CO_3^{2-} en milieu alcalin (pH 14). Les potentiels standards thermodynamiques de formation de l'électrocatalyseur $NiOOH$, de la réaction compétitive de formation de O_2 et de la réduction de l'eau en hydrogène sont également incluses dans le Tableau 1 (Réactions I, VIII, et IV respectivement). Toutes les valeurs d'énergie libre de Gibbs utilisées dans ces calculs ont été obtenues à partir de la littérature (BARD et al., 2017). Les potentiels sont donnés avec comme

référence l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH, en V_{ESH}).

Tableau 1. Calcul des potentiels standards thermodynamiques en milieu alcalin (pH = 14).

	RÉACTION	E^0 [V vs. ESH*]
I	$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$	0,49
II	$6 NiOOH + CO(NH_2)_{2(aq)} + H_2O \rightarrow 6 Ni(OH)_2 + N_2 + CO_2$	/
III	$CO(NH_2)_{2(aq)} + 8 OH^- \rightarrow N_2 + 6H_2O_{(l)} + CO_3^{2-} + 6 e^-$	-0,85
IV	$2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$	-0,83
V	$CO(NH_2)_{2(aq)} + 16 OH^- \rightarrow 2 NO_2^-(aq) + 10 H_2O_{(l)} + CO_3^{2-} + 12 e^-$	-0,22
VI	$CO(NH_2)_{2(aq)} + 20 OH^- \rightarrow 2 NO_3^-(aq) + 12 H_2O_{(l)} + CO_3^{2-} + 16 e^-$	-0,16
VII	$CO(NH_2)_{2(aq)} + 10 OH^- \rightarrow N_2O_{(g)} + 7 H_2O_{(l)} + CO_3^{2-} + 8 e^-$	-0,40
VIII	$4 OH^- \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^-$	0,40

* ESH : Électrode Standard à Hydrogène

Par rapport à la valeur thermodynamique, l'électrooxydation de l'urée en milieu alcalin devrait se produire à $-0,85 V_{ESH}$ (en produisant CO_3^{2-} en milieu fortement alcalin, Réaction III). Le potentiel standard thermodynamique de réduction de l'eau en H_2 à pH 14 étant de $-0,83 V_{ESH}$, la différence de potentiel (0,02 V) va dans le sens d'une réaction spontanée. Cependant, cela ne correspond pas à ce qui est observé en pratique. Il est en effet cinétiquement difficile de former N_2 car un grand nombre de liaisons nécessite d'être rompues et 6 électrons doivent être transférés. En pratique, seul NiOOH est capable d'oxyder l'urée efficacement. Il faut donc atteindre le potentiel d'oxydation de $Ni(OH)_2$ en NiOOH qui est de $0,49 V_{ESH}$, soit une surtension importante de près de 1,30 V.

2. Analyse électrochimique

Les mesures d'analyse électrochimique en voltampérométrie (courbes intensité-potentiel) sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes, en utilisant un potentiostat Metrohm PGSTAT 30 (Figure 2). L'électrode de travail est un embout de nickel de 2 mm de diamètre (Orignalys) qui se fixe sur une électrode tournante, et dont la surface est polie sur un feutre avec de la poudre diamantée (3 μm), puis rincée à l'eau distillée. La contre-électrode est un fil de platine et la référence est une électrode HgO/Hg dans NaOH 1 mol L⁻¹. Les potentiels sont convertis en V_{ESH} selon : $E(V_{ESH}) = E(V_{HgO/Hg}) + 0,14 V$.

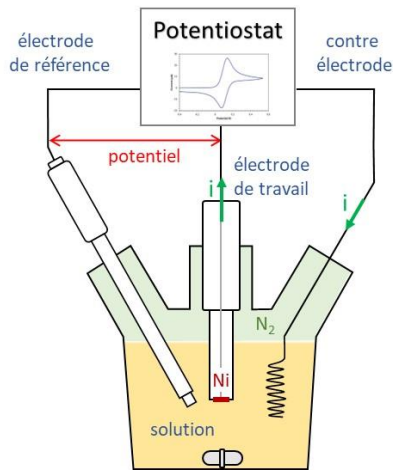
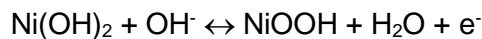
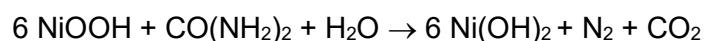


Figure 2. Schéma de principe d'une cellule d'analyse électrochimique.

La Figure 3a montre des voltampérogrammes enregistrés dans NaOH 1 mol L⁻¹ et dans (NaOH 1 mol L⁻¹ + urée 0,33 mol L⁻¹). Dans NaOH, la courbe présente des pics d'oxydation et de réduction caractéristiques du système électrochimique Ni(OH)₂/NiOOH qui repose sur la Réaction (I) :



En présence d'urée, le courant augmente dans la zone du pic d'oxydation du nickel, ce qui traduit l'oxydation de l'urée catalysée par le nickel. Dans un premier temps, Ni(OH)₂ est oxydé en oxyhydroxyde NiOOH (étape électrochimique) puis ce dernier réagit avec l'urée (étape chimique) ce qui se traduit par la Réaction (II) :



Au niveau du pic d'oxydation de l'urée (flèche verte), le potentiel est de 0,63 V_{ESH} au lieu de 0,97 V_{ESH} pour NaOH seul (électrolyse de l'eau), soit un gain de 340 mV. Avec une réduction de l'eau ayant lieu au potentiel standard de -0,84 V_{ESH}, la tension de cellule (et donc l'énergie d'électrolyse) serait inférieure de 19% avec l'urée, ce qui montre bien l'intérêt d'oxyder l'urée au lieu de l'eau dans la perspective de produire de l'hydrogène.

Les courbes de l'oxydation électrochimique de l'urée (0,33 mol L⁻¹) dans des solutions de NaOH à différentes concentrations sont montrées dans la Figure 3b. Quand la concentration en NaOH augmente, on observe que le potentiel d'oxydation electrocatalytique de l'urée diminue, ce qui correspond à la Réaction (I) faisant intervenir des OH⁻ (donc pH dépendant). L'augmentation du courant signifie que la réaction est favorisée. D'après ces courbes, une concentration minimale de 1 mol L⁻¹ est requise pour obtenir des courants significatifs (> 4 mA cm⁻² au pic d'oxydation).

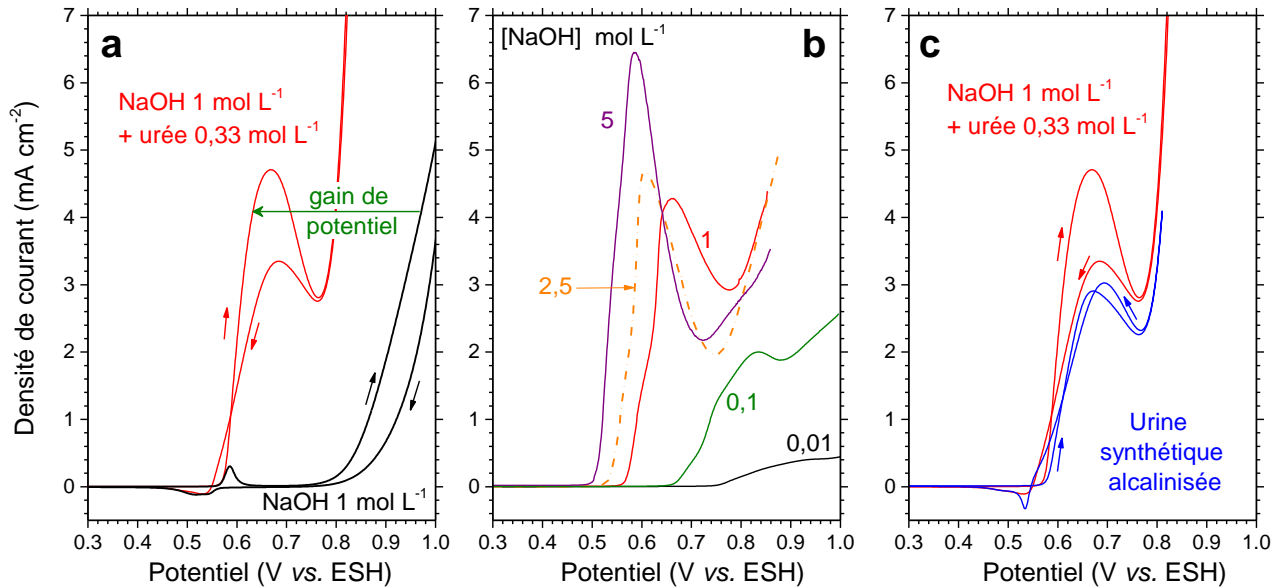


Figure 3 : Voltampérométries enregistrées à une électrode de nickel disque plan de 2 mm de diamètre. (a) dans NaOH 1 mol L⁻¹ et NaOH 1 mol L⁻¹ + urée 0,33 mol L⁻¹ ; (b) dans des solutions alcalines de NaOH à 0,01 - 0,1 - 1 - 2,5 - 5 mol L⁻¹ contenant 0,33 mol L⁻¹ d'urée ; (c) dans une solution d'urine synthétique alcalinisée à NaOH 1 mol L⁻¹.

3. Alcalinisation de l'urine

Le catalyseur de nickel fonctionnant en milieu basique, l'urine doit être alcalinisée. Nous avons travaillé avec une urine synthétique dont la composition est donnée dans le Tableau 2, d'après (CHUTIPONGTANATE and THONGBOONKERD, 2010).

Tableau 2 : Composition de l'urine synthétique.

Composé	Concentration / mol L ⁻¹	Composé	Concentration / mol L ⁻¹
Urée	0,33	CaCl ₂	0,003
Acide urique	0,001	MgSO ₄	0,002
Créatinine	0,004	NaHCO ₃	0,002
Citrate trisodium	0,005	Na ₂ C ₂ O ₄	0,0001
NaCl	0,054	Na ₂ SO ₄	0,009
KCl	0,03	NaH ₂ PO ₄	0,0036
NH ₄ Cl	0,015	Na ₂ HPO ₄	0,0004

L'alcalinisation est effectuée en ajoutant des pastilles de NaOH pour atteindre 1 mol L⁻¹. Lors de cette alcalinisation, un précipité se forme. La solution est centrifugée afin de séparer le précipité de la solution. Le précipité est ensuite séparé, lavé, séché et pesé. Il est analysé par Diffraction des Rayons X (Diffractomètre Bruker D8 Advanced, radiation Cu K α) afin d'identifier les phases

cristallisées présentes, et par Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Énergie (EDXS) pour en déterminer la composition élémentaire. Il a ainsi été mis en évidence la présence de $Mg(OH)_2$ et $Ca_5(PO_4)_3OH$, avec 45% du phosphore de l'urine récupérés dans le précipité.

La Figure 3c présente la voltampérométrie d'une urine synthétique (urée à $0,33 \text{ mol L}^{-1}$) alcalinisée avec $NaOH \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (après centrifugation et retrait du précipité). Par rapport à la solution d'urée alcalinisée de la Figure 3a, on remarque que le pic apparaît au même potentiel, ce qui signifie que le processus d'oxydation de l'urée sur nickel n'est pas affecté par les autres espèces présentes dans l'urine (voir Tableau 2). L'intensité du pic est toutefois légèrement inférieure, ce que nous avons pu attribuer à la présence de créatinine (en réalisant une voltampérométrie dans une solution alcaline d'urée en présence de créatinine uniquement) malgré sa faible concentration (4 mmol L^{-1}).

4. Électrolyses

4.1 Électrolyses en conditions idéales, à l'échelle du laboratoire : courte durée avec concentration en urée élevée et absence de réaction secondaire

Les électrolyses permettant l'analyse des gaz (H_2 , N_2 , O_2) sont effectuées avec une cellule à trois électrodes sans séparateur. L'électrode de travail est une mousse de nickel (Goodfellow, pureté 99,5%, densité $0,45 \text{ g cm}^{-3}$). Avant utilisation, cette mousse est rincée à l'acétone, puis à l'éthanol, et enfin à l'eau distillée. La mousse est activée en effectuant 10 à 15 cycles par voltampérométrie pour stabiliser les pics correspondant au système $Ni(OH)_2/NiOOH$.

Un tube fermé par un septum contenant l'anode en nickel est plongé dans une solution contenue dans un bécher. Le haut du tube est rempli de 32 mL d'argon et est directement connecté à un chromatographe en phase gazeuse afin d'éviter tout contact avec l'air. La méthode électrochimique employée est la chronoampérométrie, qui consiste à appliquer un potentiel constant (électrolyse potentiostatique), sélectionné au préalable à partir des courbes de voltampérométrie. Les gaz formés lors de l'électrolyse sont dilués dans l'argon et à la fin de l'électrolyse sont transmis pour analyse vers le chromatographe de modèle Varian CP4900 équipé d'un détecteur de thermo-conduction (DTC) et une colonne CP-Molsieve 5 A (température de la colonne : $60 \text{ }^\circ\text{C}$, pression : 150 kPa). L'étalonnage est réalisé à l'aide d'un mélange gazeux (Linde) dont la composition est de l'ordre de grandeur des résultats attendus lors des électrolyses.

En connaissant le volume total de gaz de la cellule à l'issue de l'électrolyse, $V_{T, gaz}$, et le pourcentage que représente chaque gaz dans ce volume, $Gas\%$, il est possible de calculer le nombre de moles de ce gaz qui a été produit, N_{gaz} , selon :

$$N_{gaz} = \frac{Gas\% \cdot V_{T, gaz}}{V_{molaire}}$$

où $V_{molaire}$ est le volume occupé par une mole de gaz dans les conditions standard (24,055 L mol⁻¹) à 20°C sous 1 atm.

Le rendement faradique (appelé parfois rendement coulombique), R_f , pour ce gaz est alors calculé. Il correspond à la fraction de la charge impliquée dans la formation de ce gaz, selon :

$$R_f = \frac{\text{Charge gaz}}{\text{Charge expérimentale}} = \frac{Q_{gaz}}{Q_{exp}}$$

La quantité de charge expérimentale Q_{exp} est enregistrée par le potentiostat tandis que la quantité de charge pour la formation du gaz Q_{gaz} est relative aux quantités détectées par la chromatographie en phase gaz et calculée pour chaque gaz selon la relation :

$$Q_{gaz} = n F N_{gaz}$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (= 96485,34 C mol⁻¹), N_{gaz} le nombre de moles de gaz produit.

Pour ces électrolyses de courte durée (typiquement 1 h), les nitrites ont également été quantifiés car il s'agit du principal produit de réaction dissous. Leur dosage est effectué par spectrophotométrie UV-Visible à l'aide d'étalonnages spécifiques pour les matrices "NaOH + urée" et pour l'urine synthétique alcalinisée.

Le Tableau 3 regroupe les rendements faradiques en N₂, O₂ et ions nitrites NO₂⁻ obtenus lors des électrolyses dans des solutions d'urée à 0,33 mol L⁻¹ dans NaOH à 1 et 5 mol L⁻¹ (E1 et E2, respectivement) ainsi que dans le surnageant de l'urine synthétique alcalinisée à NaOH 1 mol L⁻¹ (E3). Dans tous les cas, le potentiel imposé est 0,66 V_{ESH} et la charge passée est 100 C.

Tableau 3 : Rendements faradiques des électrolyses réalisées dans des solutions d'urée à 0,33 mol L⁻¹ dans NaOH 1 mol L⁻¹ et 5 mol L⁻¹ (E1 et E2) ainsi que dans le surnageant de l'urine synthétique alcalinisée dans NaOH 1 mol L⁻¹ (E3). La charge passée est de 100 C (Q_{exp}) pour chaque électrolyse.

Électrolyse	R _f O ₂ (%)	R _f N ₂ (%)	R _f NO ₂ ⁻ (%)	Σ R _f (%)
E1 : NaOH 1 mol L ⁻¹ + urée 0,33 mol L ⁻¹	0,5 ± 0,05	24,1 ± 1,4	71,8 ± 3,6	96,4 ± 5,0
E2 : NaOH 5 mol L ⁻¹ + urée 0,33 mol L ⁻¹	0,2 ± 0,03	26,7 ± 1,5	74,9 ± 3,7	101,7 ± 5,2
E3 : Urine synthétique alcalinisée (urée 0,33 mol L ⁻¹ + NaOH 1 mol L ⁻¹)	0,2 ± 0,03	23,5 ± 1,3	63,6 ± 3,2	87,3 ± 4,5

Pour les électrolyses de l'urée (E1 et E2), les taux de O₂ produits sont très faibles (< 0.5%). L'électrolyse concerne donc sélectivement l'oxydation de l'urée au potentiel choisi. Les rendements faradiques en N₂ sont de l'ordre de 25%. Des rendements nettement plus élevés en NO₂⁻ (> 70%)

sont constatés. Dans nos conditions, la réaction prédominante est donc la formation de NO_2^- , confirmant ce qui a été très récemment mis en évidence par d'autres auteurs (LI et al., 2021 ; TATARCHUK et al., 2022). En ce qui concerne l'électrolyse de l'urine synthétique alcalinisée (E3), les rendements faradiques sont sensiblement équivalents, excepté pour NO_2^- (inférieur de ~10%), ce qui se traduit par une quantité de charge de 13% non attribuée aux produits dosés. Du point de vue du bilan matière, l'abattement de l'azote de l'urée se répartit en 40% sous forme de N_2 et 60% sous forme de NO_2^- .

4.2 Électrolyses en conditions de procédé, à l'échelle du réacteur : longue durée jusqu'à un taux d'abattement de l'urée de 90%

Les ions isocyanates, nitrites, ammoniac et carbonates ont été identifiés comme des intermédiaires réactionnels de l'électrooxydation de l'urée et quantifiés par chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique. Le degré de minéralisation de la solution est estimé par la mesure du carbone organique total ainsi que le carbone inorganique. De plus, la mesure du carbone organique non purgeable (NPOC), après acidification et bullage de l'échantillon, permet de doser directement l'urée (il a été au préalable vérifié que la présence d'ions isocyanates n'interfère pas avec la mesure du NPOC). Toutes ces conditions opératoires sont détaillées dans un travail précédent (HOPSORT et al., 2023).

Une série d'électrolyses potentiostatiques d'une solution d'urée (50 mL) a été réalisée avec une plaque de nickel comme anode, dans une cellule sans séparateur afin d'identifier les composés intermédiaires apparaissant dans la phase liquide au cours de l'électrolyse. La Figure 4 met en évidence les différents produits d'oxydation de l'urée. La Figure 4a montre leur évolution au cours du temps lorsque l'électrolyse est poursuivie jusqu'à un abattement de 90% de l'urée.

Le bilan de matière réalisé sur l'élément carbone montre que la somme des équivalents carbone de l'urée non convertis, des isocyanates (OCN^-) et des carbonates (CO_3^{2-}) correspond au carbone initial de l'urée (Figure 4c). Ce graphe prouve donc que les isocyanates et les carbonates (stade ultime de la minéralisation d'un composé organique) sont les seules espèces carbonées formées au cours de l'oxydation de l'urée.

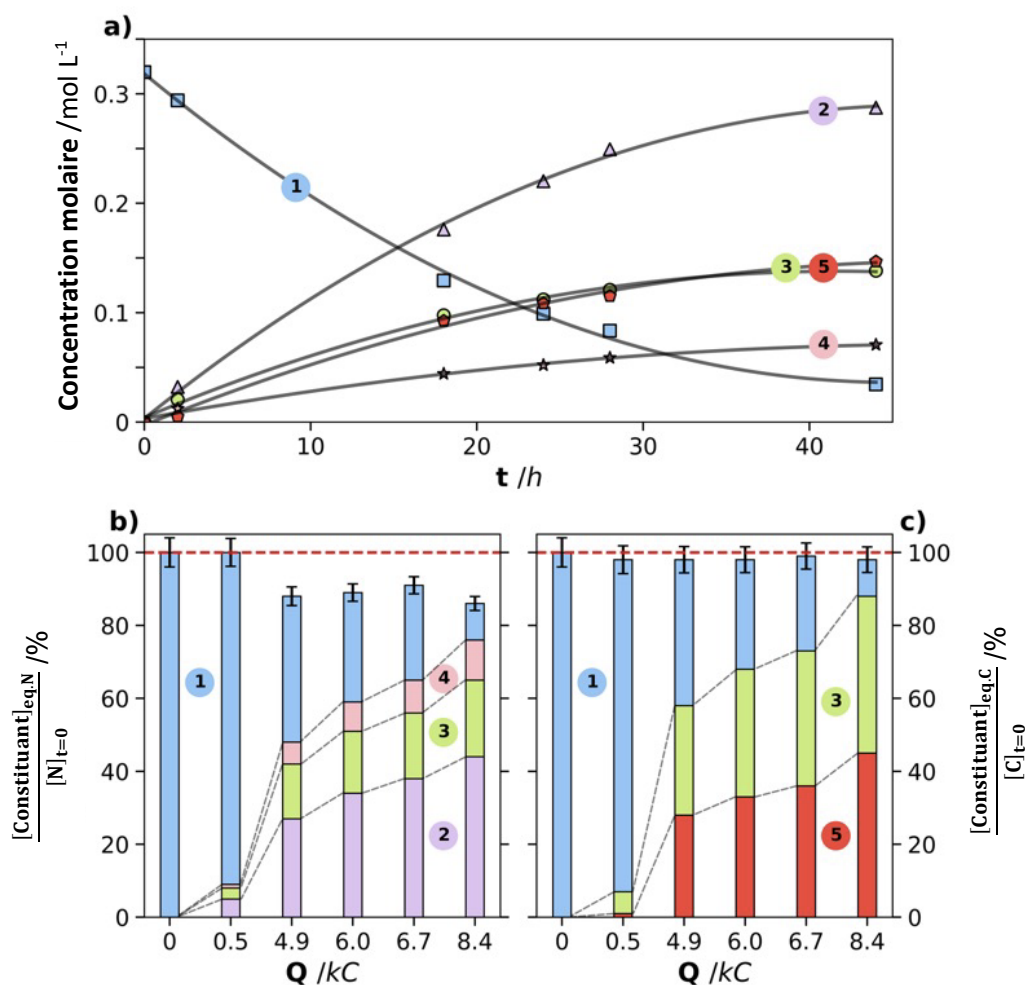


Figure 4 : Résultats d'une électrolyse avec une anode en nickel. $S = 4 \text{ cm}^2$; $[\text{KOH}] = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_{t=0} = 0,33 \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{appliqué}} = 0,69 \text{ V}_{\text{ESH}}$; $T = 298 \text{ K}$; $V = 50 \text{ mL}$ a) évolution temporelle de la concentration d'urée au cours de l'électrolyse ainsi que de composés intermédiaires: ①-□ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ②-△ NH_4^+ , ③-○ OCN^- , ④-☆ NO_2^- , ⑤-◇ CO_3^{2-} . (b) et (c) bilans matières obtenus respectivement sur les éléments azote et carbone.

Concernant les formes azotées apparaissant lors de l'électrolyse, les espèces identifiées sont les isocyanates (OCN^-), les nitrites (NO_2^-) et les ammoniums (NH_4^+). L'ion ammonium, détecté sous sa forme acidifiée, est en réalité sous forme d'ammoniac, NH_3 , à pH alcalin, et donc la principale espèce générée (plus de 44% pour un taux de conversion de 90% d'urée). Contrairement au bilan réalisé sur l'élément carbone, le bilan matière sur l'élément azote présente une dérive finale de 12% après 20h d'électrolyse (Figure 4b). Cet écart croît au cours de l'électrolyse et ne semble donc pas être dû à une erreur sur la mesure. La composition de la phase gazeuse n'étant pas réalisée, il est possible que des espèces azotées volatiles puissent se former pendant l'oxydation électrochimique de l'urée, comme par exemple N_2 ou N_2O , ces formes n'excèderaient pas 12% de l'urée initiale.

De plus, des électrolyses comparatives réalisées avec et sans séparateur montrent que la présence d'un séparateur n'a pas d'influence sur le taux de conversion de l'urée ni sur la nature et la

concentration des intermédiaires réactionnels, excepté la concentration en nitrites plus faible en l'absence de séparateur due à leur réduction à la cathode. En vue d'un procédé à grande échelle, l'absence de séparateur dans le dispositif facilite la mise en œuvre technique et réduit les coûts de fonctionnement et d'investissement (augmentation de la consommation électrique due à la chute ohmique, coût du séparateur et risque de colmatage). Cependant, du point de vue de la production d'hydrogène, il sera nécessaire de concevoir une géométrie de réacteur capable de canaliser l'hydrogène formé et ainsi d'éviter son contact avec l'anode pouvant l'oxyder.

Enfin, l'influence de la concentration en KOH sur l'électrooxydation de l'urée a aussi été étudiée. Dans une gamme de 1 à 5 mol L⁻¹, la nature des composés intermédiaires et leurs compositions sont restées inchangées ; seul le temps d'électrolyse est diminué en augmentant la concentration de KOH (due à une augmentation de l'intensité résultante).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la faisabilité d'un procédé d'électrolyse de l'urée en milieu alcalin et qui permettrait de produire de l'hydrogène tout en éliminant une partie de l'azote sous forme de N₂. Nous avons montré que pour permettre au procédé de fonctionner correctement, la concentration en NaOH doit être de 1 mol L⁻¹ ; en dessous de cette valeur, les densités de courant sont faibles et au-delà il n'y a pas d'amélioration significative des résultats (e.g., le rendement faradique de formation de N₂ n'augmente pas).

En l'état actuel des recherches, il existe encore de nombreux points à étudier afin de mieux comprendre et optimiser le procédé, notamment la formation des différents produits de réaction en fonction de la nature des matériaux d'électrodes et des conditions d'électrolyses. Nous observons des différences importantes entre des électrolyses de courte durée sur des mousses de nickel (une centaine de coulomb), conditions idéales correspondant à des concentrations en urée élevées et sans réactions secondaires, et des électrolyses de longue durée sur plaque de nickel (milliers de coulomb), conditions de procédé nécessaires pour atteindre un taux d'abattement de l'urée important (90%). Dans le premier cas, toutes les charges servent à l'oxydation de l'urée en NO₂⁻ (75%) et N₂ (25%), ce qui peut contribuer de manière significative à la dépollution de l'azote. Dans le second cas, la formation de N₂ est au mieux de 12% et d'autres réactions interviennent conduisant à une production importante d'ammoniac, ce qui ne permet plus une dépollution significative vis-à-vis de l'azote. Le procédé permet néanmoins de produire de l'hydrogène à partir de l'urée. Cela représente un avantage en termes de production d'hydrogène vert puisque moins d'énergie est nécessaire pour oxyder l'urée que l'eau (potentiel d'oxydation inférieur de quelques centaines de mV, Figure 2a).

Les perspectives qui s'ouvrent dans les prochaines années sur le sujet portent notamment sur la maîtrise des voies de transformation de l'urée en diazote et l'étude approfondie du rendement de production de l'hydrogène. Plus précisément, les axes d'optimisation portent principalement sur la mise au point de matériaux d'électrodes à base de nickel plus efficace vis-à-vis de l'oxydation de l'urée et sur l'optimisation du réacteur pour diminuer les surtensions ou permettre une meilleure collecte de l'hydrogène produit. En outre, une version photoélectrochimique du procédé, basée sur un couplage intime entre des cellules solaires et les anodes de nickel, permettrait d'alimenter électriquement le réacteur par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire (20%) et augmenter la température de fonctionnement par récupération de chaleur (REBIAI et al., 2023).

Bibliographie

- AZIMI, S., and ROCHER, V. (2017) Energy consumption reduction in a wastewater treatment plant. *Water Practice and Technology* 12, 104–116
- BARD, A. J., PARSONS, R., and JORDAN, J. (2017) *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: Routledge & CRC Press, 850 p.
- BOGGS, B. K., KING, R. L., and BOTTE, G. G. (2009) Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chem. Commun.*, 4859–4861
- BOLLON, J., FILALI, A., FAYOLLE, Y., GUERIN, S., ROCHER, V., and GILLOT, S. (2016) N₂O emissions from full-scale nitrifying biofilters. *Water Research* 102, 41–51
- CHUTIPONGTANATE, S., and THONGBOONKERD, V. (2010) Systematic comparisons of artificial urine formulas for in vitro cellular study. *Analytical Biochemistry* 402, 110–112
- HOPSORT, G., CARMO, D. P. D., LATAPIE, L., LOUBIÈRE, K., SERRANO, K. G., and TZEDAKIS, T. (2023) Progress toward a better understanding of the urea oxidation by electromediation of Ni(II)/Ni(III) system in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 141898
- HU, X., ZHU, J., LI, J., and WU, Q. (2020) Urea Electrooxidation: Current Development and Understanding of Ni-Based Catalysts. *ChemElectroChem* 7, 3211–3228
- LI, J., LI, J., LIU, T., CHEN, L., LI, Y., WANG, H., et al. (2021) Deciphering and Suppressing Over-Oxidized Nitrogen in Nickel-Catalyzed Urea Electrolysis. *Angewandte Chemie International Edition* 60, 26656–26662
- RANDALL, D. G., KRÄHENBÜHL, M., KÖPPING, I., LARSEN, T. A., and UDERT, K. M. (2016) A novel approach for stabilizing fresh urine by calcium hydroxide addition. *Water Research* 95, 361–369
- REBIAI, L., MULLER-BOUVET, D., BENYAHIA, R., TORRALBA, E., VIVEROS, M. L., ROCHER, V., et al. (2023) Photoelectrocatalytic conversion of urea under solar illumination using Ni decorated Ti-Fe₂O₃ electrodes. *Electrochimica Acta* 438, 141516
- SUN, X., and DING, R. (2020) Recent progress with electrocatalysts for urea electrolysis in alkaline media for energy-saving hydrogen production. *Catal. Sci. Technol.* 10, 1567–1581
- TATARCHUK, S. W., MEDVEDEV, J. J., LI, F., TOBOLOVSKAYA, Y., and KLINKOVA, A. (2022) Nickel-Catalyzed Urea Electrolysis: From Nitrite and Cyanate as Major Products to Nitrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition* 61, e202209839
- URBAŃCZYK, E., SOWA, M., and SIMKA, W. (2016) Urea removal from aqueous solutions—a review. *J Appl Electrochem* 46, 1011–1029
- VEDHARATHINAM, V., and BOTTE, G. G. (2013) Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)₂ catalyst in alkaline medium. *Electrochimica Acta* 108, 660–665
- YAN, W., WANG, D., DIAZ, L. A., and BOTTE, G. G. (2014) Nickel nanowires as effective catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochimica Acta* 134, 266–271