

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed Boudiaf



Faculté de chimie
Département de génie des matériaux

Spécialité : Chimie industrielle

Option : Génie de l'environnement

THESE

Présentée par

Mme AZRI YAMINA MOUNIA

Ep MESBAHI

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en science

Thème

Contribution à l'étude de l'incinération des polluants organiques par le procédé d'électrooxydation directe et indirecte sur électrodes modifiées.

Soutenue le 27/04/2015 à 10h a la salle de conférence du département de chimie organique devant la commission d'examen composée de

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Eth d'origine</u>
Président	Mr BETTAHAR Nouredine	Professeur	USTO MB
Rapporteur	Mr Bahmani Abdellah	M.Conf.A	USTO MB
Invité	Mr ZEROUALI Djilali	M.Conf.A	USTO MB
Examineur	Mr BENDERDOUCHE Nouredine	Professeur	Université Ibn Badis Mostaganem
Examineur	Mr MAZARI Miloud	Professeur	Université d'Oran Sénia
Examineur	Mr HADJEL Mohammed	Professeur	USTO MB
Examineur	Mr OUARI Kamel	M.Conf.A	Ferhat Abbas Sétif I

Année universitaire : 2014-2015

Remerciements

*Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire d'électrochimie de l'Université des sciences et de technologie d'Oran USTO sous la haute direction du Maître de conférences Monsieur **ZEROUALI Djilali**.*

L'occasion m'est donnée ici pour lui exprimer mes vifs remerciements pour m'avoir, et cela depuis fort longtemps, acceptée dans son laboratoire et de m'avoir patiemment et précieusement accompagné à travers les péripéties de cette recherche. Son inestimable aide, sa grande compétence, son expérience et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer m'ont permis de mener ce travail jusqu'à son terme.

*J'adresse mes remerciements à monsieur **Bahmani Abdellah** de l'université des sciences et technologie d'Oran, d'avoir accepté d'encadrer administrativement cette thèse j'en suis très reconnaissante.*

*Je remercie Monsieur le professeur **BETTAHAR Noureddine** de l'université des sciences et technologie d'Oran, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

Je tiens à remercier également Messieurs :

*Le professeur **BENDERDOUCHE Noureddine**, le professeur **MAZARI Miloud**, le professeur **HADJEL Mohammed**, le docteur **OUARI Kamel** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les examinateurs de cette thèse.*

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire qui, par leur aide et soutien ont contribué à la réalisation de ce travail. Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues de bureau au Centre de Développement des Energies Renouvelables CDER d'Alger.

Les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, et en particulier à ma maman et à mon papa qui m'ont fait comprendre que la vie n'est pas faite que de problèmes qu'on pourrait résoudre grâce à des formules mathématiques.

*Malgré mon éloignement, leur intelligence, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Tout mon amour à mon époux **Samir** qui a partagé mes longues années de thésarde avec ses joies et ses doutes. A nos enfants adorés **Mehdi** et **Yasmine**.*

Je dédie également cette thèse à la mémoire du regretté le défunt Monsieur Boudaoud Mohamed sans qui rien n'était possible. Qu'il repose en paix.

Table des matières

Remerciement.....	i
Table des matières.....	ii
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	xiii
Introduction générale.....	1
Chapitre I	
Notions d'électrochimie	
I.1 Introduction	3
I.2 Réactions électrochimiques.....	3
I.3 Aspect thermodynamiques.....	4
I.3.1 Équation de Nernst.....	4
I.4 Aspects cinétiques.....	5
I.4.1 La surtension : moteur de la réaction électrochimique.....	5
I.4.2 Origine de la surtension : les différentes étapes du processus électrochimique.....	6
I.4.3 Cinétique contrôlée par le transfert de charge	8
I.4.4 Cinétique contrôlée par le transfert de masse.....	10
I.4.5 Contrôle mixte de la cinétique.....	15
I.5 Méthode d'élaboration de nanomatériaux	16
I.5.1 Principes généraux de l'électrodéposition	17
I.5.1.1 La nucléation (formation des germes)	17
I.5.1.2 Croissance et développement des germes	19
I.6 Avantages des matériaux nanométriques en électrochimie	20
I.6.1 Application des nanoparticules métalliques.....	21
I.7 Conclusion	21
Chapitre II	
Synthèse bibliographique des mécanismes d'électro-oxydation de composés organiques	
II.1 Introduction.....	22
II.2 Électro-oxydation directe à l'anode	24
II.3 Électro-oxydation indirecte à la cathode	24
II.3.1 Génération électrochimique de H ₂ O ₂	25
II.3.2 Réaction de réduction d'oxygène.....	25
II.3.2.1 Structure électronique de l'oxygène	25
II.3.2.2 Aspect thermodynamique et cinétique de réaction de réduction d'oxygène	25
II.3.3 Oxydation des composés organiques par H ₂ O ₂ électrogénéré cathodiquement.....	27
II.4 Procédé Electro-Fenton	27
II.4.1 Paramètres expérimentaux affectant l'efficacité du procédé électro-Fenton.....	28
II.4.1.1 Influence du catalyseur.....	28
II.4.1.1.1 Mécanisme d'électro-régénération du Fe ²⁺	29
II.4.1.2 Le pH	31
II.4.1.3 La nature des électrodes	31
II.4.1.3.1 Autres matériaux d'électrode étudiés dans le procédé d'Electro-Fenton modifiée..	32
II.4.1.3.2 Mécanisme électro-génération du peroxyde d'hydrogène sur cathode dans le procédé électro-Fenton	33
II.4.1.4 Potentiel et courant appliqué	34
II.4.1.5 La température	36

II.4.2 Aspect thermodynamique du procédé Electro-Fenton	36
II.5 Conclusion.....	39

Chapitre III

Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyses

III.1 Introduction.....	41
III.2 Réactifs	42
III.3 Dispositifs électrochimiques pour études potentiodynamiques.....	42
III.4 Dispositif expérimental pour électrodéposition cathodique des métaux nobles sur graphite.....	43
III.5 Dispositif électrochimique pour la production cathodique du peroxyde d'hydrogène	45
III.6 Dispositif électrochimique pour l'oxydation de composés organiques.....	47
III.7 Caractérisation des électro dépôts métalliques.....	48
III.7.1 Caractérisations électrochimiques.....	48
III.7.1.1 Voltampérométrie cyclique	48
III.7.1.2 Chronoampérométrie	52
III.7.2 Caractérisation morphologique et structurale.....	53
III.7.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	53
III.8 Méthodes analytiques	54
III.8.1 Analyse du peroxyde d'hydrogène.....	54
III.8.2 Méthode iodométrique	54
III.8.3 Méthode manganométrique.....	54
III.8.4 Méthode colorimétrique au titane.....	55
III.8.5 Méthode électrochimique	56
III.9 Analyse Chronocoulométriques	56
III.10 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	58
III.11 Conclusion	59

Chapitre IV

Choix d'un matériau d'électrode pour le procédé Electro-Fenton

IV.1 Introduction	60
IV.2 Réaction de réduction d'oxygène sur électrode massif : « Graphite, Mercure, Plomb, Platine ».....	61
IV.3 Conditions expérimentales	61
IV.3.1 Électrolytes	61
IV.3.2 Conditions d'aération	62
IV.3.3 Conditions hydrodynamiques.....	62
IV.3.4 Préparation des électrodes	62
IV.3.5 Domaine de potentiel exploré	62
IV.3.6 Matériau de l'électrode de travail.....	62
IV.3.7 Dispositif expérimental	62
IV.4 Réduction de l'oxygène sur électrode de graphite	63
IV.4.1 Résultats expérimentaux	63
IV.4.2 Effet des conditions expérimentales	65
IV.5 Réduction de l'oxygène sur électrode de Mercure	70
IV.6 Réduction de l'oxygène sur l'électrode de Platine	72
IV.7 Réduction de l'oxygène sur l'électrode de plomb.....	73
IV.8 Conclusion	75

Chapitre V

Élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes pour le procédé Electro-Fenton

V.1 Introduction.....	77
-----------------------	----

V.2 Conditions expérimentales	78
V.2.1 Électrolytes	78
V.2.2 l'électrodéposition de métaux nobles par voltamétrie	78
V.2.3 Dispositif expérimental	78
V.3Électrodéposition de l'or sur substrat de graphite	78
V.3.1 Détermination du potentiel de dépôt.....	78
V.3.2 Influence de la vitesse de balayage	79
V.3.3 Influence du potentiel de dépôt	82
V.3.4 Évaluation coulométrique.....	85
V.3.5 Observation microscopiques d'électro-dépôt de Au.....	86
V.3.6 Effet de l'acidité sur la réduction de particules d'or.....	89
V.3.7 Caractérisation par chronoampérométrie	91
V.4 Electrodeposition de l'or sur substrat en graphite industriel	94
V.5 Électrodéposition de particule de palladium sur électrode de graphite	96
V.5.1 Détermination du domaine de potentiel d'électrodéposition	96
V.5.2 Étude de l'influence de la vitesse de balayage	97
V.5.3 Étude du pic de réduction de Pd voltamétrie linéaire	97
V.5.4 Caractérisation voltampérométrique de Palladium électrodéposé sur le graphite....	98
V.5.5 Évaluation coulométrique.....	101
V.5.6 Caractérisation microscopique des électrodépôts du Pd	102
V.5.7 Caractérisation par chronoampérométrie	108
V.6 Électrodéposition de particule de platine sur électrode de graphite.....	110
V.6.1 Dépôt cathodique de platine sur électrode de graphite.....	110
V.6.2 Effet de la vitesse de balayage.....	111
V.6.3 Influence du potentiel de dépôt.....	112
V.6.4 Caractérisation morphologique des particules de Pt sur électrode de graphite	115
V.6.5 Caractérisation par chronoampérométrie	117
V.7 Conclusion.....	118
V.8 Réaction de réduction d'oxygène sur les particules d'Or, de Palladium et de Platine sur support de graphite	120
V.8.1 Introduction.....	120
V.8.2 Étude de réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite modifiée par des particules d'Or	120
V.8.2.1 Réduction d'oxygène au potentiel de dépôt $E=900\text{mV/ECS}$	120
V.8.2.2 Réduction d'oxygène au potentiel de dépôt $E=700\text{mV/ECS}$	122
V.8.2.3 Réduction d'oxygène au potentiel de dépôt $E=500\text{mV/ECS}$	123
V.8.2.4 Réduction d'oxygène au potentiel de dépôt $E= -500\text{mV/ECS}$	124
V.8.3 Étude de réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite industriel non modifiée et modifiée par électrodépôt d'or.....	127
V.8.3.1 Réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite industriel non modifiée	127
V.8.3.2 Réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite industriel modifiée par électrodépôt d'or	129
V.8.4 Étude de réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite modifiée par des électrodépôts de Palladium.....	132
V.8.5 Étude de réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite modifiée par des électrodépôts de Platine.....	136
V.9 Conclusion.....	138

Chapitre VI
Génération électrochimique du peroxyde d'hydrogène

VI.1 Introduction	141
VI.2 Production et analyse du peroxyde d'hydrogène	142
VI.2.1 Analyse titrimétrique	142
VI.2.2 Analyse électrochimique	142
VI.2.3 Méthode colorimétrique.....	144
VI.3 Génération du peroxyde d'hydrogène	145
VI.3.1 Electrolyse à potentiel imposé	145
VI.3.2 Efficacité du courant.....	145
VI.3.3 Conditions expérimentales	146
VI.4 Génération du peroxyde d'hydrogène sur électrode de graphite industriel non modifiée.....	146
VI.4.1 Effet du potentiel imposé.....	146
VI.4.2 Effet des durées d'électrolyse et d'aération avant électrolyse.....	150
VI.4.3 Effet de l'électrolyte support Na ₂ SO ₄	155
VI.5 Génération électrochimique du peroxyde d'hydrogène sur électrode de graphite industriel modifiée	157
VI.5.1 Effet du potentiel imposé	157
VI.5.2 Influence du pH.....	162
VI.6 Dégradation de la pollution organique du N,N Méthylène bismorpholine et sel de sodium d'acide polycarboxylique.....	163
VI.7 Propriétés du Biozid ST-1.....	164
VI.7.1 Utilisation dans l'industrie	164
VI.7.2 Toxicité envers l'environnement	164
VI.7.3 Considérations relatives à son élimination.....	164
VI.8 utilisation du Belgard EV 2030.....	164
VI.8.1 utilisation dans l'industrie	164
VI.8.2 Toxicité envers l'environnement	165
VI.9 Comportement électrochimique du N, N méthylènebismorpholine & sel de sodium d'acide polycarboxylique.....	165
VI.9.1 Comportement cathodique.....	165
VI.9.2 Comportement anodique	167
VI.10 Dégradation du N,N méthylènebismorpholine par procédé Electro-Fenton sur électrode de graphite industriel non modifiée.....	169
VI.10.1 Dispositif expérimental.....	169
VI.10.2 Effet du dispositif expérimental utilisé.....	169
VI.10.3 Effet de l'addition du sulfate ferrique	170
VI.10.4 Effet du courant appliqué	171
VI.10.5 Effet de la concentration initiale du catalyseur (FeII).....	173
VI.10.6 Incinération du N, N méthylènebismorpholine sur électrode de graphite industriel non modifiée	176
VI.11 Incinération du sel de sodium d'acide polycarboxylique par procédé Electro-Fenton sur électrode de graphite industrielle non modifiée	177
VI.12 Dégradation du sel de sodium d'acide polycarboxylique par procédé Electro-Fenton sur électrode de graphite industriel modifiée	178
VI.12.1 Influence de la concentration en Fer III.....	178
VI.12.2 Incinération du sel de sodium d'acide polycarboxylique sur électrode	180

modifiée	
VI.13 Conclusion.....	182
Conclusion.....	185
Conclusion générale	189
Bibliographie.....	191
Annexes.....	203

Liste des figures

Figure		Page
I.1	Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec ses composants et caractéristiques.....	4
I.2	Illustration schématique de la variation du courant en fonction du potentiel d'électrode (les courants anodique ont des signes opposés et par convention celui du courant anodique est imposé comme positif).....	6
I.3	Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode.....	7
I.4	Représentation de la relation de Butler-Volmer, droites de tafel, dans un diagramme E-LogI.....	9
I.5	Profil simplifié de la concentration en réactif à proximité de l'électrode lors d'un contrôle cinétique de la réaction par le transfert de masse modèle de la couche de diffusion de Nernst.....	12
I.6	Evolution du potentiel d'électrode en fonction du courant lors d'une réaction électrochimique dont la cinétique est limitée par le transfert de masse.....	15
I.7	Diagrammes complets i-E et logi-E d'une réaction électrochimique.....	16
I.8	Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.....	17
I.9	Illustration des différentes étapes du transfert de charge.....	19
I.10	Mécanismes de croissance de films minces sur substrat.....	20
II.1	Schéma de principe de la conversion électrochimique.....	23
II.2	Mécanismes de réactions d'électro-régénération du Fe(II).....	30
II.3	Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par procédé Electro-Fenton dans une cellule compartimentée.....	31
II.4	Mécanisme d'électro-génération du peroxyde d'hydrogène dans une solution acide.....	34
II.5	Diagramme d'équilibre E-pH du système Fer- eau- peroxyde d'hydrogène à 25°C.....	37
II.6	Diagramme d'équilibre E-pH du système eau- peroxyde d'hydrogène à 25°C.....	39
III.1	Montage expérimental de polarisation.....	43
III.2	Dispositif expérimental pour électrodéposition des métaux sur le graphite.....	44
III.3	Représentation de l'électrode de travail.....	45
III.4	Dispositif expérimental pour la production du peroxyde d'hydrogène en mode potentiostatique.....	47
III.5	Dispositif expérimental de dégradation de la matière organique en mode intensiostatique.....	48
III.6	Programme de variation imposé à la tension.....	49
III.7	Voltampérométrie cyclique.....	50
III.8	Courbe de voltammétrie cyclique pour une réaction rédox.....	51
III.9	Courbe courant-temps correspondant à la formation des germes tridimensionnels.....	52
III.10	Exemple de droite d'étalonnage (Méthode colorimétrique au titane).....	56
III.11	Courbe courant- temps.....	57
IV.1	Courbes de polarisation cathodique sur électrode de graphite de 3.5cm ² de surface. En présence d'eau distillée,pH 3 : a solution calme, b solution agitée, c solution aérée, d solution agitée + aérée.....	64
IV.2	Influence de l'agitation et l'aération sur les courbes de polarisation électrode de graphite 3.5 cm ² . a : solution calme, b :agitation, c : aération, d : aération+agitation.....	66

IV.3	Courbes de polarisation cathodique sur électrode de graphite de 3.5cm ² de Surface en présence d'électrolyte support. a solution calme, b solution agitée, c solution aérée, d solution agitée + aérée.....	67
IV.4	Influence de l'agitation et l'aération sur les courbes de polarisation électrode de graphite 3.5 cm ² en présence en présence d'eau distillée, pH 3 et électrolyte support Na ₂ SO ₄ (0.5M). a :solution calme, b :agitation, c : aération, d : aération+agitation.....	68
IV.5	Influence des ions Ferreux et Ferriques sur les courbes de polarisation électrode de graphite 3.5 cm ² . en présence d'eau distillée, pH 3 et électrolyte support Na ₂ SO ₄ (0.5M), a :solution calme, b :agitation, c : aération, d : aération+agitation.....	69
IV.6	Courbes de polarisation cathodique sur nappe de mercure de 7cm ² de surface. a pH=3, b : pH 3 et aération c :pH 3 + addition de Na ₂ SO ₄ (0.5M).....	70
IV.7	Influence de l'addition des ions Ferreux et Ferriques sur les courbes de polarisation électrode de mercure 7 cm ² dans une solution.Eau distillée, pH 3,Na ₂ SO ₄ (0.5M) et aération.....	71
IV.8	Courbes de polarisation cathodique sur électrode de platine de 2cm ² de surface, a : solution calme, b :agitation, c : aération, d : aération+agitation.....	73
IV.9	Courbes de polarisation cathodique de l'électrode de plomb 4 cm ² de surface, a : solution calme, b :agitation, c : aération, d : aération+agitation.....	75
IV.10	Courbes de polarisation cathodique de différents métaux. pH 3, Na ₂ SO ₄ (0.5M), Fe ³⁺ , agitation + aération.....	76
V.1	Voltamogramme cyclique enregistré dans une solution d'ions tétrachloroaurates H ₂ SO ₄ 0.5M ; V _b =400mV/s (les flèches sur le graphique indiquent le sens du balayage du potentiel) E _i =1.2V/ECS (potentiel initial) E _f =-0.1V/ECS (potentielfinal).....	79
V.2	Voltamogramme cyclique enregistré dans une solution d'ions tétrachloroaurates H ₂ SO ₄ 0.5M.....	80
V.3	Variation de l'intensité du pic 1 en fonction de la vitesse de balayage.....	80
V.4	Variation de l'intensité du pic en fonction de la vitesse de balayage au potentiel 700mV/ECS.....	81
V.5	Variation du potentiel du pic en fonction du logarithme de vitesse de balayage E=700mV/ECS.....	81
V.6	Représentation des potentiels de dépôt exploré H ₂ SO ₄ 0.5M ; V _b =400mV.s ⁻¹	82
V.7	Voltamogramme électrode d'or solide dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M V _b =100mV.s ⁻¹	83
V.8	Voltamogramme électrode de graphite dans une solution H ₂ SO ₄ V _b =100mV.s ⁻¹	83
V.9	Voltametrie cyclique électrode modifiée, E=700mV/ECS t _d =600s dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M V _b =100mV.s ⁻¹	84
V.10	Voltametrie cyclique électrode modifiée, E=900mV/ECS t _d =600s dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M V _b =100mV.s ⁻¹	84
V.11	Voltametrie cyclique électrode modifiée, E=500mV/ECS t _d =600s dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M V _b =100mV.s ⁻¹	84
V.12	Voltametrie cyclique électrode modifiée, E=-500mV/ECS t _d =600s dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M V _b =100mV.s ⁻¹	84
V.13	Polarisation cathodique de l'oxyde de Au dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M V _b =100mV.s ⁻¹ ..	85
V.14	Image MEB avec analyse EDX d'échantillon de graphite sans dépôt (a) et l'analyse de l'échantillon EDX (b).....	87
V.15	Images MEB des cristallites déposées pendant 600s pour différents potentiels de dépôt, H ₂ SO ₄ 0.5M + H ₂ SO ₄ 0.5M. Avec analyse EDX pour l'échantillon du graphite sans dépôt.....	88
V.16	Voltametrie cyclique d'une solution d'or H ₂ SO ₄ 0.5M dans une solution avec acide et sans acide sur une électrode de graphite 3mm de diamètre, V _b =400mV.s ⁻¹	90

V.17	Voltamétrie cyclique d'une solution d'or HAuCl_4 8.5×10^{-4} mol dans une solution H_2SO_4 sur une électrode de graphite 2mm de diamètre, à $V_b=400\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 0,001 à 0,5M.....	90
V.18	Voltamétrie cyclique d'une solution d'or HAuCl_4 8.5×10^{-4} mol sur une électrode de graphite 3mm de diamètre, $V_b=400\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pH0, pH7, pH10.....	91
V.19	Comportement électrochimique de HAuCl_4 dans une solution H_2SO_4 0.5M sur électrode de graphite 3mm diamètre, $V_b=400\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	92
V.20	Courbe chronoampérométrique d'une solution HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol et H_2SO_4 0.5M sur une électrode de graphite. $E_{\text{imposé}}=900\text{mV}/\text{ECS}$, temps 600s	93
V.21	Courbe chronoampérométrique d'une solution HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol et H_2SO_4 0.5M sur une électrode de graphite. $E_{\text{imposé}}=700\text{mV}/\text{ECS}$, temps 600s.....	93
V.22	Courbe chronoampérométrique d'une solution HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol et H_2SO_4 0.5M sur une électrode de graphite. $E_{\text{imposé}}=-500\text{mV}/\text{ECS}$, temps 600s.....	93
V.23	Courbe chronoampérométrique d'une solution HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol et H_2SO_4 0.5M sur une électrode de graphite. $E_{\text{imposé}}=500\text{mV}/\text{ECS}$, temps 600s.....	93
V.24	Micrographie MEB sur graphite industriel (a) avant le dépôt, (b) après le dépôt des nanoparticules d'or à $E=900\text{mV}/\text{ECS}$, temps de dépôt 600s, [G X6000].....	95
V.25	Voltamétrie cyclique électrode de graphite dans une solution HCl 0.01N, $V_b=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	96
V.26	Voltamétrie cyclique électrode de graphite dans une solution HCl 0.01 et PdCl_2 0.01N, $V_b=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	96
V.27	Influence de la vitesse de balayage sur le dépôt du palladium dans une solution HCl 0.01N et PdCl_2 0.01N.....	97
V.28	Variation du courant du pic I_p en fonction de racine carré de la vitesse de balayage $E=400\text{mV}/\text{ECS}$	97
V.29	Voltamétrie linéaire électrode de graphite dans une solution HCl 0.01 et PdCl_2 0.01N $V_b=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	98
V.30	Voltamétrie cyclique d'électrode de palladium polycristalline dans une solution H_2SO_4 0.5M, $V_b=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_i=800\text{mV}/\text{ECS}$, $E_f=700\text{mV}/\text{ECS}$	99
V.31	Voltamétrie cyclique électrode de graphite modifiée par dépôt de palladium en fonction de différent potentiel de dépôt dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a E100, b E300, c E400, d E700, e E-100, f E-400, temps de dépôt 600s.....	100
V.32	Polarisation cathodique de pics d'absorption d'hydrogène dans une solution H_2SO_4 0.5M, $V_b=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	101
V.33	Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E=700\text{mV}/\text{ECS}$	103
V.34	Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E=400\text{mV}/\text{ECS}$	104
V.35	Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E=100\text{mV}/\text{ECS}$	105
V.36	Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E=-100\text{mV}/\text{ECS}$	106
V.37	Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E=-400\text{mV}/\text{ECS}$	107
V.38	Séries de courbes chronoampérométrique d'une solution HCl 0.01N et PdCl_2 0.01N sur électrode de graphite à différents potentiel de dépôt $E=100$, $E=700$, $E=-100$ et $E=-400$ mV/ECS, temps de dépôt 600s.....	109
V.39	Voltamogramme cyclique sur électrode de graphite dans une solution 1mM H_2PtCl_6 et 0.5M H_2SO_4 , $V_b=5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	111
V.40	Voltamogramme linéaire sur électrode de graphite dans une solution 1mM H_2PtCl_6 et 0.5M H_2SO_4 , $V_b=2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	111
V.41	Voltamogramme cyclique enregistrés sur électrode de graphite à différentes vitesse de balayage v pour 1mM H_2PtCl_6	112

V.42	La relation linéaire entre le courant du pic $I_p = -275\text{mV/ECS}$ pour la réduction du Pt et $v^{1/2}$	112
V.43	Voltamétrie cyclique d'électrode modifiée Pt/graphite $E_d = -200\text{mV/ECS}$ dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100\text{mV.s}^{-1}$	113
V.44	Voltamétrie cyclique d'électrode de graphite dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100\text{mV.s}^{-1}$	113
V.45	Voltamétrie cyclique d'électrode modifiée Pt/graphite $E_d = -100\text{mV/ECS}$ dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100\text{mV.s}^{-1}$	113
V.46	Voltamétrie cyclique d'électrode modifiée Pt/graphite $E_d = -400\text{mV/ECS}$ dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100\text{mV.s}^{-1}$	113
V.47	Voltamogramme du graphite et les électrodes modifiées Pt/graphite, une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100\text{mV.s}^{-1}$	114
V.48	Imagerie MEB et EDX de dépôt de platine sur le graphite à $E = -100\text{mV/ECS}$	115
V.49	Imagerie MEB et EDX de dépôt de platine sur le graphite à $E = -200\text{mV/ECS}$	116
V.50	Imagerie MEB et EDX de dépôt de platine sur le graphite à $E = -400\text{mV/E}$	116
V.51	Courbes chronoampérométrique $i-t$ pour l'électrodéposition du platine dans une solution $1\text{mM H}_2\text{PtCl}_6$ et H_2SO_4 0.5M sur électrode de graphite, temps 600 s et à $E = -100\text{mV/ECS}, -200\text{mV/ECS}, -400\text{mV/ECS}$	117
V.52	Courbe de polarisation cathodique sur électrode de graphite dans une solution H_2SO_4 0.5M saturée d'air (1h de barbotage) $V_b = 20\text{mV.s}^{-1}$	121
V.53	Voltamétrie linéaire d'électrode de graphite modifiée par des particules d'au ($E_{\text{imp}} = 900\text{mV/ECS}, t_d = 600\text{s}$) dans une solution de H_2SO_4 0.5M saturée d'air (1h barbotage), $V_b = 20\text{mV.s}^{-1}$	121
V.54	Superposition des courbes de polarisation cathodiques des 2 matériaux d'électrodes : particules de Au électro-déposé sur graphite, Graphite seul.....	122
V.55	Voltamétrie linéaire d'électrode de graphite modifiée par des particules de Au. ($E_{\text{imp}} = 700\text{mV/ECS}, t_d = 600\text{s}$) dans une solution de H_2SO_4 0.5M saturée d'air (1h barbotage), $V_b = 20\text{mV.s}^{-1}$	123
V.56	Voltamétrie linéaire d'électrode de graphite modifiée par les particules de Au. ($E_{\text{imp}} = 500\text{mV/ECS}, t_d = 600\text{s}$). dans une solution de H_2SO_4 0.5M saturée d'air (1h barbotage), $V_b = 20\text{mV.s}^{-1}$	124
V.57	Voltamétrie linéaire dans une solution de H_2SO_4 0.5M saturée d'air (1h barbotage), $V_b = 20\text{mV.s}^{-1}$, dépôt de particule d'au sur graphite. ($E_{\text{imp}} = -500\text{mV/ECS}, t_d = 600\text{s}$).....	125
V.58	Courbes de polarisation cathodiques des potentiels imposés temps avec de dépôt = 600s.....	126
V.59	Courbe de polarisation cathodique de réduction de l' O_2 dans une solution H_2SO_4 0.5M saturée d'air (1h barbotage), électrode modifiée, $E_{\text{imp}} = 700\text{mV}, t_d = 600\text{s}$, a en absence de H_2O_2 , b en présence de 1mM de H_2O_2	127
V.60	Courbe de polarisation d'électrode de graphite anneau ($S = 36\text{cm}^2$) solution saturée d'air. Conditions expérimentales agitation, 1h d'aération, vitesse de balayage = 2mV.s^{-1} , Electrolyte support = 0.5M Na_2SO_4 ; pH=3.....	128
V.61	Courbe de polarisation d'électrode de graphite modifiée par dépôt d'or anneau ($S = 36\text{cm}^2$). Conditions expérimentales agitation, 1h d'aération, vitesse de balayage = 2mV.s^{-1} , Electrolyte support = 0.5M Na_2SO_4 ; pH=3.....	129
V.62	courbe de polarisation cathodique d'électrode d'or massive diamètre 2mm dans une solution saturée en oxygène Conditions expérimentales agitation, 1h d'aération, vitesse de balayage = 2mV/s , Electrolyte support = 0.5M Na_2SO_4 ; pH=3.....	130
V.63	Courbes de polarisation cathodique. a : graphite industrielle, b : graphite industrielle-Au c : Au massif. Conditions expérimentales : agitation, 1h aération, vitesse de balayage = 2mV.s^{-1} , électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, pH 3.....	131

V.64	Courbes de polarisation cathodiques d'électrode modifiées de graphite/Palladium à différents potentiels de dépôt temps de dépôt 600s dans une solution H_2SO_4 0.5M saturée en oxygène 1h de d'aération $V_b=20mV.s^{-1}$. $E_i=0.450V$ à $0.7V$, $E_f=-1V$	133
V.65	Courbes de polarisation cathodiques d'électrode modifiées de graphite/Palladium et Pd massif, dans une solution H_2SO_4 0.5M saturée en oxygène 1h de d'aération $V_b=20mV$	135
V.66	Courbes de polarisation cathodique d'électrodes modifiées de graphite/Platine à potentiels de dépôt. a-100 b-200,c-400mV/ECS, temps de dépôt 600s dans une solution H_2SO_4 0.5M saturée en oxygène 1h de d'aération $V_b=20mV.s^{-1}$	136
V.67	Courbes de polarisation cathodiques d'électrode de Platine massive à dans une solution H_2SO_4 0.5M saturée en oxygène 1h de d'aération $V_b=20mV.s^{-1}$	138
V.68	Courbes de polarisation cathodique de différents métaux, pH 3, Na_2SO_4 (0.5M).....	140
VI.1	Oxydation de H_2O_2 sur une électrode de platine ($2cm^2$) en solution Na_2SO_4 (0.5M) H_2SO_4 pH 3, pour différentes concentrations en H_2O_2 . (0, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 8 $mM.L^{-1}$).....	143
VI.2	Variations du courant limite d'oxydation en fonction de la concentration en H_2O_2	143
VI.3	Courbe d'oxydations de H_2O_2 de concentrations 0.1mMol/l, 0.5mM/l et H_2O_2 produit durant l'électrolyse. $V_b= 4mV.s^{-1}$, sur une électrode de platine ($2cm^2$) en solution Na_2SO_4 (0.5M) H_2SO_4 (pH 3).....	144
VI.4	Courbe de polarisation d'électrode de graphite anneau ($S=36cm^2$). Conditions expérimentales agitation, 1h d'aération, vitesse de balayage = $2mV.s^{-1}$, Electrolyte support= 0.5M Na_2SO_4 ; (pH=3).....	147
VI.5	Concentration en peroxyde d'hydrogène pour différents potentiels appliqués. Conditions expérimentales agitation, 1h aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, (pH 3).....	147
VI.6	Courbe courant-temps pour différent potentiel appliqués, Conditions expérimentale 1h agitation, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, (pH3).(a), agrandissement des courbes courant-temps pour $E=100, 200, 300, 400, 500mV/ECS$ (b).....	148
VI.7	Rendement en courant en fonction du potentiel appliqué. Condition expérimentales agitation, 1h d'aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support 0.5M, pH3 (H_2SO_4).....	150
VI.8	Courbe courant -temps .Conditions expérimentales agitation, différent temps d'aération, 1h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, pH 3.....	151
VI.9	Courbe courant -temps .Conditions expérimentales agitation, différent temps d'aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, pH 3.....	152
VI.10	Courbe courant -temps .Conditions expérimentales agitation, différent temps d'aération, 3h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, pH 3.....	153
VI.11	Courbes de production du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps d'aération pour différentes durées d'électrolyses.....	154
VI.12	Concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps d'électrolyse pour un temps d'aération d'une heure.....	155
VI.13	Courbe courant -temps. Conditions expérimentales agitation, 1h d'aération, 2h d'électrolyse, concentration d'électrolyte support Na_2SO_4 0.05M à 0.9M.....	156
VI.14	Génération de H_2O_2 en fonction de la concentration Na_2SO_4 .Conditions expérimentales : agitation, 1h d'aération, 2h d'électrolyse, concentration d'électrolyte support Na_2SO_4 :0.05M à 0.9M.....	156
VI.15	Courbe de polarisation cathodique de l'électrode de graphite industriel modifiée par les nanoparticules d'or vitesse de balayage = $2mV.s^{-1}$, Electrolyte support Na_2SO_4 0.5M; (pH 3).....	158
VI.16	Génération du peroxyde d'hydrogène en fonction du potentiel appliqué. Conditions expérimentales : agitation, 1h aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, (pH 3).....	158

VI.17	Voltamétrie linéaire d'électrode de graphite modifiée par des particules de Au ($E_{imp}=700mV/ECS$, $t_d=600s$) dans une solution d $H_2SO_4 0.5M$, 1h d'aération, $V_b=20mV.s^{-1}$, (électrode plane).....	159
VI.18	Accumulation du peroxyde d'hydrogène en fonction du potentiel appliqué sur graphite industriel et graphite industriel modifié.....	160
VI.19	Courbe courant–temps pour différent potentiel appliqué. Conditions expérimentales agitation, 1h aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support $Na_2SO_4 0.5M$, pH 3.....	161
VI.20	Influence du pH sur la production du peroxyde d'hydrogène.....	162
VI.21	Courbe courant –temps pour différents pH, Conditions expérimentales : agitation, 1h aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support $Na_2SO_4 0.5M$, pH 3.....	162
VI.22	Structure du N,N methylenebismorpholine.....	164
VI.23	Structure du sel de sodium d'acide polycarboxylique.....	165
VI.24	Influence du biocide sur la polarisation cathodique EDT dans une solution de $Na_2SO_4 0.05M$, H_2SO_4 pH=3. $V_b= 2mV.s^{-1}$, $N_r = 4000 tr.min^{-1}$ a sans biocide, b avec biocide pur 1ml.....	166
VI.25	Influence du Belgard sur la polarisation cathodique EDT dans une solution de $Na_2SO_4 0.05M$, H_2SO_4 pH=3. $V_b= 20mV.s^{-1}$, $N_r = 4000 tr.min^{-1}$ a sans Belgard, b avec Belgard pur 1ml.....	166
VI.26	Influence du Biocide sur la polarisation anodique EDT dans une solution de $Na_2SO_4 0.5M$, H_2SO_4 pH=3. $V_b= 2mV.s^{-1}$, $N_r = 4000 tr.min^{-1}$. a : sans biocide, b : avec biocide pur 1ml.....	168
VI.27	Influence du Belgard sur la polarisation anodique EDT dans une solution de $Na_2SO_4 0.5M$, H_2SO_4 pH=3. $V_b= 20mV.s^{-1}$. $N_r = 4000 tr/min$ a sans biocide, b avec Belgard pur 1ml.....	168
VI.28	DCO en fonction du temps. $I=1mA$ a : cellule compartimentée b : cellule non compartimentée.....	170
VI.29	Abattement de la DCO en fonction du temps. a sans catalyseur b avec catalyseur $[Fe^{3+}]=12 mg.L^{-1}$. $I=1mA$	171
VI.30	Effet de l'intensité de courant appliqué sur la dégradation du biocide. $[Fe^{3+}]=12mg.L^{-1}$	172
VI.31	Rendement de dégradation en fonction du courant appliqué.....	173
VI.32	Effet de la concentration en Fe^{3+} sur l'efficacité du procédé Electro- Fenton.....	174
VI.33	Abattement de la DCO du biocide en fonction du temps dans les conditions optimisées Courant 1.5mA, concentration de Fer (III) $28mg.L^{-1}$	176
VI.34	Abattement de la DCO associé au Belgard en fonction du temps dans les conditions optimisées Courant 1.5mA, concentration de Fer (III) $28mg.L^{-1}$ Electrode de graphite industriel brut.....	177
VI.35	Effet de la concentration en Fe^{3+} (catalyseur) sur la cinétique de dégradation du Belgard par procédé Electro-Fenton sur électrode modifiée. $[DCO]_0=1100mgd'O_2.L^{-1}$	180
VI.36	Abattement de la DCO associé au Belgard en fonction du temps dans les conditions optimisées Courant 0.5mA, concentration de Fer (III) $168 mg.L^{-1}$ sur électrode modifiée. $[DCO]_0=1100mgd'O_2.L^{-1}$	181
VI.37	Abattement de la DCO du Biocide en fonction du temps dans les conditions optimisées Courant 0.5mA, concentration de Fer (III) $168mg.L^{-1}$ sur électrode modifiée. $[DCO]_0=1000mgd'O_2.L^{-1}$	182

Liste des tableaux

Tableau		Page
II.1	Récapitulatif de différentes électrodes utilisées pour la réaction de réduction d'oxygène.....	27
III.1	Conditions expérimentales pour production de H ₂ O ₂	46
IV.1	Conditions expérimentales.....	63
IV.2	Électrode de graphite.....	68
IV.3	Électrode de mercure.....	72
V.1	Estimation de la masse d'or électro-déposées à différents potentiels.....	86
V.2	Représentation des dimensions des particules d'or selon le potentiel imposé.....	89
V.3	Taille et nombre moyens des particules d'or électro-déposées.....	95
V.4	Estimation de la masse de Palladium électro déposées à différents potentiels.....	102
V.5	Électrode modifiées par les particules de palladium.....	134
V.6	Électrodes modifiées par les particules de platines.....	137
VI.1	Charge totale, charge de H ₂ O ₂ produit, efficacité du courant en fonction du potentiel appliqué.....	149
VI.2	Charge, concentration en H ₂ O ₂ , rendement en fonction du temps d'aération .Durée d'électrolyse 1 heure	151
VI.3	Charge, concentration en H ₂ O ₂ , rendement en fonction du temps d'aération.Durée d'électrolyse 2 heures	152
VI.4	Charge, concentration en H ₂ O ₂ , rendement en fonction du temps d'aération.Durée d'électrolyse 3 heures	153
VI.5	Charge, concentration en H ₂ O ₂ et rendement en fonction de la concentration en Na ₂ SO ₄	156
VI.6	Charge totale, charge de H ₂ O ₂ produit, efficacité du courant en fonction du potentiel appliqué.....	161
VI.7	Détermination du rapport DCO/Fe ³⁺ et rendement de dégradation.....	174
VI.8	Détermination du rapport DCO/Fe ³⁺ et rendement de dégradation.....	179



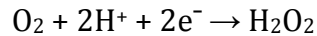
Introduction Générale

Le vertigineux et rapide accroissement de la production mondiale a produit une explosion, sans précédent, de la demande industrielle. Ce dynamisme a conduit, cependant, à une prise de conscience générale des effets nocifs et toxiques qu'induisent certains effluents industriels sur l'environnement. Les pressions tant législatives, sociales qu'environnementales sont devenues de plus en plus déterminées pour imposer l'utilisation de « procédés à pollution zéro ».

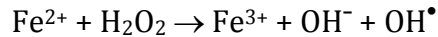
Dans ce contexte, les techniques électrochimiques peuvent jouer un rôle salubre. L'électrochimie offre une approche prometteuse au niveau de la prévention de problèmes de pollution dans les processus industriels. L'avantage de sa compatibilité environnementale est lié à la nature même du réactif mis en jeu à savoir : l'électron, « Réactif propre ». En effet, contrairement aux réactions faisant intervenir des réactifs chimiques, le transfert d'électrons n'induit, dans la majorité des cas, aucune production de sous-produits. Alors que les réactifs chimiques habituels entraînent bien souvent des traitements ultérieurs. Il est à noter, cependant, que l'usage de ces techniques implique le transfert d'électrons au niveau d'une surface (l'électrode), qui nécessite, si l'on ne veut pas rencontrer trop rapidement de limitation cinétique, le recours au développement de matériaux d'électrode adéquats ou bien à une modification de leur surface qui améliorerait ses performances.

La présente thèse s'assigne comme objectifs, l'étude et l'optimisation d'un système électrochimique, permettant d'éliminer ou d'oxyder des composés organiques non biocompatibles, dans la perspective de sa probable intégration dans un traitement d'effluents industriels. La complexité du système étudié réside dans le fait que la réaction d'oxydation des molécules récalcitrantes utilise un mécanisme d'oxydation indirect désigné par « Électro-Fenton ».

Le procédé Electro-Fenton est basé sur l'électro-génération d'eau oxygénée dans le réacteur par réduction de l'oxygène dissous en milieu acide selon la réaction :



Ce procédé, présente l'avantage de produire le peroxyde d'hydrogène in situ. L'addition de sels ferriques dans le réacteur électrochimique permet ainsi d'obtenir les conditions dans lesquelles la réaction de Fenton peut se produire, suivant la réaction :



Ces radicaux OH^\bullet sont très puissants de part leurs pouvoirs oxydant 2.8V/ENH et permettent une incinération de la plupart des molécules réfractaires.

Dans ce procédé, les électrodes mises en œuvre seront des électrodes modifiées par des dépôts de particules de métaux nobles, privilégiant, par leurs structures, l'augmentation de la surface spécifique et obtention de densités de courant plus élevées que ne le permettent les électrodes massives.

La thèse est divisée en six chapitres.

Les deux premiers chapitres traitent de l'état actuel de la recherche dans ce domaine. Le premier d'entre eux, reprend les principes électrochimiques nécessaires à la compréhension de cette thèse. Le deuxième résume l'apport de l'électrochimie dans le procédé électro-Fenton qui s'inscrit dans la grande famille des procédés d'oxydations avancées POA pour le traitement d'effluents industriels aqueux.

Le troisième chapitre, vise l'étude des moyens expérimentaux, la description des techniques d'élaboration de matériaux d'électrode utilisés, tout particulièrement, l'électro-déposition de micro cristallite de matériaux nobles. Ce travail tente de renseigner sur les détails des techniques expérimentales employées au cours de cette étude, de même que sur le matériel et les méthodes analytiques retenus.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du choix de matériaux d'électrodes : Graphite, Mercure, Platine et Plomb massifs en rapport avec divers paramètres physico-chimiques. L'examen sera effectué en termes de performance des électrodes à la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, de nature du matériau et sa compatibilité envers l'environnement, mais aussi du prix économique de l'électrode.

Le cinquième chapitre aborde la question de l'élaboration de nouveau matériau d'électrode basée sur l'électrodéposition de matériaux noble sur un substrat de graphite. (Caractérisation par voltamétrie cyclique, voltamétrie linéaire, observation par microscope électronique MEB, chronoampérométrie), mais aussi l'étude de la réaction de réduction d'oxygène sur les électrodes modifiées.

Le sixième chapitre, englobe la production électrochimique du peroxyde d'hydrogène et l'étude d'électro-destruction ou l'incinération de la matière organique en utilisant les résultats des chapitres précédents. Il s'agit notamment du suivi de la DCO, des divers paramètres opératoires : le courant, la concentration initiale du fer introduite dans l'électrolyte.

CHAPITRE I



Notions d'électrochimie

I.1 Introduction :

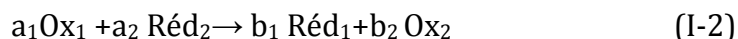
Avant d'explorer l'apport de l'électrochimie dans le domaine environnemental et plus particulièrement dans le traitement d'effluents aqueux, il est utile, dans un premier temps, de rappeler les concepts fondamentaux. Leur compréhension, indispensable à la réalisation de tout travail de recherche dans le domaine de l'électrochimie, sera d'un secours inestimable pour l'interprétation des phénomènes observés.

I.2 Réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques sont des réactions chimiques hétérogènes impliquant un transfert d'électrons entre une électrode et une espèce en solution. Le transfert d'électrons peut donner lieu à un processus cathodique, de réduction, où les électrons passent de l'électrode, désignée cathode, vers l'espèce en solution qui se réduit équation (I-1) [1]



Inversement, le transfert d'électrons peut être un processus anodique, d'oxydation, où les électrons passent de l'espèce en solution qui s'oxyde à l'électrode, nommée anode. Ces deux demi-réactions, l'une de réduction et l'autre d'oxydation, donnent lieu à une réaction électrochimique globale, associée à une cellule électrochimique [2] :



La cellule électrochimique est donc composée d'une anode et d'une cathode ainsi que d'un électrolyte mais comporte également un circuit électrique externe. Le nombre d'électrons transférés à l'anode doit être égale au nombre d'électrons transférés à la cathode, ceci, a fin d'éviter toute accumulation de charge positive ou négative en tout point de la cellule électrochimique. Cette nécessité de maintenir l'équilibre des charges au sein de la cellule présente deux aspects : Tout d'abord, toute accumulation de charge sur les électrodes doit être évitée : les électrons doivent donc passer de l'anode vers la cathode par un circuit électrique externe reliant les deux électrodes. Le nombre d'électrons passant par seconde dans ce circuit externe, le courant I , donne une mesure directe de la vitesse de conversion des réactifs aux deux électrodes. Ensuite, les charges doivent pouvoir être transportées entre les électrodes au sein de la solution électrolytique. Ce mécanisme est assuré par le mouvement des ions au sein de la solution, les anions migrant vers l'anode et les cations vers la cathode. Ainsi, dans une cellule électrochimique, le courant circule entre les deux électrodes, électroniquement dans le circuit électrique externe et ioniquement dans la solution électrolytique. La figure I.1 représente schématiquement une cellule électrochimique avec ses composants et ses caractéristiques électrochimiques.

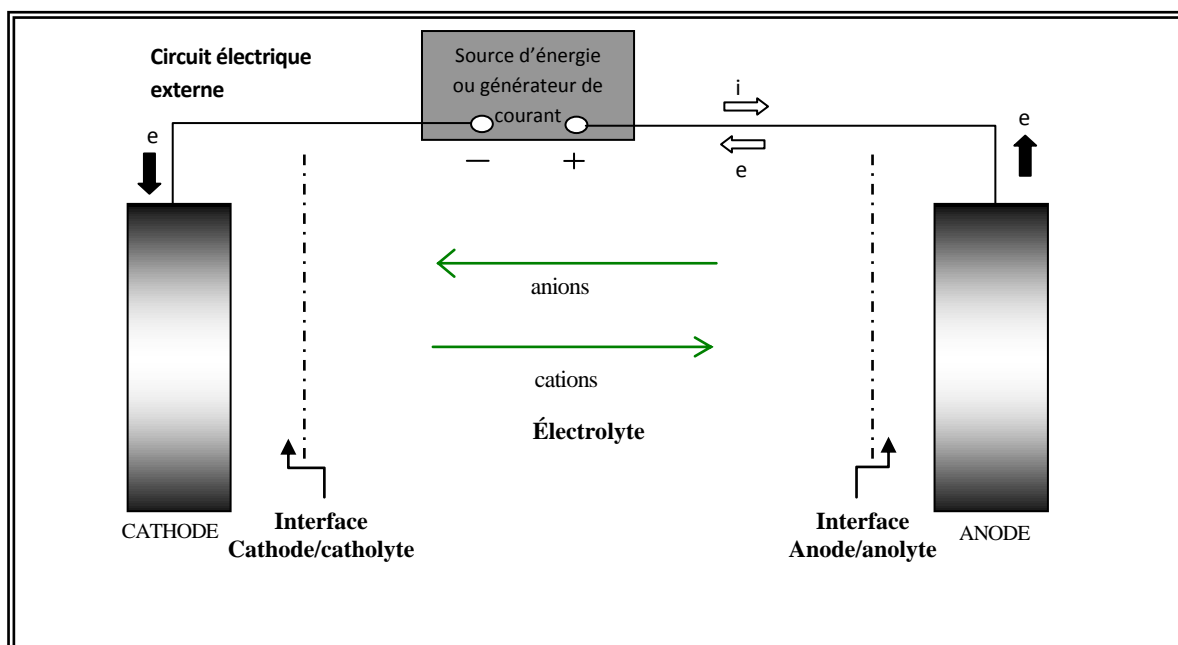


Figure I.1 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec ses composants et caractéristiques

I.3 Aspect thermodynamiques

I.3.1 Équation de Nernst

Dans cette section, la démarche s'attèlera à caractérisée thermodynamiquement l'une des deux demi réactions électrochimiques à savoir la réaction de réduction (I-1). Considérons, à cette fin, une cellule composée d'une électrode de travail, associée à la réaction de réduction étudiée, et d'une réaction de référence, associée à un couple oxydant-réducteur ayant pour potentiel standard une valeur nulle. Il s'agit de

l'électrode normale d'hydrogène, ENH, dont le potentiel, est par convention égal à zéro, traduisant l'équilibre H^+/H_2 sur Pt dans des conditions standards de pression d'hydrogène de 1 atm et d'activité du proton unitaire. Selon ce choix, l'équation électrochimique globale est la suivante [3] :



En absence de courant, la composition de l'électrolyte reste inchangée et uniforme, et la tension de cellule est à l'équilibre. Étant donné les conditions considérées, la tension de cellule étant à l'équilibre, la différence de potentiel à l'équilibre entre l'électrode de référence et l'électrode étudiée, correspond au potentiel d'équilibre de cette dernière [4].

$$E_{Ox/Red}^e = \left(E_{Ox/Red}^e \right)^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ox})^a}{(a_{Red})^b} \quad (I-4)$$

Où $\left(E_{Ox/Red}^e \right)^\circ$ est le potentiel d'équilibre pour le couple considéré lorsque les activités des espèces oxydées et réduites sont unitaires. Cette équation est connue sous le nom de l'équation de Nernst, déterminant le potentiel d'équilibre de l'électrode pour la demi-réaction considérée.

I.4 Aspects cinétiques

I.4.1 La surtension : moteur de la réaction électrochimique

La section précédente, a montré que la loi de Nernst permet de déterminer le potentiel d'équilibre d'une électrode, sans modification de l'interface électrode/électrolyte. En imposant un potentiel à l'électrode, E, différent du potentiel d'équilibre, E^e , donné par la loi de Nernst une nouvelle réaction électrochimique est obtenue, de façon à atteindre un nouvel état d'équilibre. Ce qui se traduit par un passage de courant net I, à travers la surface de l'électrode. Ce courant représente la mesure de la vitesse d'une réaction électrochimique.

Plus précisément, si $E < E^e$, le système tendra vers un autre état d'équilibre pour lequel le rapport des activités (a_{Ox}/a_{Red}) sera plus faible : l'équilibre de la réaction se déplacera dans le sens de la formation de l'espèce Red, et donc de la réduction. Ce phénomène peut se réaliser, seulement, par le passage d'un courant cathodique. Ce courant cathodique net résulte d'un accroissement du courant partiel cathodique et d'une diminution du courant partiel anodique, par rapport aux courants partiels associés au potentiel d'équilibre. Ainsi, à ce nouveau potentiel E plus négatif que E^e , les courants partiels sont tels que $|I_R| > I_0$ et $I_{Ox} < I_0$, et donc $|I_R| > I_{Ox}$ comme illustré à la figure I.2.

Réciproquement, si le potentiel d'électrode imposé E est supérieur à E^e , l'équilibre se déplacera dans le sens de la formation de l'espèce Ox, et donc de l'oxydation, tandis qu'un courant anodique prend naissance.

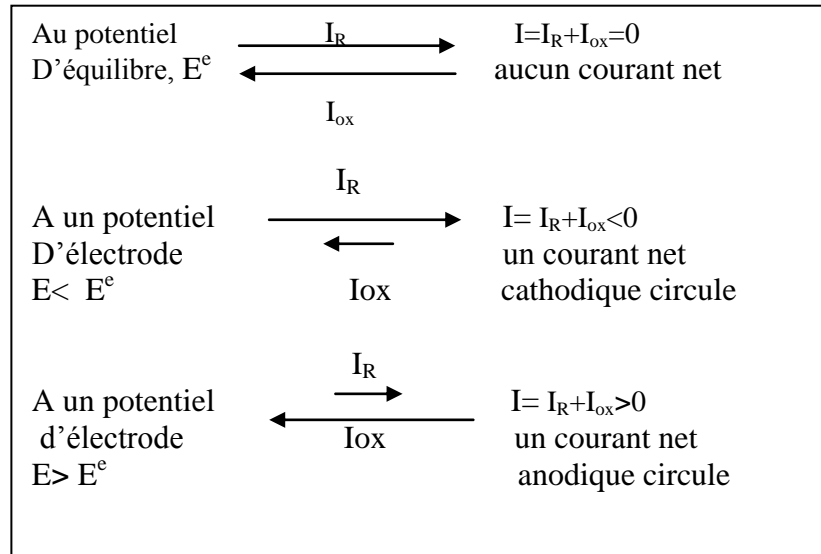


Figure I.2 : Illustration schématique de la variation du courant en fonction du potentiel d'électrode (les courants anodique ont des signes opposés et par convention celui du courant anodique est imposé comme positif).

Dès lors, le passage d'un courant électrique au travers d'une cellule électrochimique implique que le système s'écarte des conditions d'équilibre et nécessite l'application d'une surtension. Celle-ci étant définie comme la différence entre le potentiel réel d'électrode, E , et le potentiel d'équilibre de l'électrode, E^e [5]: $\eta = E - E^e$

Cette surtension constitue le **moteur** du processus électrochimique. Si elle est négative, l'électrode fonctionne comme cathode et, inversement, si elle est positive, l'électrode fonctionne comme anode.

Afin de déterminer la relation courant-potentiel $[I-E]$ existant entre la vitesse d'une réaction électrochimique, se déroulant au niveau d'une électrode et son potentiel d'électrode (ou surtension), il convient d'appréhender le mécanisme à l'origine de cette surtension d'électrode.

1.4.2 Origine de la surtension: les différentes étapes du processus électrochimique

L'origine de la surtension doit être recherchée dans le mécanisme de transformation électrochimique. Cette dernière est la résultante d'une série d'étapes consécutives. La vitesse du processus global étant, alors, celle de la transformation intrinsèque la plus lente, appelée étape cinétiquement déterminante. Le schéma de la figure I.3 illustre la complexité du phénomène.

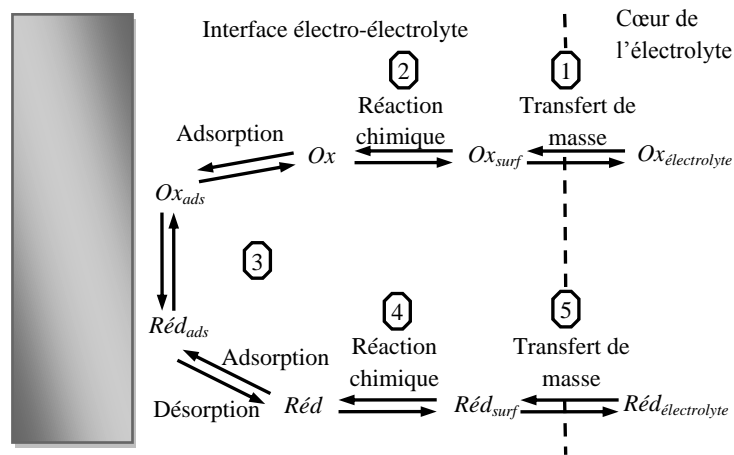


Figure I.3 : Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode

Selon la nature de chacune des étapes du processus, différents types de surtension sont distingués. Chacune d'elles participant à la surtension globale :

1. La première étape consiste dans le transfert de la matière électro-active, Ox , vers la surface de l'électrode. A cette première étape correspond une surtension dite de transfert de masse des réactifs, $\eta_{tm,r}$.
2. lors de la deuxième étape, l'espèce électro-active subit une désolvatation ou une décomplexation éventuelle. Il y correspond une surtension chimique, $\eta_{chim,r}$, qui, dans bien des cas, est négligeable.
3. L'étape électrochimique comprend alors, en général, plusieurs sous-étapes souvent difficilement identifiables de manière isolée, à savoir : l'adsorption sur électrode de l'entité qui va participer au transfert de charge, le transfert d'électrons proprement dit avec les modifications moléculaires que cela implique, les réarrangements qui peuvent, éventuellement, provenir du transfert de charge (ex : cristallisation lors du dépôt de métaux) et la désorption du produit de la réaction électrochimique. A cette étape, particulièrement complexe, est associée la surtension de transfert de charge, η_{tc} .
4. La réaction éventuelle des produits de la réaction électrochimique constitue la quatrième étape ; elle induit une surtension chimique, $\eta_{chim,p}$.
5. La dernière étape consiste enfin au transfert de masse du produit depuis l'interface vers le cœur de l'électrolyte, à laquelle est associée une surtension de transfert de masse des produits $\eta_{tm,p}$. Dans le cas d'une formation de gaz à l'électrode, cette surtension peut résulter de l'accrochage éventuel des bulles de gaz à l'interface.

Une ou plusieurs de ces étapes sont nécessairement déterminantes de la vitesse et limitent donc l'amplitude du courant.

La tension expérimentale peut être considérée comme intégrant la somme de toutes ces surtensions.

I.4.3 Cinétique contrôlée par le transfert de charge [6] :

La réaction de réduction est considérée une nouvelle fois :



En appliquant une tension à l'électrode différente du potentiel d'équilibre, une surtension d'activation est créée $\eta = E - E^e$, et la barrière de potentiel devient plus facile à franchir aussi bien dans le sens de la réduction que dans le sens de l'oxydation selon que la surtension est respectivement négative ou positive. Il en résulte un déséquilibre traduit par le passage d'un courant I . celui-ci correspond à la somme algébrique d'un courant d'oxydation, I_{ox} , et d'un courant de réduction I_{red} .

Les développements mathématiques relatifs à la théorie du complexe activé étant parfaitement connus, il convient de rappeler à ce niveau que grâce à ces derniers, la théorie du complexe activé, couplée à l'équation d'Arrhenius, qui relie la constante de vitesse d'une réaction à l'énergie d'activation entre l'état initiale et le complexe activé, conduit à l'équation de Butler-Volmer. Cette dernière exprime le courant total, I , passant à travers l'électrode en fonction de divers paramètres selon l'expression suivante. Pour des mécanismes réactionnels à l'électrode simples [7] :

$$I = I_R + I_{Ox} = I_0 \left[e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta} \right] \quad (I-6)$$

η est la surtension d'électrode ;

I_{ox} est le courant lié à la réaction anodique ;

I_R est le courant lié à la réaction cathodique ;

I_0 est le courant d'échange d'électrode, caractéristique de l'équilibre ;

α est un coefficient de transfert

Dans le cas présent, où le transfert de masse n'est pas cinétiquement limitatif, à toute valeur du courant, la surtension sert uniquement comme source d'énergie d'activation pour le transfert d'électrons. Elle constitue l'énergie d'activation nécessaire pour amener la vitesse de la réaction hétérogène à la valeur que reflète l'intensité du courant.

Il faut noter, que si la surtension (en valeur absolue) est élevée, l'une des réactions devient négligeable et l'équation (I-6) peut être simplifiée. Ainsi, pour une valeur de surtension très négative, η_c , le processus est cathodique et l'équation de Butler-Volmer peut s'écrire [8] :

$$I = I_0 \left[e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta_c} \right] \quad (I-7)$$

En passant par les logarithmes supérieurs, cette dernière relation devient :

$$\ln I = \ln I_0 - \alpha \frac{\alpha F}{RT} \eta_c \quad (I-8)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha n F} (\ln I_0 - \ln I) \quad (\text{I-9})$$

$$\eta_c = \frac{2.3RT}{\alpha n F} (\log I_0 - \log I) \quad (\text{I-10})$$

La dernière relation représente l'équation d'une droite appelée droite de Tafel, associée à un processus cathodique. Elle exprime la linéarité entre la surtension et le logarithme du courant

$$\eta_c = a + b \log I \quad (\text{I-11})$$

où

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log I_0$$

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha n F}$$

Une telle droite de Tafel associée à une réaction de réduction est représentée à la figure I.4 où est également reprise la droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation.

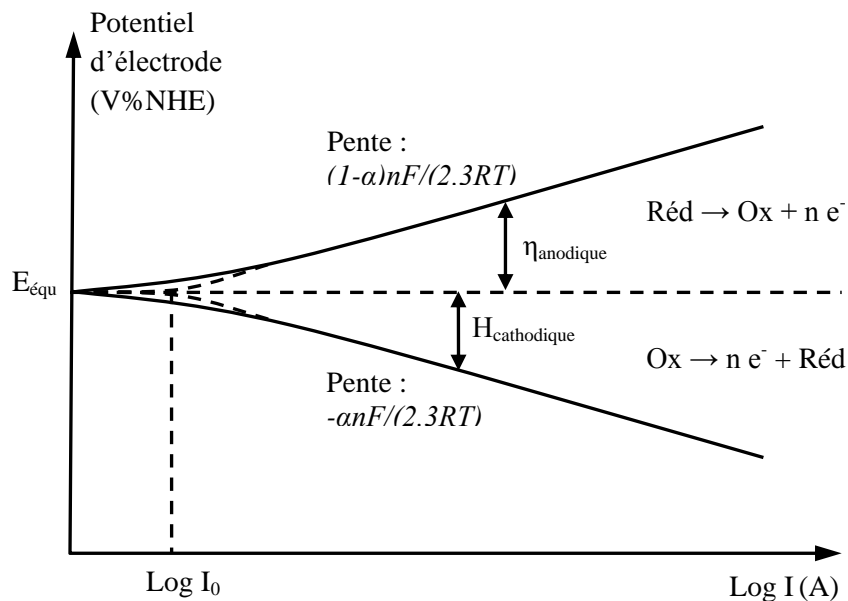


Figure I.4 : Représentation de la relation de Butler-Volmer, droites de Tafel, dans un diagramme E-LogI

La relation de Tafel n'est valable que pour un système dont le transfert de charge, soit les réactions d'oxydoréduction, constitue l'étape limitative de vitesse. Ce sera le cas lorsque le courant d'échange est faible, ce qui correspond à une cinétique d'électrode assez lente. De tels systèmes présentent un caractère peu réversible. Si la cinétique d'électrode est, par contre, assez rapide, les réactions d'oxydoréduction étant

réversibles, le courant sera limité, (voir dans la section suivante), par le transfert de masse.

D'une manière générale, pour un couple électrochimique, à une température donnée, la cinétique du transfert de charges dépendra non seulement du potentiel appliqué mais également de la nature du matériau constitutif de l'électrode ; puisque ce dernier gouverne les caractéristiques de l'interface électrode/électrolyte. Ce constat est à l'origine de l'électro-catalyse. Pour la technique d'électro cristallisation des métaux nobles, étudiée notamment dans cette thèse, le choix de la nature de la cathode est un élément essentiel à l'obtention de performances électrochimiques élevées.

I.4.4 Cinétique contrôlée par le transfert de masse

Comme signalé précédemment, pour produire une réaction dans un processus électrochimique, il faut d'une part, que le réactif soit transporté vers la surface de l'électrode où le transfert d'électrons aura lieu, et que d'autre part, le produit de réaction soit transporté de cette interface vers le cœur de la solution. Les réactions électrochimiques, pour lesquelles l'une de ces deux étapes de transfert constitue l'étape limitative de la cinétique, correspondent à des réactions caractérisées par le transfert de charges particulièrement rapide. Pour ces réactions, la cinétique relative au transfert est si rapide que le potentiel et les concentrations à la surface de l'électrode sont toujours en équilibre. Le système est réversible. Dans ce cas, l'équation thermodynamique de Nernst est vérifiée, il s'agit d'un système appelé communément Nernstien.

Au sein de l'électrolyte, le transfert de masse d'une espèce ionisée peut se réaliser sous trois modes :

- La migration : mouvement des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique (ou d'un champ électrique) ;
- La diffusion : mouvement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique (ou gradient de concentration) ;
- La convection : mouvement d'une espèce sous l'action de forces de pression, agitation ou transport hydrodynamique.

Le transport par migration n'est pas nécessairement un mode de transport important pour l'espèce électro-active en milieu aqueux malgré qu'elle soit chargée. Pour un électrolyte relativement conducteur, le transfert de charges par migration au sein de la solution est donc principalement assuré par les espèces ioniques constituant l'électrolyte, plutôt, que par l'espèce électro-active, dont la contribution au flux de migration est rendue négligeable. Dès lors, le transfert de masse de l'espèce électro-active peut être considéré comme s'effectuant exclusivement par diffusion et convection.

Considérons, toujours, à propos de la réaction de réduction (I-5), que le mode de transport des espèces électro-actives Ox au voisinage d'une électrode soit uniquement diffusionnel, faisant suite à l'existence d'un gradient de concentration de ces espèces électro-actives. Dans ce cas, le flux de l'espèce Ox vers la surface, est donné par la première loi de Fick de la diffusion au travers de la couche limite [9]:

$$J_{ox} = -D_{ox} \cdot \frac{\delta[Ox]}{\delta x} \quad (I-12)$$

Où :

J_{ox} est le flux de réactif Ox vers la surface de l'électrode perpendiculairement à cette dernière ($\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

D_{ox} est le coefficient de diffusion de l'espèce Ox dans la couche limite ($\text{mol. m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$) ;

$\frac{\delta[Ox]}{\delta x}$ est le gradient de concentration de l'espèce Ox dans la couche limite ($\text{mol. m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$).

Par ailleurs, en supposant que tout le courant électrique introduit dans le système sert à la réaction électrochimique (I-5) désirée, les flux de réactif Ox et de produit Red à la surface de l'électrode doivent être égaux, conformément au principe de conservation de la matière. Il est clair que la conservation d'une mole de Ox en une mole de Red sera accompagnée alors par le transfert de n moles d'électrons suivant la loi de Faraday. Cette dernière ayant pour expression bien connue :

$$m = \frac{Q}{nF} \quad (\text{I-13})$$

Où m est la quantité de réactif, Ox , ayant subi la réaction d'oxydoréduction considérée (mol) ;

Q est la charge électrique mise en jeu et ayant servi à la réaction d'oxydoréduction considérée (C) ;

n est le nombre de moles d'électrons impliquées pour la transformation de 1 mole de réactifs, Ox , pour la réaction d'oxydoréduction considérée (-) ; F est la constante de Faraday, elle est équivalente à la charge associée à une mole d'électrons (C. mol^{-1}).

La loi de Faraday peut être réécrite en fonction du courant imposé, $I(A)$, et du temps d'électrolyse, $t(s)$:

$$m = \frac{t \cdot I}{n \cdot F} \quad (\text{I-14})$$

En dérivant cette dernière expression en fonction du temps et en divisant chacune des deux parties de cette égalité par la surface de l'électrode, $A (\text{m}^2)$, nous obtenons :

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{i}{n \cdot F} \quad (\text{I-15})$$

Où i est la densité de courant ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ c'est-à-dire des $\text{C} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) et où chacun des termes a pour unité des ($\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; cette relation exprime l'égalité entre les flux de réactifs, $J_{ox} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt}$, (ou de produits J_{Red}), et le flux d'électrons, pour la réaction d'oxydoréduction considérée, à l'interface électrode/électrolyte.

Il devient ainsi possible de relier le flux de réactif, le flux de produit, tous deux exprimés selon la première loi de Fick équation (I-12) et le flux d'électrons, via la loi de Faraday J_{Red} équation (I-15) :

$$-D_{ox} \cdot \frac{\delta[O_x]}{\delta x} = D_{Red} \cdot \frac{\delta[Red]}{\delta x} = \frac{i}{nF} \quad (\text{I-16})$$

Dans la majorité des systèmes d'électrolyse, le transport diffusionnel des espèces électro-actives est combiné avec un transport par convection. Ce dernier faisant, par exemple, suite à la mise sous agitation de l'électrolyse où, comme cela sera le cas dans cette étude, à l'utilisation d'électrode sous aération de l'électrolyte dans une cellule d'électrolyse. La combinaison des modes de transport diffusionnel et convectif peut créer des profils de concentration complexes à la surface de l'électrode, en considérant le modèle de la couche de diffusion de Nernst, illustré à la figure I.5. Ce modèle suppose l'existence d'une couche limite d'épaisseur δ à proximité de la surface de l'électrode, au travers de laquelle le transport des espèces électro-actives est assuré uniquement par diffusion. Au delà de cette couche limite de diffusion, $x > \delta$, le transport de matière est assuré par un mouvement fortement convectif, l'électrolyte y présente des propriétés homogènes et, en particulier, les concentrations des diverses espèces restent inchangées par rapport à celles existant au cœur de la solution.

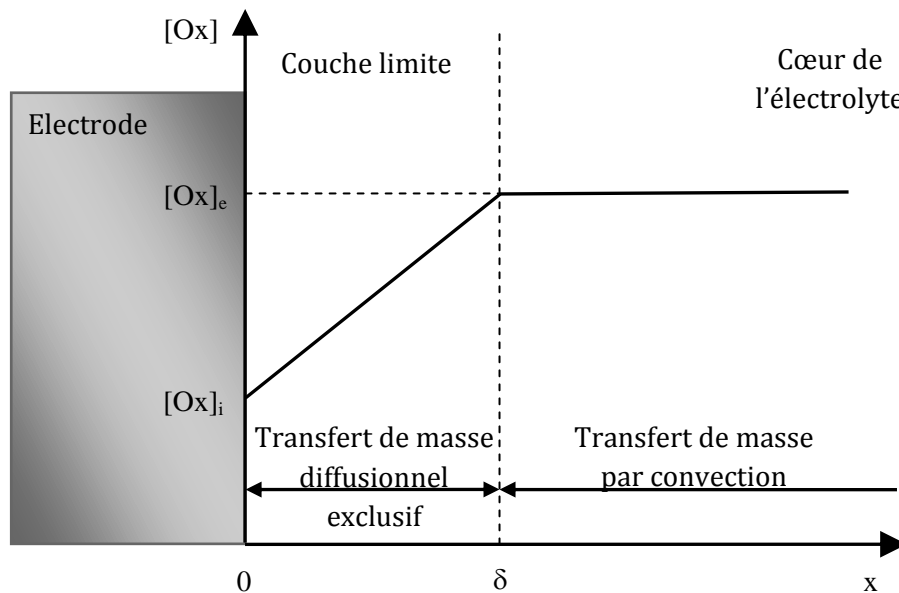


Figure I.5 : Profil simplifié de la concentration en réactif à proximité de l'électrode lors d'un contrôle cinétique de la réaction par le transfert de masse : modèle de la couche de diffusion de Nernst.

Sur la base de ce modèle de la couche de diffusion de Nernst, qui considère un gradient de concentration linéaire au sein de la couche de diffusion, la loi de Fick s'écrit :

$$j_{ox} = \frac{D_{ox}}{\delta} \cdot ([Ox]_e - [Ox]_i) \quad (I-17)$$

Où

δ est l'épaisseur de la couche limite de diffusion de Nernst (m) ;

$[O_x]_e$ est la concentration de l'espèce Ox au cœur de l'électrolyte (mol.m^{-3}) ;

$[O_x]_i$ est la concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode (mol. m⁻³)

La vitesse maximale d'arrivée des réactifs Ox par diffusion au travers de la couche limite est atteinte lorsque le gradient de concentration dans la couche limite est maximal ; c'est-à-dire quand la concentration en réactifs à la surface de l'électrode est nulle. L'équation de Fick se réécrit alors :

$$J_{ox} = \frac{D_{ox}}{\delta} \cdot [O_x]_e \quad (I-18)$$

Dans ce cas extrême, toute espèce électro-active arrivant à la surface de l'électrode sera immédiatement réduite.

La cinétique du processus électrochimique global étant limitée par le transfert de masse par diffusion du réactif au sein de la couche limite d'épaisseur δ , lorsqu'elle sera maximale, le courant limite de diffusion, I_l , sera atteint. Ce courant I_l peut être exprimé selon l'équation (I-20) obtenue sur la base des équations (I-16) et (I-18), suivant le développement qui suit :

$$\frac{D_{ox}}{\delta} \cdot [O_x]_e = \frac{i_l}{n \cdot F} \quad (I-19)$$

Et donc, en tenant compte que $i_l = I_l/A$ et après cela, nous obtenons :

$$I_l = A \cdot n \cdot F \cdot \frac{D_{ox}}{\delta} \cdot [O_x]_e \quad (I-20)$$

Cette relation peut s'écrire également :

$$I_l = A \cdot n \cdot F \cdot K_m \cdot [O_x]_e \quad (I-21)$$

Où k_m qui remplace le rapport D_{ox}/δ , est le coefficient de transfert de masse (m.s⁻¹) de l'espèce Ox .

D'autre part, pour ces réactions quasi réversibles, la relation de Nernst reste valable à tout moment. Dès lors, la concentration en oxydant au niveau de l'interface est liée au potentiel de l'électrode par la relation suivante :

$$E = \left(E_{ox/Red}^e \right)^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]_i}{[Red]_i} \quad (I-22)$$

La concentration de l'espèce Ox à l'interface, $[Ox]_i$, peut être exprimée en fonction de $[Ox]_e$ ainsi que des courants I et I_l , en prenant en considération les équations (I-16), (I-17) et (I-20) selon le développement suivant :

- L'expression (I-17) peut être réécrite :

$$[O_x]_i = [O_x]_e - \frac{J_{ox} \cdot \delta}{D_{ox}} \quad (I-23)$$

- Sur base de cette dernière relation et en tenant compte de l'équation (I-20) pour exprimer $[O_x]_e$ on obtient :

$$[O_x]_i = \frac{I_l \cdot \delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{ox}} - \frac{j_{ox} \cdot \delta}{D_{ox}} \quad (I-24)$$

- En formulant le flux de réactifs O_x , J_{ox} , en fonction de la densité de courant, i , à l'aide de la relation I.16, on a :

$$[O_x]_i = \frac{I_l \cdot \delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{ox}} - \frac{i \cdot \delta}{n \cdot F \cdot D_{ox}} \quad (I-25)$$

- Sachant que $i=I/A$:

$$[O_x]_i = \frac{I_l \cdot \delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{ox}} - \frac{I \cdot \delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{ox}} \quad (I-26)$$

$$[O_x]_i = \frac{\delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{ox}} (I_l - I) \quad (I-27)$$

- Sur base de cette dernière expression et en considérant à nouveau l'équation (I-20), on obtient finalement :

$$[O_x]_i = \frac{[O_x]_e}{I_l} (I_l - I) \quad (I-28)$$

Dés lors, en remplaçant dans la relation (I-22), $[O_x]_i$ par cette dernière expression, la relation « potentiel d'électrode-courant » peut s'écrire :

$$E = (E_{ox/Red}^e)^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[O_x]_e}{[Red]_i} \left(1 - \frac{I}{I_l} \right) \quad (I-29)$$

En supposant la concentration en réducteur constante au niveau de l'interface, la surtension nécessaire pour vaincre le transfert de masse, η_{tm} , vaut donc :

$$\eta_{tm} = E - E_{ox/Red}^e = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{I}{I_l} \right) \quad (I-30)$$

Selon cette équation, lorsque le courant tend vers sa valeur limite diffusionnelle, la surtension de diffusion devient infinie, figure I.6. L'électrolyse est contrôlée par le transfert de masse. Un composé ne peut se transformer plus vite qu'il ne peut diffuser vers l'électrode, et ce, quel que soit le potentiel appliqué.

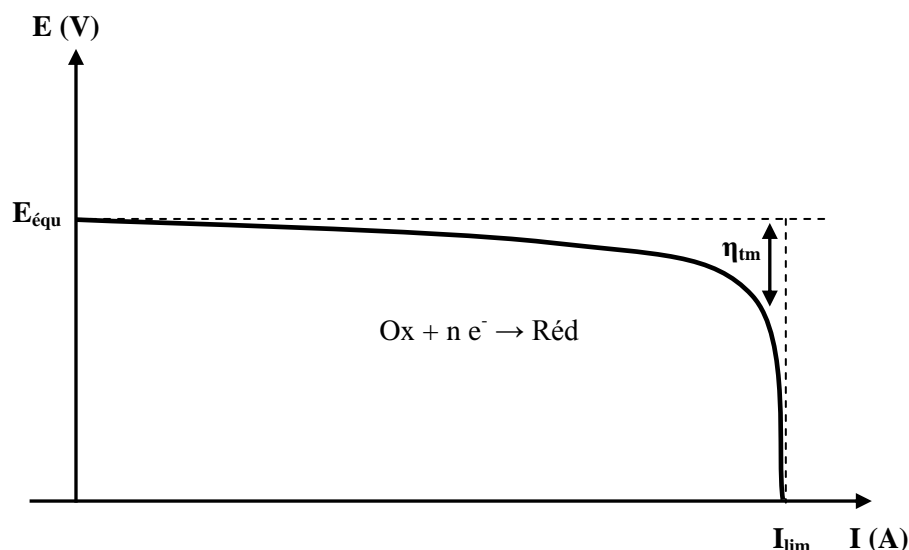


Figure I.6 : Évolution du potentiel d'électrode en fonction du courant lors d'une réaction électrochimique dont la cinétique est limitée par le transfert de masse

D'un point de vue pratique, lorsque le transfert de masse est cinétiquement limitatif : pour une solution donnée, et donc une concentration en Ox , un électrolyte et une température fixés, toute augmentation de I_l ou de la vitesse de réaction nécessite, selon l'équation (I-20), soit une augmentation de la surface de l'électrode, A , soit une diminution de l'épaisseur de la couche limite δ . Cette dernière peut être atténuée en augmentant la turbulence ou bien la vitesse de passage de l'électrolyte dans la cellule d'électrolyse.

I.4.5 Contrôle mixte de la cinétique

En pratique, le contrôle de la réaction électrochimique peut évidemment être mixte dans la mesure où les surtensions de transfert de masse et de transfert de charges atteignent des valeurs significatives. Dans ce cas, l'on distingue trois zones dans la courbe d'évolution de i , et ou $\log i$, en fonction du potentiel d'électrode E , la figure I.7. Dans la première zone, tant que le courant reste largement inférieur au courant limite de diffusion, le transfert de charge est uniquement limitatif de vitesse et le courant évolue en fonction du potentiel selon la relation de Butler-Volmer. Dans la deuxième zone, lorsque le courant s'approche progressivement du courant limite de diffusion, l'effet du transfert de masse devient plus marqué et la surtension globale résulte de la contribution des deux phénomènes.

Dans la dernière zone, le transfert de masse devenant exclusivement limitatif de la cinétique, le courant devient indépendant du potentiel d'électrode appliqué, le courant limite de diffusion est atteint.

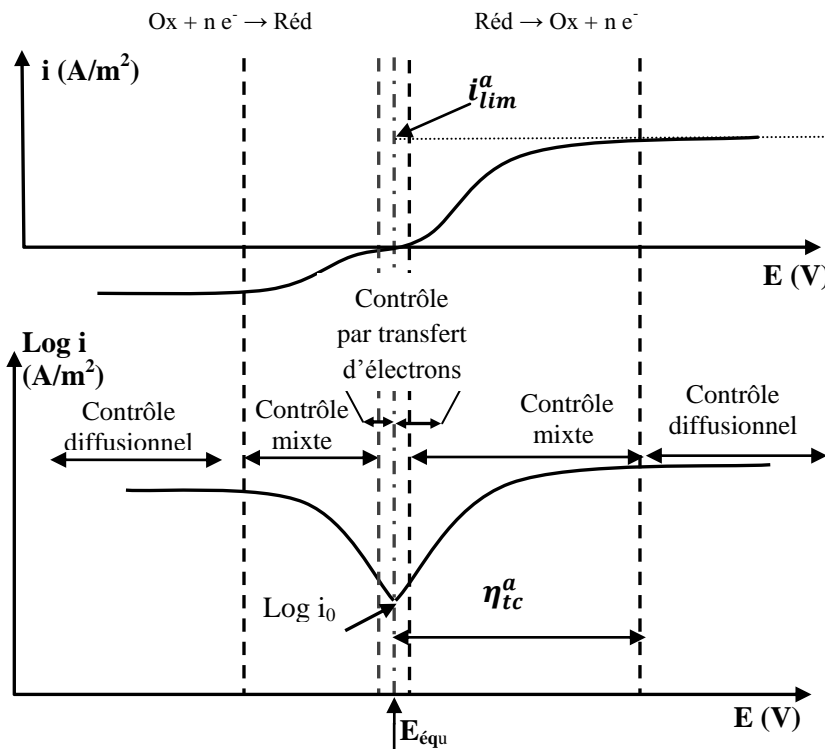


Figure I.7 : Diagrammes complets i - E et $\log i$ - E d'une réaction électrochimique

I.5 Méthode d'élaboration de nanomatériaux :

Les méthodes physiques ou chimiques exploitables pour la synthèse de matériaux de faibles dimensionnalités sont diverses et variées. Les méthodes courantes telles la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide permettent la réalisation de structures de grande pureté. Elles présentent aussi l'avantage de pouvoir suivre in situ la croissance du dépôt et d'effectuer des synthèses sur des substrats non conducteurs [10].

Pour la réalisation de matériaux de faibles dimensions, l'électrodéposition cathodique peut s'avérer être plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Depuis quelques années déjà, l'électrodéposition est en voie d'expansion pour la réalisation d'objet dont au moins une de leurs dimensions est de taille micrométrique ou nanométrique. Les méthodes électrochimiques présentent des avantages conséquents vis-à-vis des techniques d'élaboration sous vide :

- Technologie de mise en œuvre économique ;
- Gamme de vitesses de synthèse importante ;
- Formes de substrats et dimensions larges ;

I.5.1 Principes généraux de l'électrodéposition :

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organiques, sel fondu...), mais de manière courante il s'agit d'environnement aqueux. L'électrolyte est le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. Dans le cas d'une électrode solide constituée d'un métal (substrat), la polarisation de celle-ci implique la réduction des espèces électro-actives (ions métalliques) en solution et le métal se dépose sur la cathode : c'est le processus d'électrocristallisation (figure I.8).

En fait l'électrodéposition se déroule en deux principales étapes distinctes, qui ne doivent pas être confondues: la nucléation et la croissance [11]. La nucléation est la phase pendant laquelle les atomes de la phase-mère (ici la solution) se regroupent pour former des noyaux ou des nucléides. La croissance correspond, quant à elle, à la phase au cours de laquelle les atomes de la solution sont incorporés directement dans les noyaux existants. La vitesse de ces deux étapes a une influence sur la morphologie du dépôt. En effet, si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de formation, le dépôt se présente sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de grains de cristaux très fins.

I.5.1.1 La nucléation (formation des germes):

Sous l'influence du potentiel appliqué, lors de l'électrolyse, la surface métallique qui forme la cathode, qui est constituée d'un réseau d'ions positifs et d'électrons libres, va présenter un excès d'électrons. Dès lors les cations métalliques de l'électrolyte vont donc migrer vers la cathode. Ce processus se déroule selon 3 étapes : Transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

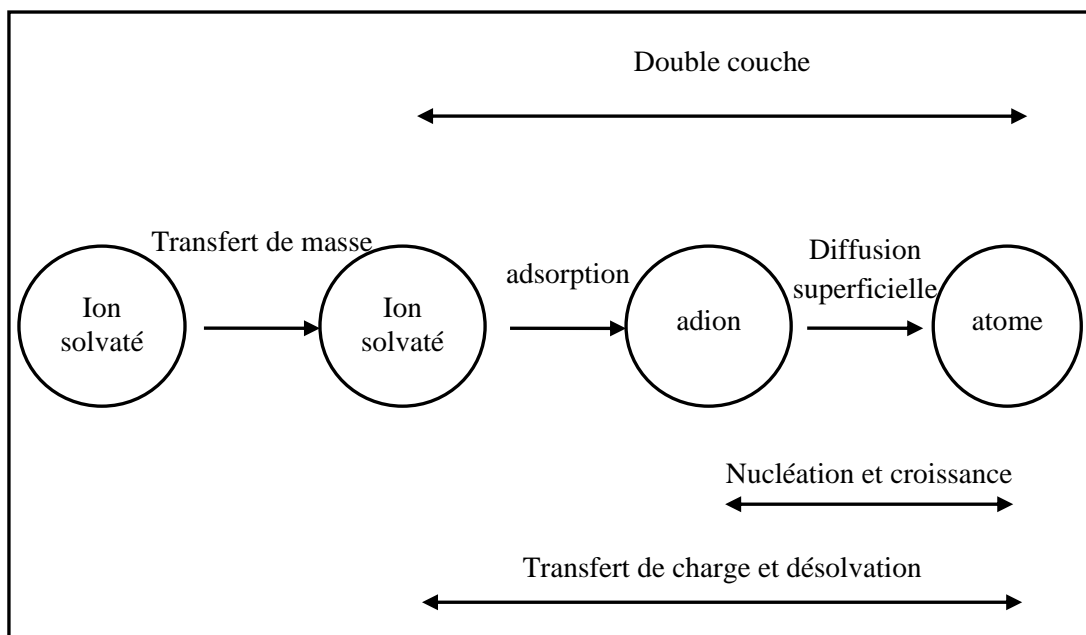


Figure I.8 : Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse [12]

- **Transfert de masse :**

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent :

C'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

La migration : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode

La diffusion : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et au sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

La convection : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par (agitation mécanique, thermique...).

- **Transfert de charge :**

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals conduisant à une physisorption, ou bien, des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions.

Une polémique demeure, cependant, quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [13,14]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Borckis estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure I.9 résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris.

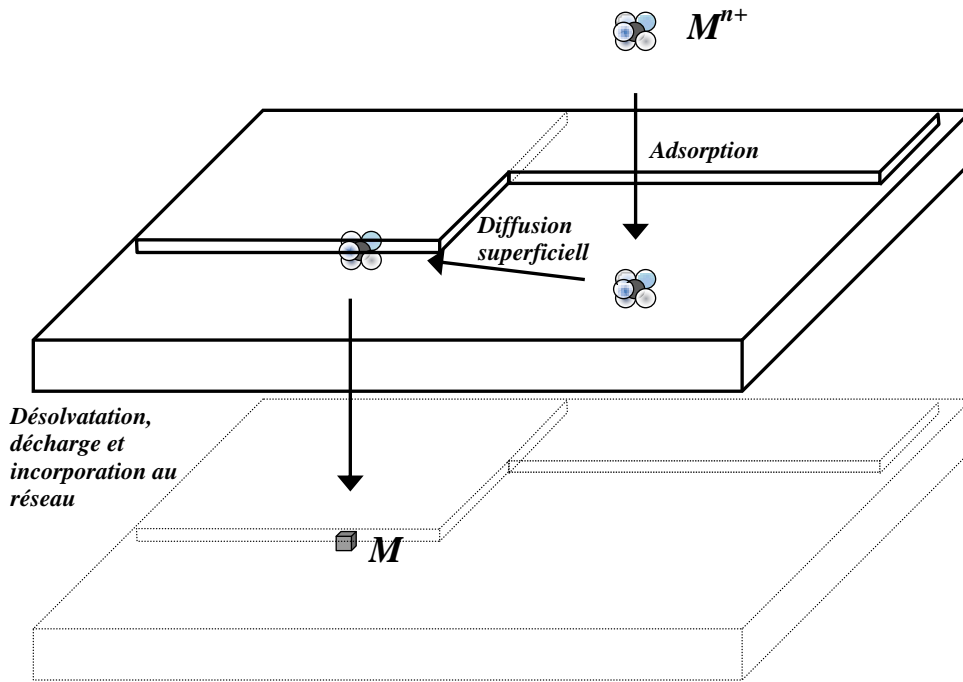


Figure I.9 : Illustration des différentes étapes du transfert de charge

- **Cristallisation**

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux.

I.5.1.2 Croissance et développement des germes :

La décharge des ions s'effectue préférentiellement sur les surfaces supérieures des premiers germes. Ceci a pour conséquence une élimination rapide des ions en réserve dans la couche de diffusion, ce qui entraîne un ralentissement dans la formation de nouveaux germes. Un arrêt du développement des germes dans la direction de l'épaisseur permet à ceux-ci de croître alors latéralement par diffusion des adions sur la surface, jusqu'à ce que la couche de diffusion s'enrichisse à nouveau en cations.

Lorsque des atomes interagissent avec un substrat, un film s'y forme. Trois types Principaux de modes de croissance des films sont observés [15,16], connus par les noms de leurs principaux investigateurs, il s'agit : 1) du mécanisme de Volmer-Weber, dit « en îlots » ; 2) du mécanisme de Frank-Van der Merwe, dit « en couche » ; 3) du mécanisme de Stranski-Krastanov.

Le mécanisme de Volmer-Weber (VW), ou tridimensionnelle il est observé lorsque le substrat ne mouille pas le substrat et une croissance d'agrégats 3D a lieu. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser les nanostructures.

Le mécanisme opposé (Frank-Van der Merwe) (*FVM*), ou couche par couche. Dans ce cas, l'adsorbat mouille le substrat. Chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante ne commence à se former. Cette croissance 2D se rencontre généralement dans le cas où l'adsorbat et le substrat sont de même nature chimique.

Le mécanisme de Stranski-Krastanov Ce mode est un mode intermédiaire entre la Croissance *FVM* et *VW*. L'adsorbat mouille le substrat au début de la croissance mais avec une énergie augmentant avec l'épaisseur des couches.

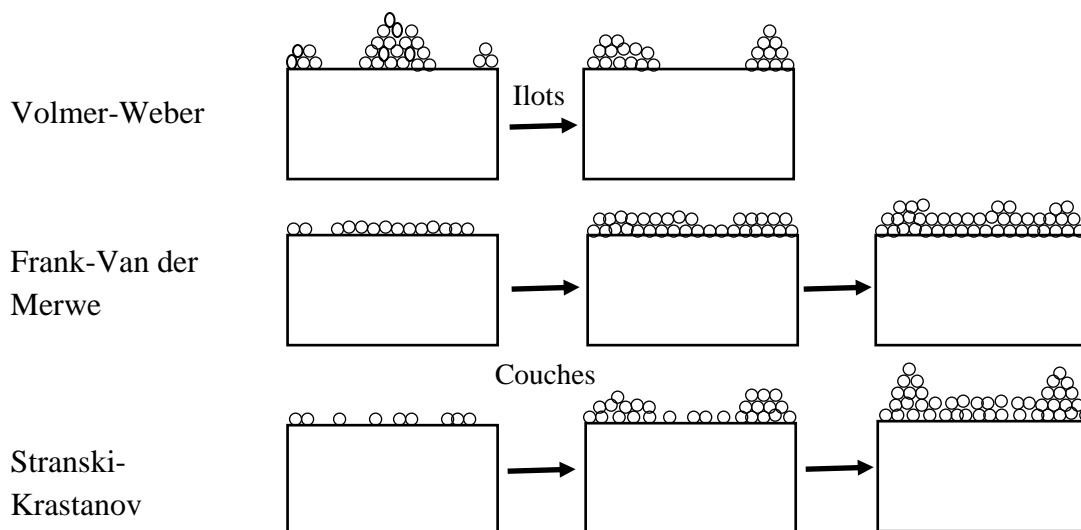


Figure I.10 : Mécanismes de croissance de films minces sur substrat [17]

I.6 Avantages des matériaux nanométriques en électrochimie :

L'intérêt porté aux matériaux de taille nanométrique s'est particulièrement accru au cours des vingt dernières années dans les domaines tels que la chimie [18-20] la physique, l'électronique [21,22] l'optique, [23] le magnétisme [24] ou encore la biologie [25].

Une nanoparticule est constituée de plusieurs atomes métalliques de dimension nanométrique dont le diamètre varie entre 1 et 100 nm.

Le dimensionnement des nanoparticules est important car les propriétés des nanostructures sont directement reliées à celles des molécules individuelles plutôt qu'à celles du matériau massif [26,27]. Ce sont des propriétés radicalement différentes, voire uniques, car les nanoparticules disposent : d'une force exceptionnelle, d'une conductivité électrique programmable, de propriétés optiques insoupçonnées, etc... Les principes mêmes de la chimie et de la physique classique des matériaux solides doivent être remplacés par des approches quantiques fondées sur les probabilités que chaque atome et chaque molécule, puisse assumer un rôle déterminant et que les interactions entre eux aient un impact décisif sur le comportement de l'ensemble. Ce ne sont donc plus les paramètres mécaniques classiques des solides qui priment. Ce sont les dimensions moléculaires et atomiques individuelles et les interactions qui déterminent l'arrangement, la stabilité, la

flexibilité et la fonction des nanostructures. Deux facteurs centraux semblent être responsables des changements de propriétés observés chez les nanoparticules : une surface relative par unité de masse beaucoup plus importante et une prédominance des effets quantiques. Le premier facteur est responsable des changements de réactivité qui peut s'accroître considérablement avec une diminution de la taille des nanoparticules. Le second facteur, observé pour certaines particules de quelques nm ou dizaines de nm, induit des changements de propriétés aux plans optiques (photoniques), électriques, électroniques, mécaniques, chimiques, biologiques, rhéologiques, ou magnétiques.

I.6.1 Application des nanoparticules métalliques :

La majorité des métaux peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi eux, les nanoparticules d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des nanoparticules. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes [28,29]. Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique

I.7 Conclusion :

Dans le but de pouvoir exploiter et expliquer les différents phénomènes observés dans cette thèse, un ensemble de notions d'électrochimie ont été introduit afin d'étudier les phénomènes d'échanges d'électrons à l'interface électrode/solution. Il a été également décrit le système électrochimique, pour le dépôt nanométrique.

En effet le matériau noble possède, à l'échelle nanométrique, des propriétés uniques et inattendues qui en font le candidat parfait pour de nombreuses applications, l'électronique, la santé, la décoration et la lutte contre la pollution, mais les avancées scientifiques concernent la catalyse (pour accélérer et provoquer des réactions chimiques que l'on applique ensuite à l'échelle industrielle), c'est dans ce contexte qu'une partie de cette thèse est orientée ,afin d'améliorer les performances des électrodes utilisées pour la dépollution des eaux industrielles.

CHAPITRE II



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

II.1 Introduction :

Pour des raisons environnementales, tout effluent industriel doit être traité avant rejet, afin d'en diminuer les concentrations en polluants. Les traitements biologiques sont souvent retenus pour ce qui concerne les composés organiques, à condition 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 [30,31].

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'électro-destruction de polluants organiques non biocompatibles est dû, en partie, à la souplesse d'adaptation et la facilité grâce à l'utilisation d'électrodes spécifiques et de cellules électrochimiques adaptées.

Le traitement électrochimique des composés organiques peut viser deux objectifs distincts [32]:

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

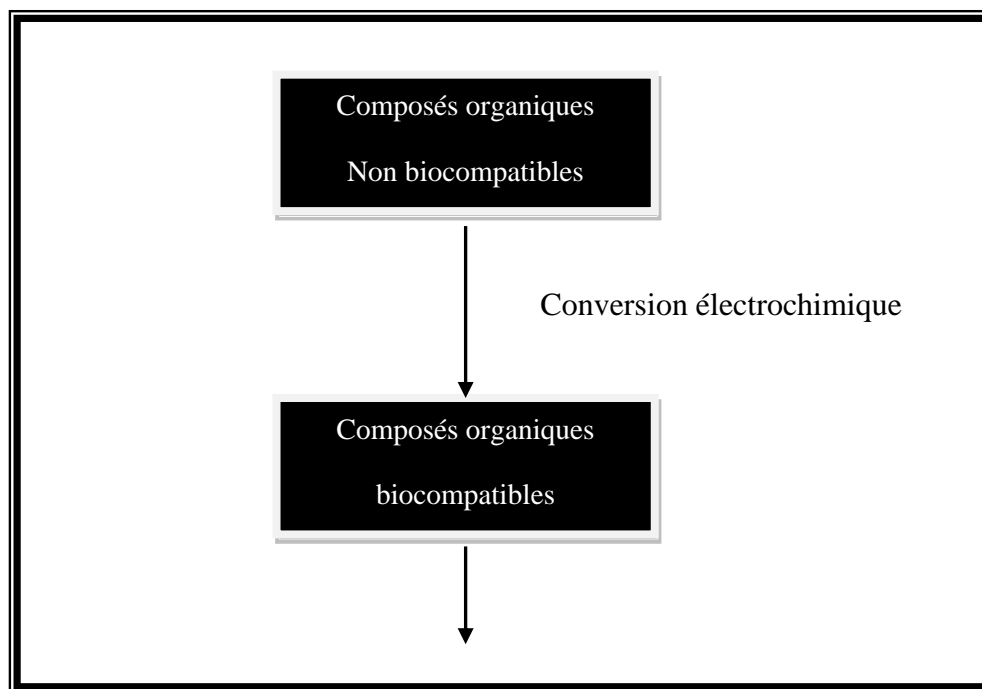


Figure II.1 : Schéma de principe de la conversion électrochimique

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 plus plupart des composés aromatiques en cassant leur cycles 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.

- L'incinération électrochimique conduit à l'oxydation complète des composés organiques sous forme de CO_2 et H_2O 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 l'incinération électrochimique, à condition que les produits formés par conversion électrochimique soient bien biocompatibles.

Dans un processus électrochimique, les composés organiques peuvent être oxydés à la cathode via la production d'un agent oxydant puissant mais aussi à l'anode.

Les procédés électrochimiques d'oxydation permettent de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Ce qui présente un intérêt économique évident.

On distingue deux groupes :

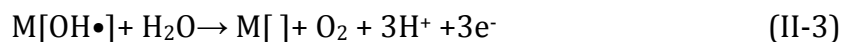
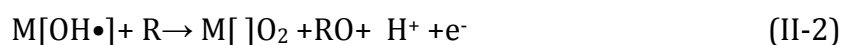
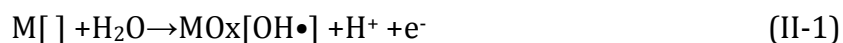
- *Les procédés électrochimiques d'oxydation directe* pour lesquels une réaction de transfert d'électron (oxydation anodique) ou au polluant (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail.

- *Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte* dans lesquels un réactif rédox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électro-flottation, l'électro-floculation et l'électro-Fenton.

II.2 Électro-oxydation directe à l'anode

L'oxydation du polluant considéré, a lieu dans un compartiment anodique d'une cellule divisée ou la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO₂ ou SnO₂ à forte surtension de dégagement d'oxygène [33-35] ou encore en utilisant une anode plus efficace constituée de couches minces de diamant dopé au bore.

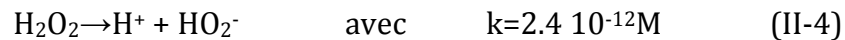
L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles sont générés par électrolyse anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (M), équation (II-1) qui réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés équation (II-2). La matière organique oxydée RO obtenue peut être oxydée davantage par les radicaux hydroxyles continuellement fournis au milieu [36], mais Juttner et al. [35] rapportent que leur combustion en CO₂, N₂ et sulfate s'accompagne d'esters et amines aromatiques toxiques.



Le procédé d'oxydation anodique directe n'est pas attractif économiquement car il réclame des potentiels d'oxydation élevés fortement consommateurs d'énergie électrique et une grande partie de la capacité électrique est dissipée dans la réaction parasite de production de O₂. La quantité de radicaux OH• formés est trop faible dans ce procédé pour pouvoir achever la minéralisation et seul un nombre limité de composé est raisonnablement oxydé [37]. Par contre l'efficacité de ce procédé peut être significativement améliorée par l'utilisation de l'anode BDD, mais cette utilisation est pénalisée, actuellement, par son coût assez élevé.

II.3 Électro-oxydation indirecte à la cathode

L'électro-oxydation de polluants organiques via des mécanismes cathodique 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, le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant pouvant être produit à la cathode dans des conditions douces par réduction d'oxygène, injecté dans le compartiment cathodique sous forme d'air, 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 H₂O₂ ou HO₂⁻ selon que le pH est acide ou basique. L'équilibre de la dissociation du peroxyde [38] est exprimé par la relation :



II.3.1 Génération électrochimique de H₂O₂

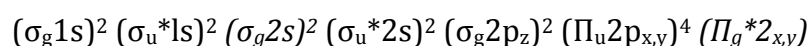
L'électrolyse a déjà été utilisée en chimie pour produire du peroxyde d'hydrogène. Autrefois, le réactif était fabriqué par électrolyse via la formation du persulfate à l'anode qui était ensuite hydrolysé. Cette technologie était, cependant, très consommatrice d'énergie et ne pouvait être envisagée pour une production à grande échelle. Elle fut ainsi remplacée par la réduction de l'oxygène par l'apport de l'hydrogène en présence d'antraquinone 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 [31,39-42]. Pour cette raison, des procédés de production du réactif par réduction cathodique de l'oxygène ont été développés.

II.3.2 Réaction de réduction d'oxygène

La réaction de réduction d'oxygène (RRO) revêt d'une grande importance, en raison de ses applications potentielles, notamment dans les mécanismes de corrosion des aciers en milieu aéré. Ses effets sont précieux dans le domaine de l'environnement telle que l'oxydation indirecte par H₂O₂ des composés organiques, et à la conversion de l'énergie électrochimique (pile à combustible). De ce fait, la réaction de réduction d'oxygène est considérée comme l'une des plus importantes réactions en électrocatalyse. Les nombreux travaux de recherche qui ont été menés sur cette réaction en sont la preuve tangible. Néanmoins, le(s) mécanisme(s) de la réaction sont toujours controversés car la cinétique de la réaction dépend de plusieurs facteurs, notamment le milieu électrolytique, le pH et le type de matériaux d'électrode.

II.3.2.1 Structure électronique de l'oxygène :

La molécule d'oxygène est relativement stable et donc la liaison entre les deux oxygènes est difficile à rompre. La structure électronique de l'oxygène est la suivante:



La molécule peut accepter 1, 2 ou 4 électrons dans ses orbitales antiliantes vacantes et ainsi former respectivement l'ion superoxyde (O₂⁻), l'ion peroxyde (O₂⁻²) et l'espèce (O₂⁻²). La formation de ces intermédiaires affaiblit la liaison O-O et permet la réduction de l'oxygène. Deux mécanismes sont proposés pour la RRO, ces mécanismes diffèrent selon les matériaux et le type de milieu [43,44].

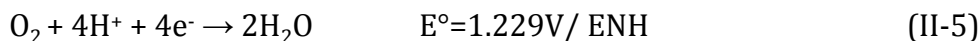
II.3.2.2 Aspect thermodynamique et cinétique de réaction de réduction d'oxygène :

La réduction de l'oxygène en eau est une réaction thermodynamiquement favorable, mais très lente voire de vitesse quasiment nulle sur certains substrats. L'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes dépendantes de la nature du matériau d'électrode [45]. Soit une réduction directe d'O₂ en H₂O par un processus global à 4

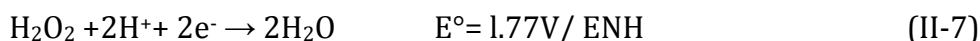
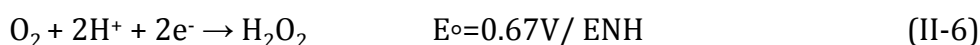
électrons [46], soit par une réduction d'O₂ en H₂O₂ suivie de celle de H₂O₂ en H₂O, par deux processus consécutifs à 2 électrons [47,48].

En milieu acide :

- **Passage direct à 4 électrons :**

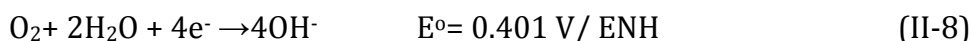


- **Passage par un intermédiaire peroxyde en 2 étapes :**

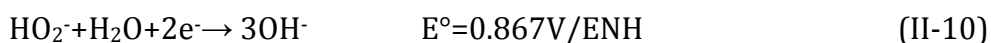
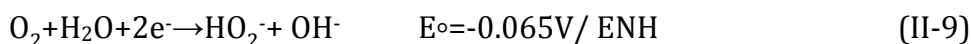


En milieu basique :

- **Passage direct à 4 électrons :**



- **Passage par un peroxyde en 2 étapes :**



Selon Yeager [49], le facteur déterminant du mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques (1 ou 2 étapes) serait la vitesse de désorption des peroxydes : la réduction de l'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée ; tandis que le processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où la vitesse de désorption est faible. Il existe des matériaux sur lesquels la réduction complète en eau se produit avec la formation d'un intermédiaire peroxyde d'hydrogène (graphite, or, mercure...) voir tableau II.1. Le platine notamment catalyse la réduction directe de l'oxygène selon le processus à 4 électrons.

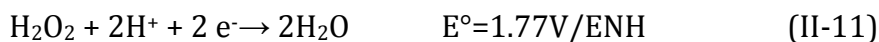
Tableau II.1: Récapitulatif de différents matériaux utilisés pour la réaction de réduction d'oxygène

Passage direct à 4 électrons	Passage par un peroxyde par 2 électrons en 2 étapes consécutives
Platine, alliage de platine et dérivés du platine Autres métaux : Argent, Palladium. Oxydes : pérovskites,	Graphite, plupart des carbones, Or, Mercure Oxydes, Oxydes de métaux de transition

Pour des raisons économiques et écologiques, une bonne mise en œuvre de la réaction II-6 requiert l'utilisation d'une cathode en carbone. Ainsi le développement de cette dernière, par le dépôt de particules de métaux nobles, peut améliorer la production de H₂O₂.

II.3.3 Oxydation des composés organiques par H₂O₂ électrogénéré cathodiquement

En l'absence de transfert électronique aux électrodes ou d'un autre agent réactionnel, le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène est attribué à la réaction II-11. 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 par exemple, pour le formaldéhyde, l'oxydation par H₂O₂ électrogénéré s'effectue de manière efficace mais, malheureusement avec comme produit final la formation d'acide formique [39,50-53]. La combustion complète ne peut être obtenue sans ajout en solution de Fe(II) examiné ci après.

II.4 Procédé Electro-Fenton:

En milieu acide, le pouvoir oxydant du peroxyde peut être exalté si l'électrolyte contient des ions fer en solution. Le radical OH• est, alors, produit au sein de la solution par réaction entre H₂O₂ et l'ion Fe²⁺ conformément à la réaction de Fenton :



Le radical hydroxyle OH• est un agent oxydant très puissant, E°=2.8 V/ENH. Il conduit à la déshydrogénation (abstraction d'atome d'hydrogène) équation (II-13) ou par hydroxylation (addition électrophile) équation (II-14) des réactifs organiques suivant des réactions homogènes :



Lors de la réaction de Fenton, l'ion Fe^{3+} est formé, d'où la diminution de la concentration en fer II, ce qui nécessite la régénération de Fe^{2+} . Cinq mécanismes peuvent être envisagés:

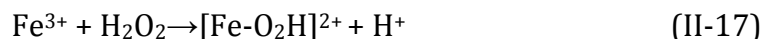
- En utilisant une anode Fe



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



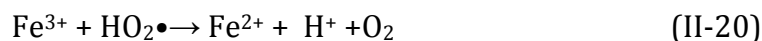
- La réaction avec le peroxyde selon les deux équations suivantes :



- La réaction avec des radicaux organiques:



- La réaction avec des radicaux hydroperoxydes $\text{HO}_2\bullet$:



Notons que le radical hydroperoxydes, $\text{HO}_2\bullet$, formé lors de la réaction II-18, est aussi susceptible d'oxyder des composés organiques; mais avec moins d'efficacité étant donné que son pouvoir oxydant, $E^\circ=1.7 \text{ V/ENH}$, est inférieur à celui du radical hydroxyle $\text{OH}\bullet$ [38,54,55].

Il est à remarquer que l'oxydation des composés organiques par le procédé électro-Fenton 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 moins sensible au phénomène de diffusion des composés organiques, limitant les réactions lorsque les concentrations en polluants sont faibles, comme observé dans l'oxydation directe à l'anode.

Ces intermédiaires réactionnels sont produits par différentes réactions avec l' H_2O_2 . 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.

II.4.1 Paramètres expérimentaux affectant l'efficacité du procédé électro-Fenton :

Le procédé électro-Fenton, simple dans son principe, fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation des polluants organiques. Parmi ces paramètres, on trouve le matériau d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur Fe^{3+}).

II.4.1.1 Influence du catalyseur

La capacité des espèces du fer en solution à catalyser le peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse. L'ion Fe(II) (ou

Fe(III)) fraîchement additionnée au milieu est un catalyseur efficace de la dégradation de H₂O₂. La quantité de radicaux hydroxyles produite par la réaction de Fenton électrochimiquement assistée est liée à la concentration en catalyseur.

Dans leur étude sur l'influence de la concentration Fe(III) sur la dégradation du phénol, Bandara et al [56] ont conclu que pour une gamme de concentration variant de 10x10⁻³ mol.L⁻¹ à 0.5x10⁻³ mol.L⁻¹, le rendement de dégradation augmentait lorsque la concentration en fer diminuait. Ces auteurs ont suggéré que le taux de formation du fer ferreux devait être égal au taux de formation du peroxyde d'hydrogène. Néanmoins il est difficile de déterminer avec exactitude la concentration de fer à rajouter dans le milieu, car la concentration de H₂O₂ dépend de la solubilité de l'oxygène. Par conséquent la quantité de Fe²⁺ régénérée chimiquement et électrochimiquement est difficilement contrôlable. Qiang et al [57] ont ajouté qu'une hausse de concentration en Fe³⁺ entraînait une hausse du courant et par conséquent une augmentation de l'électricité consommée. En revanche, dans l'étude faite par Edelhi [58], la vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration en Fe³⁺ augmente ce qui est dû à l'augmentation de réaction parasite consommant les OH• formés. Oturan et al [55,59], ont montré, dans plusieurs publications récentes que la concentration optimale en ion ferreux ou ferrique varie entre 0.05 et 0.2mmol.L⁻¹.

II.4.1.1.1 Mécanisme d'électro- régénération du Fe²⁺ :

Pour accroître l'efficacité du procédé Fenton et limiter les apports de fer, plusieurs équipes de recherches ont suggéré de régénérer électrochimiquement les ions ferreux par réduction du fer ferrique à la cathode [56,59-65]. Qiang et al. [57] ont estimé que le potentiel cathodique optimal pour la régénération de Fe²⁺ était de -0.1 V/ECS. Si celui ci dépasse -0.8V/ECS, la production de H₂ augmente rapidement au détriment de la régénération de Fe²⁺. D'autres équipes de recherche [66] utilisent une anode de Fe comme source de fer ferreux selon :



Réaction à l'anode en utilisant une anode en fer



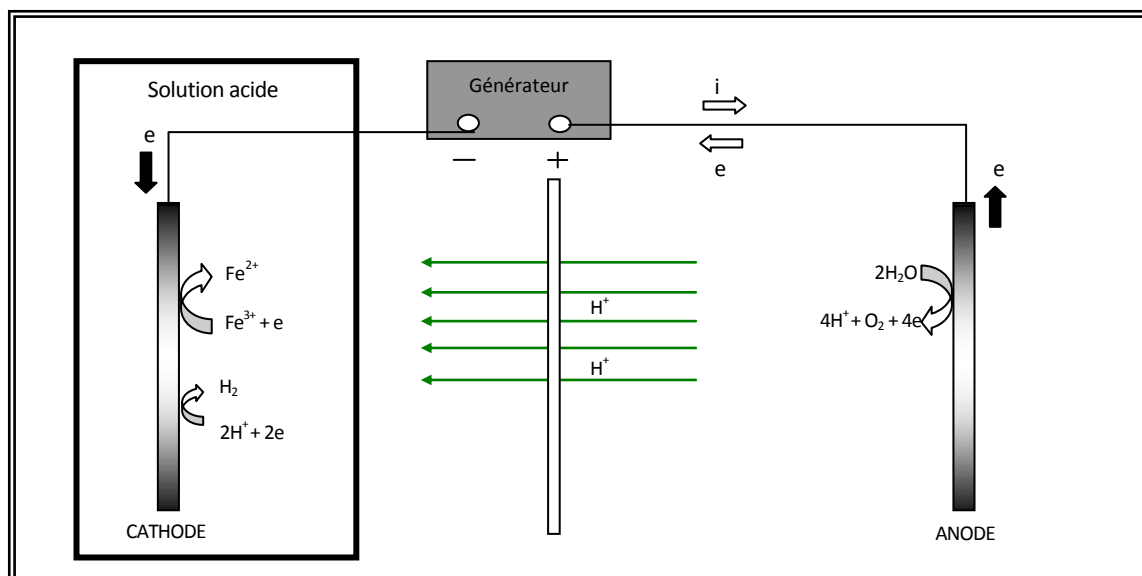


Figure II.2 : Mécanismes de réactions d'électro-régénération du Fe(II)[57]

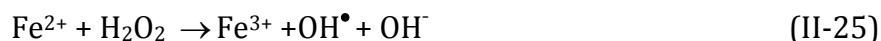
Oturan et Brillas [55,67] ont utilisé des cellules d'électrolyse fonctionnant sous courant contrôlé (cellule à deux électrodes) ou à potentiel contrôlé (cellule à trois électrodes) pour étudier la dégradation de différents micropolluants organiques.

Dans ce procédé, la réaction Fenton constitue la source des radicaux hydroxyles en milieu homogène (voie chimique). Mais cette réaction est entièrement contrôlée par l'électrochimie. Pour ce faire, il est suffisant d'introduire une quantité catalytique d'ions ferriques à la solution initiale. La figure II.3 montre les réactions principales qui ont lieu au cours du procédé Electro-Fenton pour générer les radicaux OH^\bullet .

Le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux sont générés simultanément à l'électrode de travail selon les réactions électrochimiques suivantes :



La réaction de Fenton prend ainsi place en milieu homogène selon la réaction (II-25)



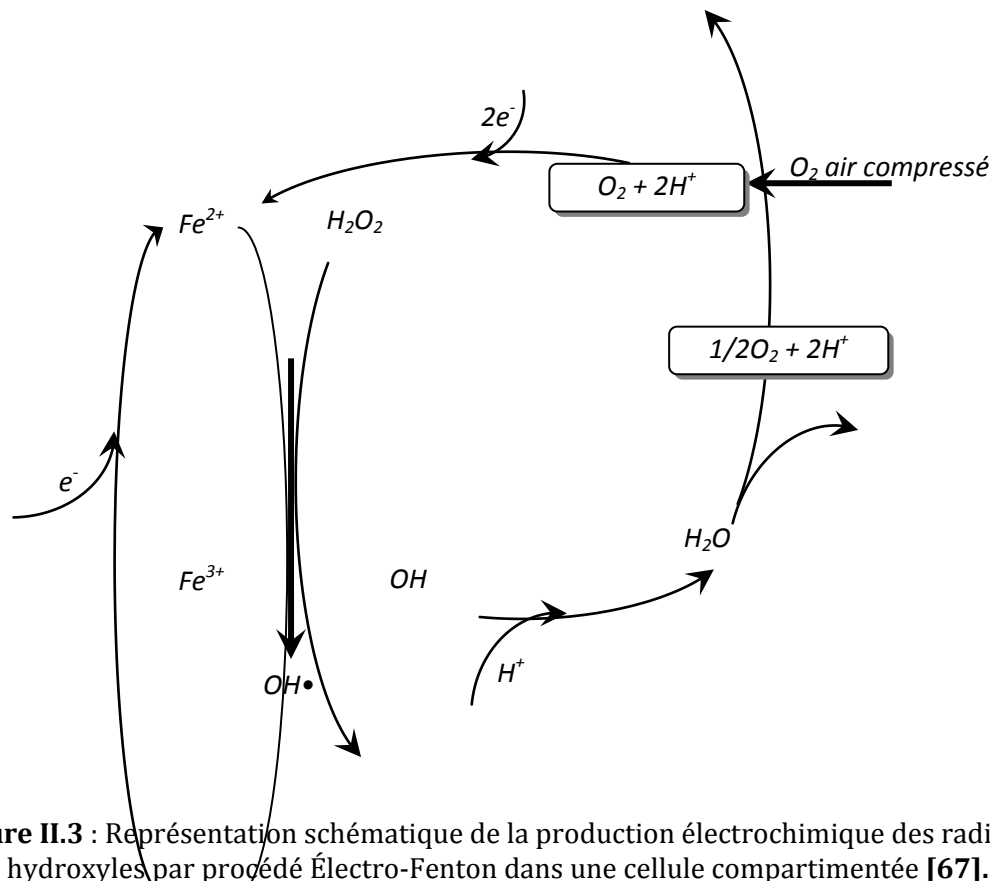


Figure II.3 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par procédé Electro-Fenton dans une cellule compartimentée [67].

II.4.1.2 Le pH

L'efficacité du traitement dépend fortement du pH [68,69]. Plusieurs études ont montré que le pH optimal obtenu est environ de 3. Pour des pH supérieurs, les taux de minéralisation diminuent rapidement. Ce pH optimal de 3 est confirmé par plusieurs études [55, 57, 60,70] Il s'agit de la valeur de pH pour laquelle la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale : 2.8 [60, 71,72].

Selon Wang et al [73], la diminution de la vitesse d'oxydation pour $\text{pH} > 2.8$, diminution encore plus prononcée pour des $\text{pH} > 6$, est liée à la précipitation du fer ferrique sous forme d'hydroxydes de Fer ($[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{(s)}$) dont la réactivité avec le peroxyde d'hydrogène est très faible. La diminution de concentration des espèces libre de Fe(III) inhibe la régénération de Fe^{2+} et, par conséquent, la production des radicaux $\text{OH}\cdot$, mais est également responsable de la passivation des électrodes par agglomération des particules sur la surface [57].

II.4.1.3 La nature des électrodes

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) et un milieu conducteur d'ions (électrolyte). Les performances des procédés électrochimiques hétérogènes peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et de la taille des surfaces spécifiques d'électrode. Ce qui impose que les composants de la cellule et en particulier l'activité du matériel d'électrode en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme.

Si l'objectif visé est l'application de cette technologie électrochimique au traitement d'effluents, il est donc primordial, de travailler avec une cathode adaptée afin d'assurer une cinétique élevée de production de H_2O_2 avec une grande efficacité de courant. C'est dans ce sens qu'une série d'équipes scientifiques ont élaboré des électrodes à base de carbone, (feutre de carbone, éponge de carbone [74], carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) qui sont connues pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques. Elles présentent une bonne garantie du point de vue environnemental. Ce type d'électrode est très répandu dans les différentes équipes de recherche travaillant sur le procédé Electro-Fenton. Car elles sont simples d'utilisation, moins onéreuses et surtout moins polluantes que ses consœurs, notamment celles au mercure [68,75-77].

Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, eu égard en partie, à leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine est préférée aux autres types d'électrode car elle libère beaucoup moins d'ions métalliques toxiques [55]. Sa surtension permet la production de O_2 par oxydation de l'eau et ainsi que la production supplémentaire de $OH\cdot$ (en quantité limitée).

II.4.1.3.1 Autres matériau d'électrode étudié dans le procédé d'Électro-Fenton modifiée

Il est évident d'un point de vue électrochimique que la sélection du matériau d'électrode à la cathode est particulièrement importante. Les matériaux qui sont habituellement utilisés dans la préparation de la cathode sont principalement le graphite [78], RVC carbone vitreux réticulé [79] mercure [80] et fibre de carbone activé [81]. Outre la sélection du matériau de la cathode la procédure de préparation de la cathode influence remarquablement les performances électrochimiques et la stabilité à la production du peroxyde d'hydrogène. Par exemple Zhou et Yu, [82] ont présenté la préparation d'une cathode à base de graphite polytetrafluorethylene, utilisant du graphite en poudre et polytetrafluorethylene (PTFE). Ils ont constaté que sous gaz d'oxygène, introduit directement à l'intérieur de la cathode, avec un ratio graphite : PTFE de 2 :1 (m/m) il est possible de générer le peroxyde d'hydrogène avec une efficacité du courant. Le rendement de production de H_2O_2 à la cathode était un peu plus élevé sans traitement de calcination qu'avec un traitement de calcination à $300^\circ C$. Afin de renforcer l'activité de la cathode, de nombreux chercheurs préparent des cathodes en utilisant des matières carbonatées modifiées avec des ions inorganiques ou des groupes organiques [66]. Par exemple, Wang et Wang [83,84] ont préparé une cathode de Pd/C de diffusion de gaz revêtu de poudre de charbon active et l'ont appliqué dans la dégradation électrochimique d'une solution aqueuse de 2,4-dichlorophénol et 4-chlorophénole. Les résultats ont montré que le taux d'élimination des polluants en utilisant la cathode de Pd/C était plus élevé que l'utilisation de cathode non modifiée à base de charbon actif poudre. Zhou et Zhou, ont rapporté dans deux articles différents, dans le premier, une simple modification de la surface du feutre de graphite avec une anodisation, apporte une grande activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction d'oxygène, et donc sur la production in situ du peroxyde d'hydrogène, ainsi que l'augmentation de l'efficacité de décontamination du p-nitrophenol. L'influence des cycles d'anodisation du graphite indique, que le taux de minéralisation pourrait atteindre 78% en 60mn de traitement [85]. Zhou et Hu, [86] dans leur deuxième publication ont étudié, la

réaction de réduction électrocatalytique de l'oxygène dissous sur des électrodes de feutre de graphite modifiées, avec quatre concentrations d'hydrazine-hydrate-éthanol, dans une solution aqueuse saturée en oxygène. Les résultats ont révélé que toutes les concentrations en hydrate d'hydrazine pouvaient catalyser la réduction de l'oxygène en deux électrons. La concentration optimale d'hydrazine était de 10%, le taux de H₂O₂ à cette électrode était 2 fois plus grand que l'électrode non modifiée. L'efficacité de la cathode modifiée par un catalyseur organique, a été confirmée par la dégradation du p-nitrophenol, indiquant l'effet positif de la modification chimique sur la performance de l'électrode modifiée.

En se basant sur la recherche ci-dessus les résultats montrent que le système électrochimique d'électro-Fenton, devrait générer le peroxyde d'hydrogène à un rendement de courant plus haut possible, ce qui nécessite une modification de la cathode, pour être plus adaptée au traitement des eaux usées avec une exploitation plus facile à grande échelle. Cependant, la cathode doit être également plus facile à fabriquer et plus durable afin de réduire les coûts de traitement.

Cette étude décrira, en outre, une autre vision de production de peroxyde d'hydrogène en dopant des électrodes de graphite avec des particules de matériaux noble (Au, Pt, Pd) afin d'agrandir le domaine de potentiel pour la réduction d'oxygène en peroxyde d'hydrogène. Ainsi il a été démontré par Scheers [87] que la surtension de réduction d'O₂ en H₂O₂ augmente avec les nanoparticules de Au électrodéposés à la surface du graphite. Au delà de 16% de recouvrement, l'électrode se comporte comme une électrode d'or polycristalline, ses nanoparticules électrocatalyse la réaction de réduction d'oxygène [88]. C'est cet aspect d'efficacité des nanoparticules des métaux noble, qui sera exploité pour son utilisation dans l'électrodéstruction des composés organiques par le procédé Electro-Fenton.

II.4.1.3.2 Mécanisme électro-génération du peroxyde d'hydrogène sur cathode dans le procédé électro-Fenton

La figure II.4 illustre les mécanismes électrochimiques de la réaction d'électro-génération du peroxyde d'hydrogène par réduction de l'oxygène dissous en solution acide.

Dans une solution acide, l'oxygène dissous est électrochimiquement réduit en peroxyde d'hydrogène à la cathode.



Deux réactions en fait peuvent se produire simultanément à la cathode :

1. la réduction de H₂O₂ en H₂O due à l'accumulation de H₂O₂ à l'interface cathode - solution :



2. dégagement du gaz d'hydrogène H₂.



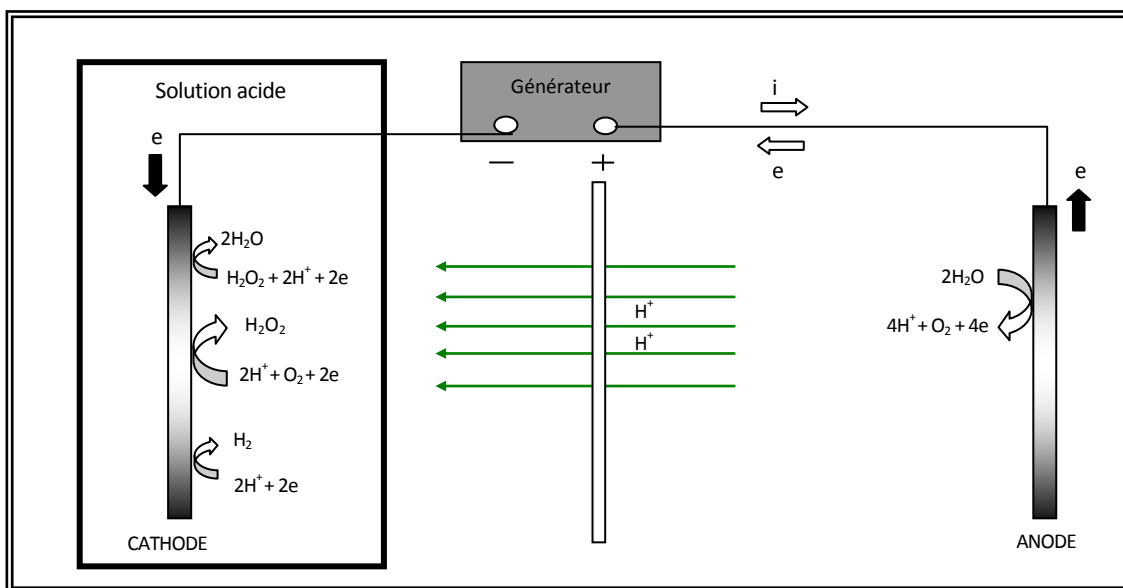


Figure II.4 : Mécanisme d'électro-génération du peroxyde d'hydrogène dans une solution acide.

A l'anode, l'oxydation de l'eau produit de l'oxygène nécessaire à la réaction et les protons utilisés dans la synthèse du peroxyde d'hydrogène. Oturan et al. [89] estiment que théoriquement 75% du dioxygène exploité par le système est fourni par la réaction anodique de l'eau à une électrode de platine (II-29)



En absence de catalyseur ou d'impuretés réductrices, le peroxyde d'hydrogène s'accumule sous le passage d'un courant électrique en quantité proportionnelle au courant appliqué [90]. Le potentiel dans lequel se produit la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène dépend fortement de la nature des électrodes utilisées. En effet, on assiste à un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant le mercure, l'or et le carbone [79].

II.4.1.4 Potentiel et courant appliqués :

La réaction de Fenton électrochimiquement assistée peut être gouvernée soit par le potentiel soit par le courant. La hausse de courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir du procédé à dégrader les composés organiques [55,89-91]. L'accélération de la dégradation associée à la hausse du courant s'explique par la production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de la régénération de Fe^{2+} . Ce qui équivaut à une production importante en radicaux hydroxyles. Mais au cours de la minéralisation, pour les courants les plus élevés, l'efficacité de courant apparent diminue progressivement avec le temps d'électrolyse, par l'intervention de réaction parasite comme le dégagement d'hydrogène et par la formation graduelle de produits plus difficiles à oxyder [92,93]. Ainsi, des courants peu élevés semblent plus indiqués pour la minéralisation complète. Le transfert de masse de Fe^{3+} gouverne la régénération de Fe^{2+} , ce qui implique qu'au-delà d'un certain seuil, tout surcroît de

courant est inutile. Le dépassement de ce seuil entraînant une surconsommation d'énergie électrique.

Les potentiels de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène proposés selon le matériau d'électrode sont :

- ✎ Panizza et Cerisola. [78] ont rapporté que la réduction de l'oxygène s'effectue à un potentiel de $-0.3V/ECS$ pour l'élimination des polluants organiques d'eaux usées industrielles.
- ✎ Zhang et al. [94] utilisent le procédé Electro-Fenton pour éliminer le chlorophénol à un potentiel cathodique de $-0.65V/ECS$ et note que l'efficacité du courant augmente avec la diminution du pH.
- ✎ Ma et Zhou. [95] ont montré que le colorant azoïque pouvait être minéralisé par procédé Electro-Fenton sous potentiel de $-0.7V/ECS$ en présence de $Fe(II)$ à pH 2.
- ✎ Hsiao et Nobe. [64] ont étudié l'hydroxylation oxydative du phénol et le chlorobenzène en utilisant l'Électro-Fenton, ils ont rapporté que le potentiel cathodique optimal était de $-0.55V/ECS$, et la génération de H_2O_2 était favorisée à de faibles valeurs du pH.
- ✎ Petrucci et al. [96] obtient de forte production de H_2O_2 à un potentiel de $-0.9V/ECS$ dans l'étude comparative entre l'électrode de graphite et l'électrode de diffusion de gaz d'oxygène pour la production cathodique du peroxyde d'hydrogène.
- ✎ Oturan et al. [59] estiment que la réduction simultanée de l'oxygène et le fer s'effectue à un potentiel cathodique de $-0.5V/ECS$.
- ✎ Qiang Z. et J.H Chang. [97] obtiennent un potentiel optimal de $-0.5V/ECS$ dans l'étude d'électrogénération du peroxyde d'hydrogène dans les solutions acides.
- ✎ Ghoneim et al. [98] appliquent un potentiel cathodique de $-1V$ en utilisant une électrode de carbone réticulé dans la dégradation électrochimique du jaune orangé (colorant alimentaire) en présence de $0.01-0.5mM$ de Fer.
- ✎ Sudoh et al. [99] lors de l'étude de la dégradation du phénol par électro-Fenton trouve un potentiel cathodique de $-0.6V$ $Ag/AgCl$ saturé à pH 3 pour une efficacité du courant de 85%.
- ✎ Tzedakis et al. [63] a établi que la réduction de l'oxygène pouvait être effectuée à un potentiel de $E=-0.3V/ECS$ en milieu acide H_2SO_4 ($0.6M$) saturé en oxygène, utilisant une nappe de mercure sous agitation mécanique, l'efficacité du courant atteint 55%.

Qiang Z et al. [97], ont montré que l'électrogénération du peroxyde d'hydrogène était favorisée à pH faible par la consommation des protons. Cependant une forte concentration en protons pouvait promouvoir la réaction parasite de dégagement de l'hydrogène. Leurs résultats montrent que le pH 2 est le pH optimal de la production de H_2O_2 .

La formation du peroxyde d'hydrogène est considérée comme l'étape limitante du procédé Electro-Fenton ceci est dû à la solubilité limitée du dioxygène en phase aqueuse (environ $8.32mg.L^{-1}$) [100]. La saturation de la solution en dioxygène est assurée par un bullage permanent dans la solution [70,101,102] ou en utilisant une électrode à diffusion d'oxygène [96] et par oxydation anodique de l'eau

II.4.1.5 La température

La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent influe sur la régénération de Fe^{2+} pour des températures variant entre 10°C à 46°C . Qiang et al. [57] ont montré que le pourcentage de régénération de Fe^{2+} augmentait avec la température : 48% à 10°C et 80% à 46°C en fin d'électrolyse. Si la hausse de température facilite la régénération de Fe^{2+} en revanche, elle diminue la solubilité d' O_2 . Pour une augmentation de 10°C à 35°C , la solubilité d' O_2 chute de $11,27 \text{ mg.L}^{-1}$ à $6,93 \text{ mg.L}^{-1}$ [103], ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène. De plus la constante cinétique de réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} varie avec la température.

Comme décrit dans ce paragraphe, les variations de température ont deux effets antagonistes vis-à-vis de la réaction de Fenton. A partir d'une certaine valeur, toute hausse de température aura plus d'effets néfastes sur le processus de minéralisation que d'effets positifs.

II.4.2 Aspect thermodynamique du procédé Electro-Fenton :

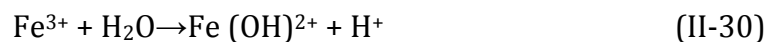
L'examen des conditions opératoires dans lesquelles se déroulent les différentes réactions d'oxydo-réduction qui sont à la base du procédé Fenton, en particulier le procédé électro-Fenton, peut être illustré en considérant les diagrammes E-pH des composés solubles du fer, ceux de l'eau et de peroxyde d'hydrogène dans la figure II.5 à discuter.

Dans le diagramme de la figure II.6, ont été superposés les digrammes de stabilité thermodynamique des composés solubles du fer, (trait fin), le peroxyde d'hydrogène (trait gras) et celui de l'eau (trait discontinu).

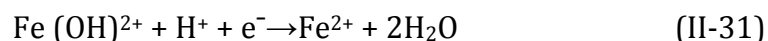
a) Diagramme de stabilité des espèces dissoutes du Fer [54]

Le diagramme délimitant les domaines de stabilité des composés du fer est représenté par le trait fin de la figure II.5.

Il montre que les composés $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ne peuvent coexister simultanément, qu'à la condition que le pH est inférieur à 2,42 (à 25°C). En effet au-delà de ces valeurs, l'espèce Fe^{3+} s'hydrolyse et se transforme en $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ selon la réaction



Au delà des pH 2,42, le $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ peut se réduire en donnant Fe^{2+} selon la réaction :



Le potentiel thermodynamique de cette réaction est donné par l'expression :

$$E = 0.914 - 0.059\text{pH} + 0.059 \log \left[\frac{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{II-32})$$

Ce potentiel dépend du pH et du ratio $\left[\frac{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$.

La régénération du Fe^{2+} est donc possible dans ce cas par l'application d'un potentiel cathodique inférieur à celui donné par l'expression.

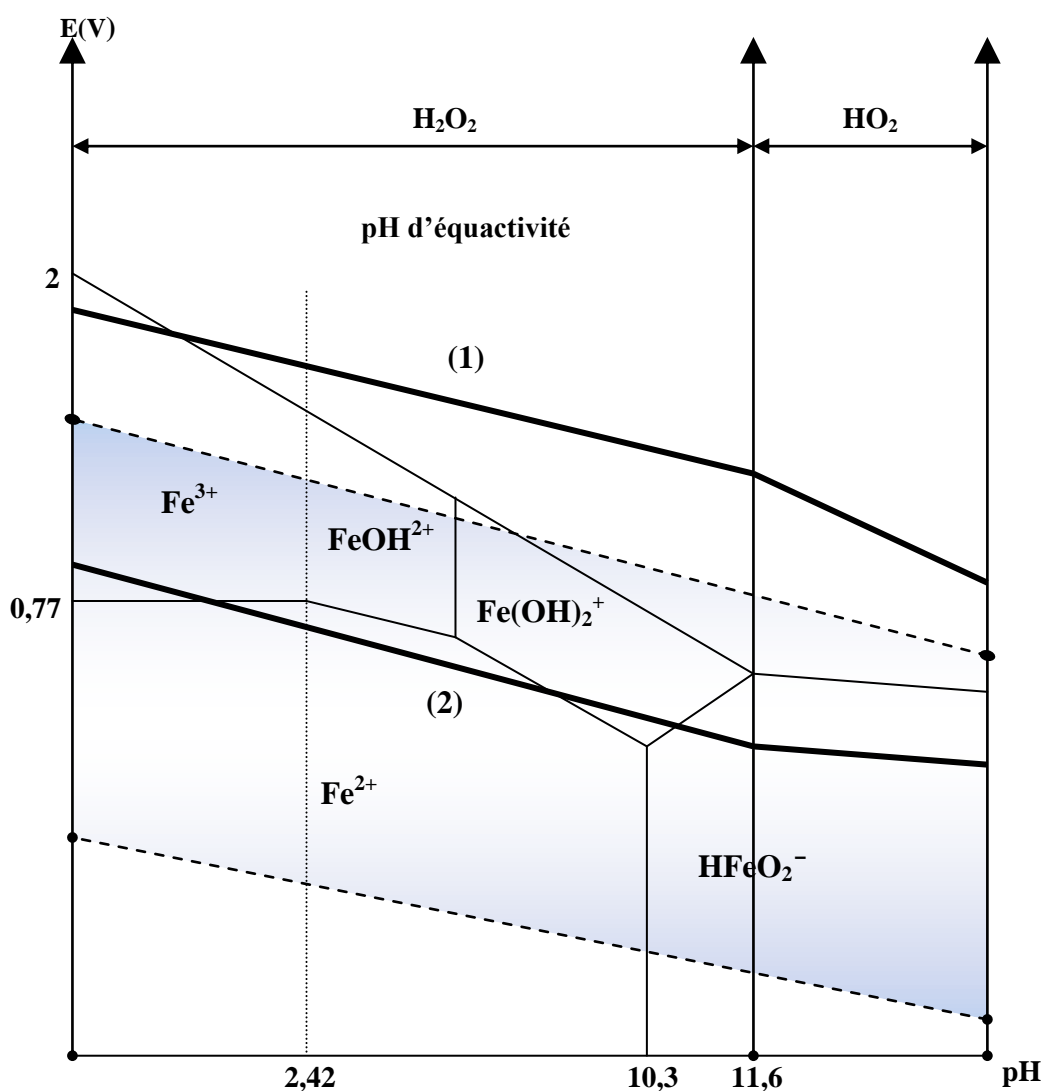


Figure II.5 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fer- eau- peroxyde d'hydrogène (à 25°C) [54].

b) Diagramme de stabilité du peroxyde d'hydrogène

Le diagramme de stabilité thermodynamique du peroxyde d'hydrogène est présenté par les droites **1** et **2** (trait gras).

La droite **1** supérieure représente le domaine de réduction de peroxyde d'hydrogène en eau selon la réaction :



La réaction étant réversible, cette droite représente le domaine d'oxydation de l'eau en peroxyde d'hydrogène. Selon la réaction ci-dessus, il est ainsi possible de produire anodiquement du peroxyde d'hydrogène.

Le potentiel d'équilibre de cette réaction est donné par l'expression :

$$E = 1.776 - 0.059\text{pH} + 0.295 \log (\text{H}_2\text{O}_2) \quad (\text{II-34})$$

Le potentiel thermodynamique est lié au pH et à la concentration en H_2O_2 dans la cellule.

La droite **2**, inférieure représente le domaine de formation de peroxyde d'hydrogène par réduction de l'oxygène dissous selon la réaction :



Cette réaction se déroule au potentiel donné par l'expression :

$$E = 0.682 - 0.059\text{pH} + \log \left[\frac{P_{\text{O}_2}}{\text{H}_2\text{O}_2} \right] \quad (\text{II-36})$$

Ce potentiel dépend de 2 paramètres :

Le pH et le rapport des concentrations en oxygène dissous et de H_2O_2 présents dans la cellule. Pour des potentiels inférieurs à ces valeurs, l'oxygène se réduit en peroxyde d'hydrogène.

L'analyse de ces deux droites et leurs implications sur la formation et la stabilité du peroxyde d'hydrogène, sont résumées dans la figure II.6. L'instabilité du peroxyde d'hydrogène est double :

- ▲ Au-dessous de la courbe **(1)** le peroxyde d'hydrogène a une fonction oxydante et peut se décomposer par oxydation des composés réducteurs : c'est le cas du fer dans le procédé Fenton. Cette fonction oxydante du peroxyde d'hydrogène, n'est pas spécifique au fer, mais à toutes les substances réductrices contenues dans le milieu considéré, il faudrait ainsi s'attendre à des déperditions du peroxyde d'hydrogène par oxydation d'impuretés. Les rendements de dégradations auront sûrement un rapport avec la composition chimique du milieu considéré.
- ▲ Au-dessus de la droite **(2)** le peroxyde d'hydrogène a une fonction réductrice, avec formation d'oxygène. Les oxydants forts seront réduits dans cette zone (permanganates, etc...)

Le tracé simultané des deux droites (diagramme E-pH de H_2O_2) montre un domaine de double instabilité où le peroxyde d'hydrogène se décompose « spontanément » en eau et oxygène selon la réaction :



Ainsi le peroxyde d'hydrogène se dissociera spontanément sur une électrode métallique si son potentiel se situe dans le domaine de double instabilité représenté par le diagramme II.6.

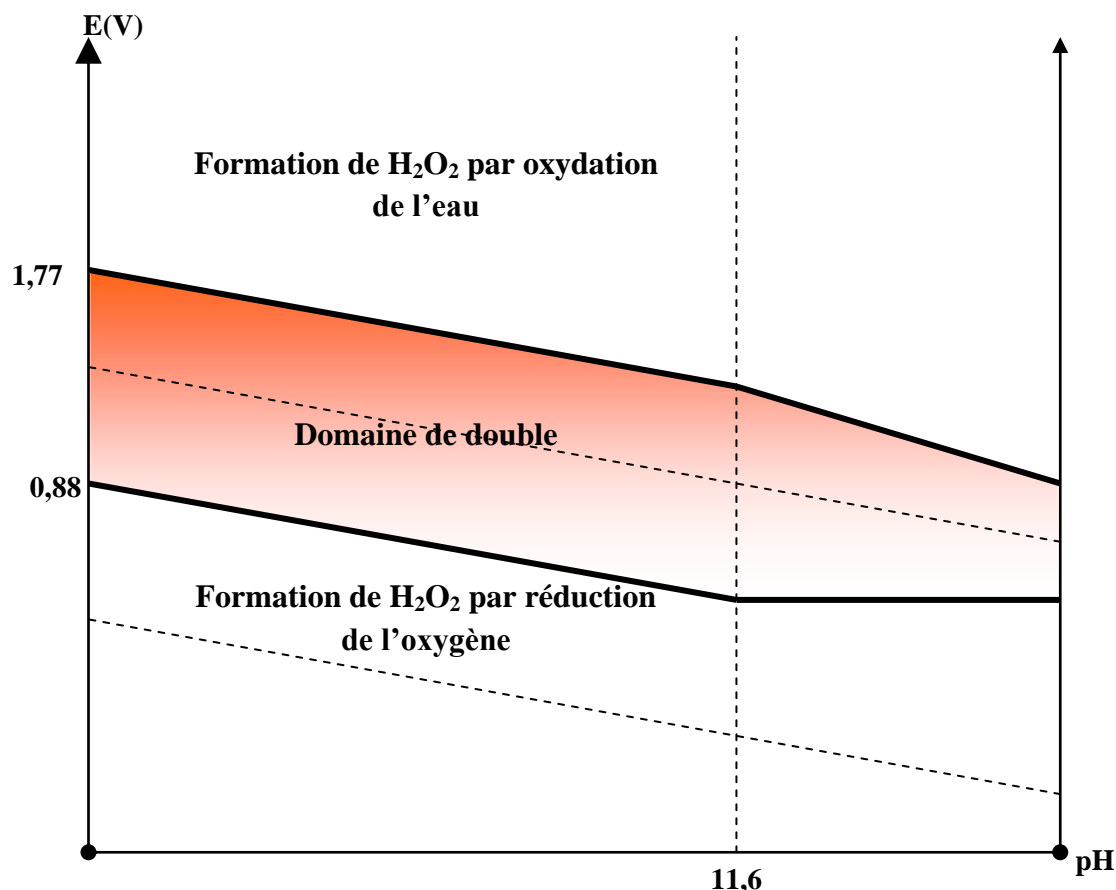


Figure II.6 : Diagramme d'équilibre E-pH du système eau- peroxyde d'hydrogène (à 25°C)

II.5 Conclusion :

A la lecture de cette bibliographie, il a été constaté que le nombre de systèmes électrochimiques susceptibles d'oxyder des composés organiques est relativement élevé : électro-oxydation anodique directe 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 électrode de type MO fait intervenir des oxygènes actifs, soit physiosorbés, qui induisent la dégradation par combustion, soit chimiosorbés, qui aboutissent à la conversion des composés organiques. La combustion peut également être obtenue à l'aide d'une anode en diamant synthétique mais ce genre de traitement se révèle être coûteux.

Lors de l'électro-oxydation indirecte à la cathode des polluants organiques, ces derniers sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène, 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. En rajoutant le $Fe(II)$, en milieu acide, dans l'électrolyte permet la destruction par incinération des polluants organiques grâce aux radicaux hydroxyles $OH\bullet$, produits via la réaction de Fenton. Lors du processus d'électro-oxydation indirecte à la cathode les composés organiques 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, le rôle de la cathode est primordial. Le développement technologique récent de modification des électrodes par les nanoparticules tels que le dépôt d'or sur le graphite permet d'agrandir la fenêtre de dégagement d'hydrogène avec une meilleure sélection des réactions désirées à savoir la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène. Ce cas doit être pris en considération et rend possible l'application de l'électro-oxydation indirecte à la cathode pour le traitement d'effluents industriels.

CHAPITRE III

Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyses



III.1 Introduction :

Le chapitre précédent, a inventorié et décrits les différents systèmes électrochimiques susceptibles d'oxyder les composés organiques. Cette étude bibliographique, à été l'élément clé pour déterminer le système d'électro-oxydation qu'il convient d'étudié et d'optimisé dans le cadre de son application à la destruction de polluants organiques présents dans des effluents industriels. Ce système de choix est le procédé Électro-Fenton.

Cette section reprend le cheminement ayant conduit à la détermination des conditions optimales à l'application de ce système à savoir : Le mécanisme Électro-Fenton mettant en jeu, l'ion Fe^{2+} et le H_2O_2 électrogénéré sur différents matériaux d'électrode (**C, Hg, Pb, Pt**). La recherche a consisté dans un premier temps à mettre la lumière sur le potentiel cathodique optimal qui sera déterminé pour la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène. Elle a abouti à mettre clairement en exergue l'intérêt du recourt à l'utilisation d'une électrode de graphite comme cathode dans le procédé Électro-Fenton. Une fois le métal cathodique choisi, le travail s'est attelé à produire le peroxyde d'hydrogène, via la réaction de réduction d'oxygène en optimisant les potentiels, le pH, les concentrations de l'électrolyte support.

Les performances de l'électrode de graphite en production du peroxyde d'hydrogène, ont été amplifiées par l'emploi de particule de métaux nobles électrodéposées sur ce dernier, ce qui a eu pour avantage d'augmenter l'effet électrocatalytique de la réaction de réduction de l'oxygène. Il apparaît alors que lorsque les dimensions d'un matériau deviennent inférieures ou de l'ordre des nanomètres, les propriétés du matériau sont complètement modifiées en comparaison à celles du matériau massif.

Il resterait en outre, à décrire la méthode d'élaboration par électrodéposition des métaux nobles (Au, Pd, Pt) sur électrode de graphite. Les cathodes seront caractérisées, non seulement physiquement, mais également, électrochimiquement grâce à la voltamétrie cyclique, chronoampérométrie. Ensuite, la production du peroxyde d'hydrogène sera étudiée, pour aboutir enfin sur l'optimisation et l'application des électrodes modifiée, pour l'élimination des polluants organiques.

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour les expérimentations électrochimiques, ainsi que les méthodes d'analyses et de caractérisation utilisés dans cette étude.

III.2 Réactifs :

Tous les produits utilisés pour les expérimentations du procédé Electro-Fenton sont de grade analytique

- ✓ Peroxyde d'hydrogène : H_2O_2 (33% Volume) : Prolabo
- ✓ Chlorure de titane : TiCl_4 (pureté 99%) : biochem chemopharma
- ✓ Acide sulfurique concentré : H_2SO_4 (pureté 96%) : Organics
- ✓ Sulfates ferreux ammoniacal : $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: prolabo
- ✓ Sulfate ferrique anhydre : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: prolabo
- ✓ Sulfate ferreux heptahydraté : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: prolabo
- ✓ Sulfate d'argent : Ag_2SO_4 (pureté 99%) : BDHAnalar
- ✓ Sulfate de sodium : Na_2SO_4 : Panreac
- ✓ Sulfate de mercure : HgSO_4 (pureté 99%) : BDHAnalar
- ✓ Dichromate de potassium : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (pureté 99%) : Panreac.
- ✓ Acide chloraurique : HAuCl_4 (pureté 98%) : Aldrich
- ✓ Acide chloroplatinique : H_2PtCl_6 (pureté 99%) : Aldrich
- ✓ Chlorure de Palladium : PdCl_2 (pureté 99%) : Merck

Les produits et réactifs sont stockés à température ambiante, à l'abri de la lumière.

III.3 Dispositifs électrochimiques pour études potentiodynamiques

La polarisation des électrodes a été réalisée dans une cuve en verre de 60mL. En utilisant un Potensio-stat/Galvanostat model (TACUSSEL électronique tension de sortie 40V, intensité 1A). Le dispositif expérimental est représenté par la figure III.1, la cellule électrochimique contient trois électrodes, une électrode de travail, la cathode (matériau étudié) une contre électrode de platine de 2cm^2 , une électrode de référence, au calomel saturé (ECS). Les courbes de polarisation ont été enregistrées sur une table x-t model (LEYBOLD-HERAEUS). L'injection du dioxygène est assurée par un compresseur d'air, la solution est homogénéisée par agitation magnétique. Les matériaux utilisés lors des polarisations sont : Graphite, Platine, Mercure et Plomb.

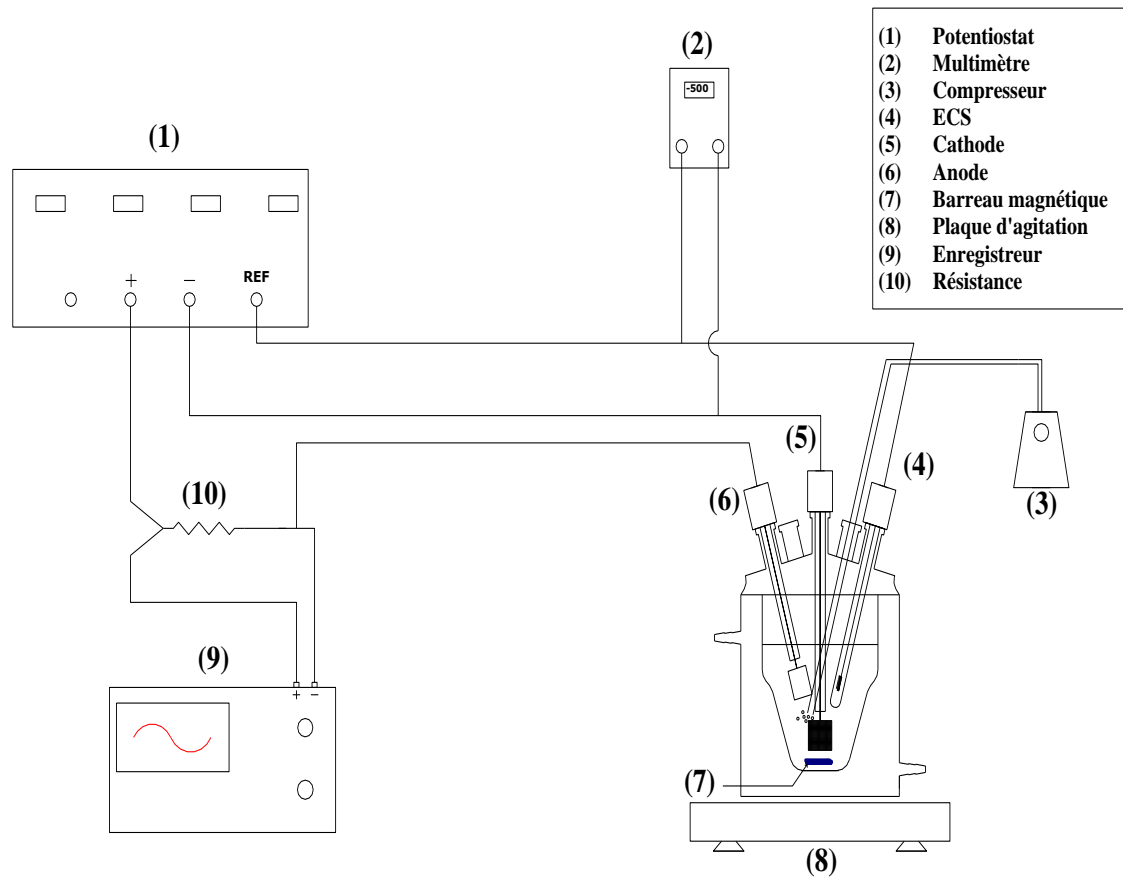


Figure III.1 : Montage expérimental de polarisation

III.4 Dispositif expérimental pour électrodéposition cathodique des métaux nobles sur graphite :

L'électrodéposition cathodique des métaux a été réalisée à l'aide d'un dispositif classique à 3 électrodes. Le schéma de principe est représenté dans la figure III.2

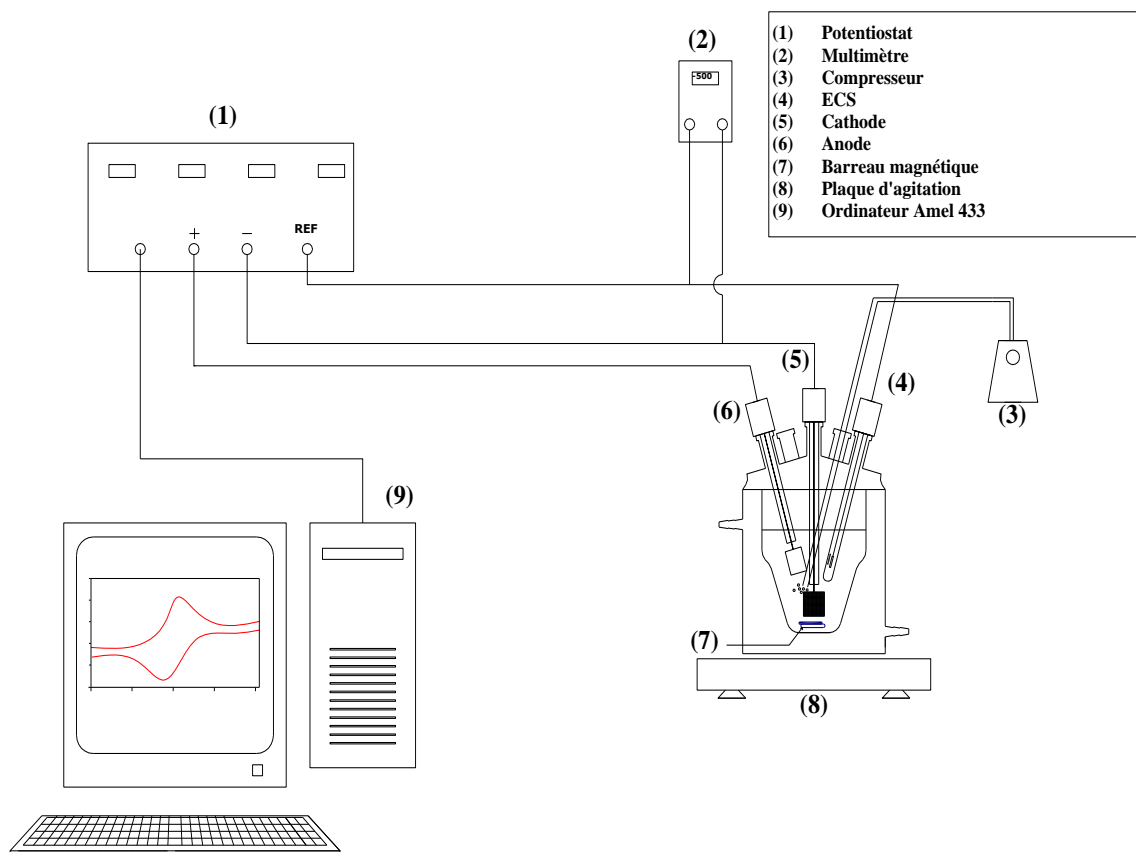


Figure III.2 : Dispositif expérimental pour électrodéposition des métaux sur le graphite

a) Cellule électrochimique :

La cellule a une contenance de 60mL munie d'un bouchon à 5 orifices pour insérer les différentes électrodes, prise d'échantillon... Tous les dépôts électrochimiques sont réalisés à température ambiante.

b) Les électrodes

L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS : Hg/Hg₂Cl₂/KCl: E_{ref} = 0.24 V/ENH (électrode normale à hydrogène)).

L'électrode auxiliaire (anode ou contre électrode) est une plaque de platine (Pt) pure à 99.99%.

L'électrode de travail est en graphite industriel, celui-ci se présente sous forme de tige introduite dans un embout en verre, l'ensemble est enrobé avec de la résine époxy, le contact est assuré avec un fil en cuivre, la figure III.3 illustre la représentation de l'ensemble de l'électrode.

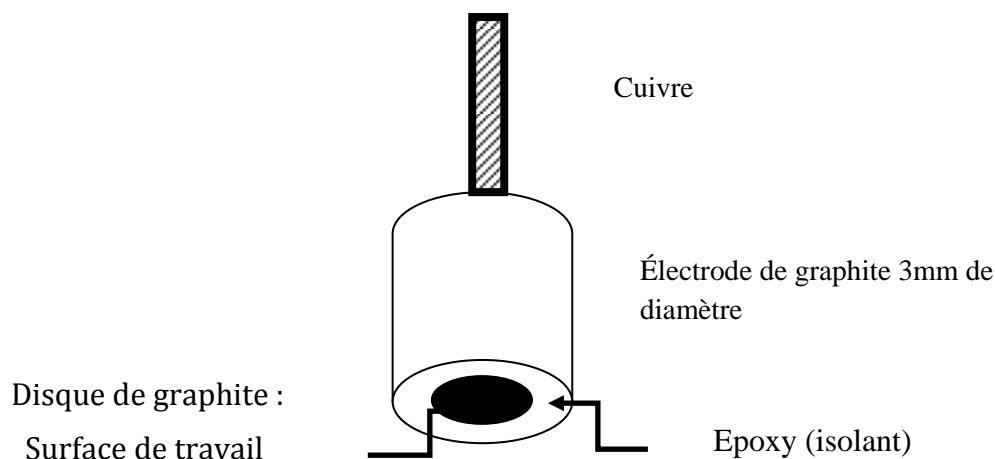


Figure III.3 : Représentation de l'électrode de travail

Ces électrodes ont été utilisées également pour les caractérisations électrochimiques effectuées dans les tests de réaction de réduction d'oxygène.

c) Prétraitement des électrodes de travail :

L'état de surface du substrat influe fortement sur la reproductibilité des mesures. Il est indispensable, de préparer très soigneusement la surface du substrat.

Le protocole de préparation est adopté pour toutes les expériences. Les surfaces d'électrodes subissent une série de polissages manuels sur disque abrasifs, de plus en plus, fin en détachant la couche supérieure du graphite, les électrodes sont ensuite rincées avec de l'eau distillée puis nettoyées dans un réacteur à ultrason pendant 10mn, elles sont ensuite dégraissées au trichloroéthylène puis rincées de nouveau avec de l'eau distillée.

III.5 Dispositif électrochimique pour la production cathodique du peroxyde d'hydrogène

Un potentiostat/Galvanostat model (TACUSSEL électronique tension de sortie 40V, intensité 1A) a été utilisé pour les électrolyses. La production du peroxyde d'hydrogène a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes (Référence ECS, Platine et matériau étudié) de volume de 100 mL à deux compartiments (figure III.3).

Le compartiment anodique est constitué d'un tube en verre dont le fond est en verre fritté qui permet sa séparation du compartiment cathodique. La contre électrode est une grille de platine de 1cm² fixée au fond du compartiment. Ce compartiment est rempli d'une solution de Na₂SO₄ 0.5M comme électrolyte indifférent.

La cathode utilisée est un anneau cylindrique en graphite industriel de surface 36cm^2 . La connections au courant est assurée par un fil de cuivre soudé à l'électrode et isolé par une résine.

Une électrode au calomel saturé est utilisée comme électrode de référence.

Le montage utilisé est potentiostatique (potentiel contrôlé) figure III.4.

L'apport d'oxygène est assuré par une aération forcée à l'aide d'un compresseur d'air, la solution est homogénéisée par un agitateur magnétique.

Les réponses en courant sont enregistrées sur une table X-t modèle (LEYBOLD-HERAEUS). La quantité totale de charge passée lors de l'électrolyse est évaluée par l'intégration de la courbe $I=f(t)$.

Les conditions expérimentales sont résumées sur le tableau III.1

Tableau III.1 : Conditions expérimentales pour production de H_2O_2

Conditions expérimentales	unité	Intervalle
Volume catholyte	mL	70
Volume anolyte	mL	10
Potentiel cathodique ECS	V	-0.1 à -1 V/ECS
pH de solution	-	1 à 4
Surface de cathode	cm^2	36
Température de la solution	$^{\circ}\text{C}$	22 ± 01 (ambiante)
Electrolyte support Na_2SO_4	M	0.05 à 0.9

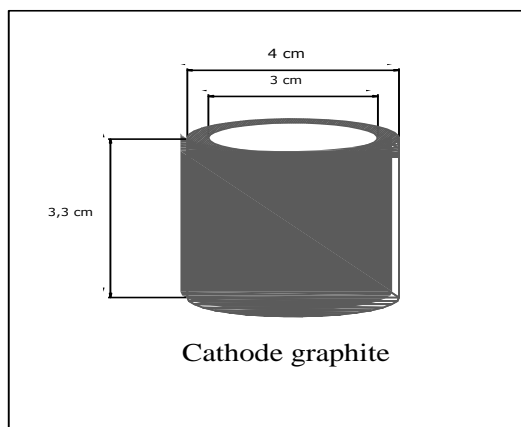
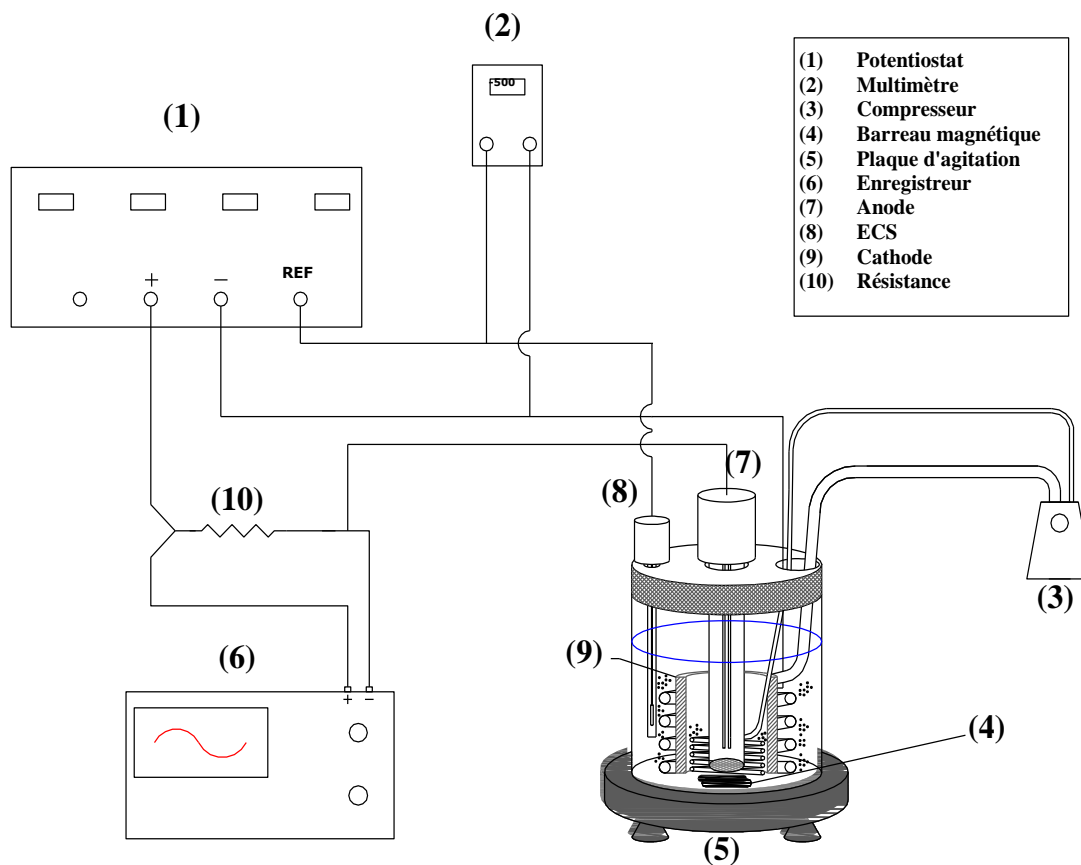


Figure III.4 : Dispositif expérimental pour la production du peroxyde d'hydrogène en mode potentiostatique

Détails de la cathode

III.6 Dispositif électrochimique pour l'oxydation de composés organiques

L'oxydation de la matière organique par le procédé électro-Fenton a été réalisée en mode intensiostatique. La cellule électrochimique est identique à celle utilisée pour la production du peroxyde d'hydrogène décrite précédemment.

Le potentiostat a été remplacé par un générateur de courant continu 15V/2A.

L'électrode de travail est l'anneau de graphite décrite précédemment.

L'anode est une grille de platine de 1cm².

Deux types de cellules ont été utilisés selon l'expérience : une cellule à compartiments séparés par un verre fritté et une cellule à un seul compartiment.

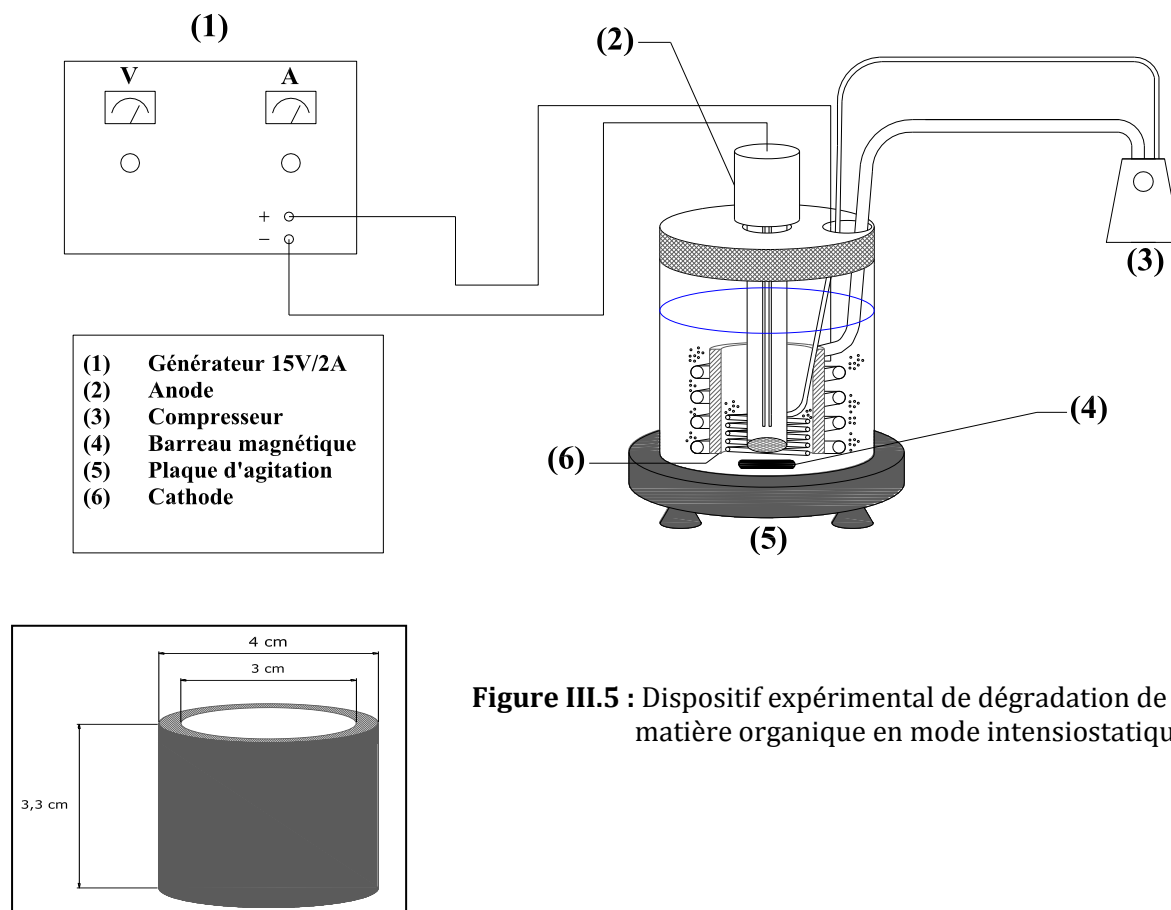


Figure III.5 : Dispositif expérimental de dégradation de la matière organique en mode intensiostatique.

III.7 Caractérisation des électro dépôts métalliques

III.7.1 Caractérisations électrochimiques

III.7.1.1 Voltampérométrie cyclique :

Des d'informations sont obtenues sur le système électrochimique étudié à partir d'une seule expérience, en appliquant à l'électrode un balayage de potentiel variant avec le temps et en enregistrant directement la courbe I-E correspondante.

La voltamétrie cyclique consiste à soumettre l'électrode à un potentiel variant linéairement en fonction du temps selon une fonction en dents de scie, dont les côtés sont symétriques figure III.6. La première partie du voltamogramme est comparable à la courbe enregistrée en voltamétrie linéaire. Le balayage retour apporte des informations quant à la réversibilité de la réaction électrochimique par la position et l'intensité des courants enregistrés. L'analyse et l'interprétation des courbes intensité

/ potentiel ont fait l'objet de nombreux travaux et d'ouvrages de synthèse [104,105]. Cette technique est souvent utilisée pour étudier le comportement des espèces en solution (système rapide, réversible, nombre d'électrons échangés...) et pour avoir des renseignements quant aux processus qui ont lieu à la surface de l'électrode (adsorption, passivation...).

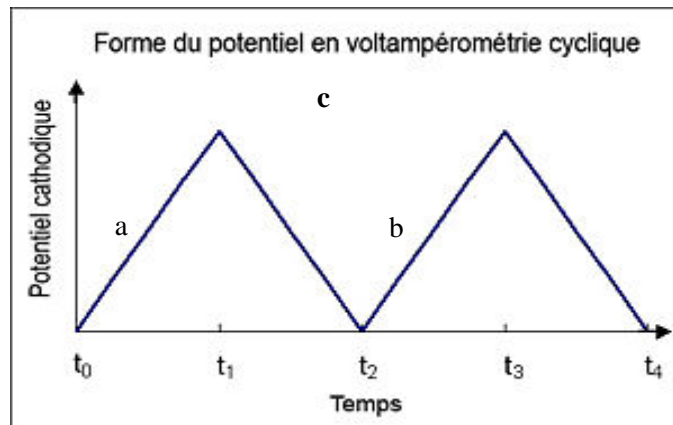


Figure III.6 : Programme de variation imposé à la tension

a : voltammétrie linéaire ; un seul balayage « aller »

b : voltamétrie triangulaire simple ; un balayage « aller » suivi d'un balayage « retour »

c : voltamétrie triangulaire cyclique.

La voltamétrie et la voltamétrie cyclique où la tension varie linéairement dans le temps (balayage de tension), à partir d'un potentiel de base ou initial

La voltamétrie cyclique et une technique réversible, où la tension de balayage varie entre les limites E_i et E_λ équations **a** et **b**

Pour les réactions de réduction $E(t) = E_i - v_b t$ **(a)**

Pour les réactions d'oxydations $E(t) = E_i + v_b t$ **(b)**

Avec :

E : Potentiel de l'électrode (Volt)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode

V_b : Vitesse de balayage

t : temps en (s)

Le signe (+) dans l'équation **a** correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe (-) à un balayage vers des tensions négatives. L'évolution temporelle du courant

$I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltamétrie représentée sur un graphe en fonction de la valeur $E(t)$, porte le nom de voltamogramme. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens du balayage figure III.7. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont présentées sur la figure III.7

I_{pa} , I_{pc} : courant de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

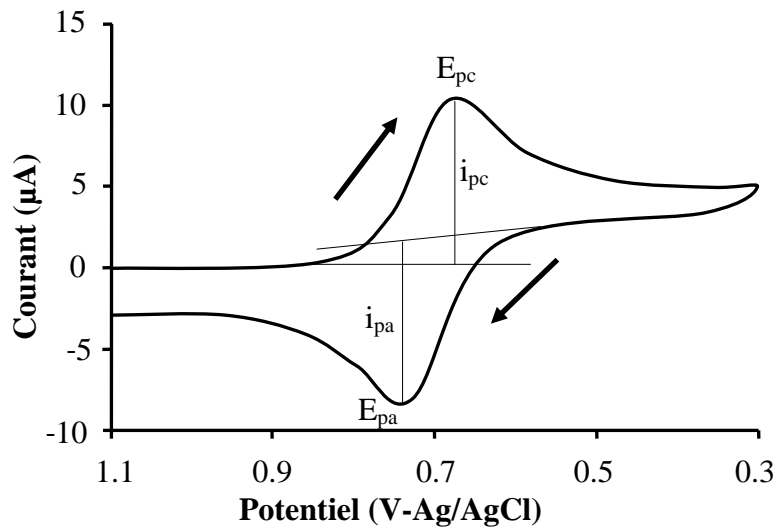


Figure III.7 : Voltampérométrie cyclique

Pour l'électrodéposition métallique, le balayage cyclique est utilisé, d'un potentiel anodique E_1 relatif au système étudié, vers un potentiel cathodique d'inversion E_2 choisi préalablement puis on revient au potentiel de départ E_1 . Au potentiel E_1 le substrat doit être libre d'espèces électro-déposées.

Les voltamogrammes enregistrés qui peuvent être simples ou complexes, donnent des renseignements qualitatifs sur la cinétique de germination et le type de croissance des germes électro-déposés. En effet il n'existe pas de théorie rendant compte quantitativement de ces courbes. Elles jouent le rôle de caractérisation en permettant [4,106- 108] :

- La détermination des potentiels de dépôt et de dissolution d'un métal ou les protons d'hydrogène (surtension de dégagement d'hydrogène).
- Le type de cristallites formées (2D ou 3D).
- Le contrôle cinétique de croissance (diffusion ou activation).

A cause de sa simplicité la voltamétrie cyclique reste une méthode d'analyse très utilisée pour la caractérisation des électrodes modifiées. On peut étudier, par cette technique, la cinétique d'une réaction électrochimique et le comportement des espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode. Cette technique permet

également de déterminer les charges électriques sous les pics d'oxydation Q_{ox} , et de réduction, Q_{red} , par intégration des pics d'oxydation ou de réduction du système redox figure III.8. La surface hachurée représente la charge fournie lors du balayage cathodique.

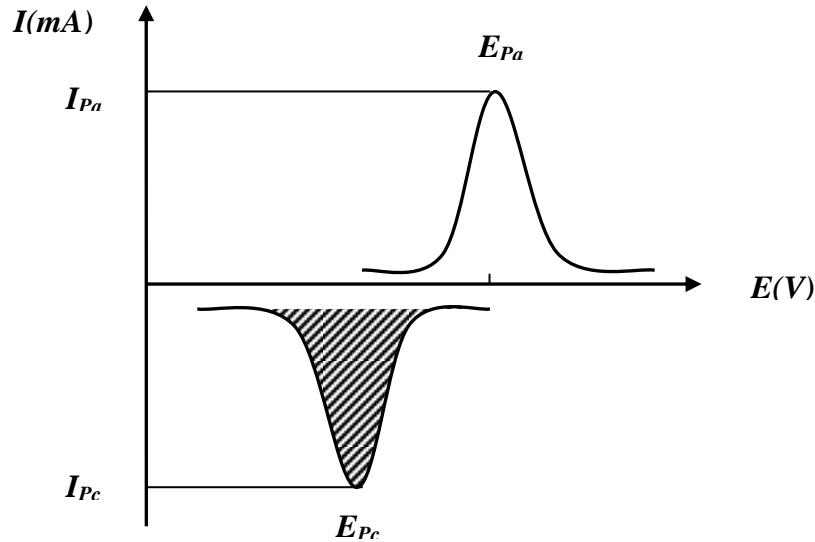


Figure III.8 : Courbe de voltammétrie cyclique pour une réaction rédox

La charge faradique Q (Coulombs) représente la charge fournie par le générateur de courant pendant le dépôt, elle est calculée par l'équation suivante :

$$Q_f = \int_{t_0}^{t_f} I(t) dt \quad (\text{III-1})$$

Q_f (C): Charge faradique calculé sous le pic

I (A) : le courant

t (s) : temps.

L'étude de variation du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_p = f(v_b^{1/2})$ et $E_p = f(\log v_b)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme de la réaction à l'électrode [109].

- Si $I_p = f(v_b^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

- Si $I_p = f(v_b^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\log v_b)$ est une droite de pente nulle: la réaction à l'électrode est rapide

III.7.1.2 Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et à enregistrer le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [110]. Dans le cas des systèmes rapides contrôlés par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (en l'absence de complications cinétiques) [111]:

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \tag{III-2}$$

i : Densité du courant appliquée.

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday : 96500c.

D : Coefficient de diffusion.

C : Concentration.

t : Temps.

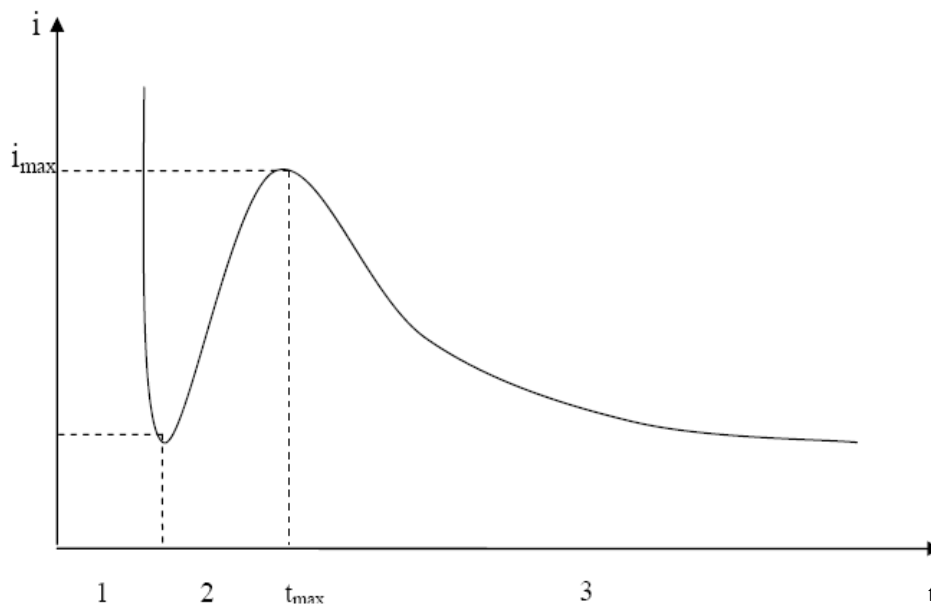


Figure III.9: Courbe courant- temps correspondant à la formation des germes tridimensionnels [4]

Le courant décroît d'une façon monotone avec le temps et *i*, est fonction linéaire avec *t*^{1/2}

Le coefficient de diffusion *D* est déduit de la mesure de la pente de la droite. Quand il y a un phénomène de germination et croissance des germes formés, l'évolution du courant en fonction du temps dépend du type de phénomène mis en jeu. Les courbes

courant-temps présentent la forme donnée sur la figure III.9, elle comprend trois zones distinctes:

Zone 1: Correspond à la décharge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.

Zone 2: Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3: Etat stationnaire correspond à l'étape de diffusion des ions dans la solution devient limitante.

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive, le courant est fonction linéaire de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

Afin de définir quel type de nucléation intervient dans la synthèse des dépôts de métaux nobles sur un substrat de graphite, ces modèles ont été comparés aux courbes chronoampérométriques tracées pour différents potentiels appliqués.

III.7.2 Caractérisation morphologique et structurale :

III.7.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par ligne successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit, poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Les électrons secondaires sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (celui-ci absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons), associé à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

La formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base dans les microscopes à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont :

Contraste d'inclinaison: l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction d'incidence avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi,

en général les bords d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillants que leurs centres.

Contraste d'ombrage: les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres.

Pour nos imageries nous avons utilisé le microscope électronique à balayage Jeol JSM 6360 LV (vide partiel), couplé à un système d'analyse EDS :EDAX les analyses du MEB sont effectuées au centre de recherche des technologies avancées CDTA Alger.

III.8 Méthodes analytiques

III.8.1 Analyse du peroxyde d'hydrogène

Pour mettre en évidence, qualitativement la formation du peroxyde d'hydrogène au sein du réacteur électrochimique, des méthodes titrimétriques, électrochimique et colorimétriques ont été utilisées.

III.8.2 Méthode iodométrique [112]

En milieu acide, H_2O_2 oxyde les ions iodure I^- en diiode I_2 . Le I_2 formé est dosé par du thiosulfate de sodium en présence de molybdate d'ammonium. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Le dosage de H_2O_2 est effectué en introduisant successivement dans un erlenmeyer :

- 10mL d'une solution de KI (0.1N)
- 1mL d'acide sulfurique
- 5 mL d'échantillon
- 3 gouttes de la solution de molybdate d'ammonium

Après un temps d'attente de 10 minutes environ, l'iode libéré a été titré par le thiosulfate de sodium en utilisant de l'amidon comme indicateur coloré. Ce dernier permet de visualiser facilement le virage qui passe du bleu à l'incolore.

La concentration de la solution de H_2O_2 est calculée par la relation :

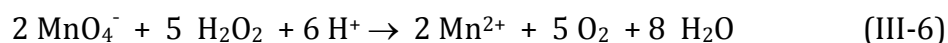
$$[H_2O_2] \text{ (en mol.L}^{-1}\text{)} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}}{2 \times V_{H_2O_2}} \quad (III-5)$$

Où : $V_{Na_2S_2O_3}$ représente le volume de thiosulfate de sodium de 0.01N.

La sensibilité de cette méthode est limitée aux concentrations supérieures à 1mM.

III.8.3 Méthode manganométrique

Il s'agit d'un dosage titrimétrique basé sur la réduction des ions MnO_4^- en Mn^{2+} en milieu acide, en présence de H_2O_2 la réaction s'écrit :



Le dosage de H_2O_2 s'effectue selon le protocole suivant :

- 10 mL d'échantillon (solution déjà acidifiée pH3)
- ajouté goutte à goutte environ 1mL de MnO_4^-
- on rajoute un excès de permanganate de potassium à 0.05M.

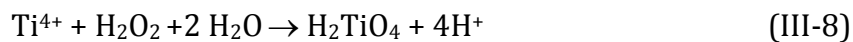
En présence de H_2O_2 en milieu acide les ions MnO_4^- sont réduits en ions Mn^{2+} . Ces derniers sont incolores, lorsque la couleur rose revient est persiste, les ions MnO_4^- sont en excès.

La concentration de H_2O_2 s'exprime par la relation suivante :

$$[H_2O_2] \text{ (en mol.L}^{-1}\text{)} = 5 \times \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4}}{2 \times V_{H_2O_2}} \quad \text{(III-7)}$$

III.8.4 Méthode colorimétrique au Titane [113]

Pour des concentrations variant entre 10^{-3} et $6 \cdot 10^{-5}$ M, le peroxyde d'hydrogène a été dosé par colorimétrie au titane. Cette méthode repose sur la formation d'un complexe qui résulte de la réaction entre H_2O_2 et un sel de titane ($TiCl_4$) en présence d'un acide (H_2SO_4). Il se forme un acide pertitanique :



La formation du complexe est immédiate. Sa couleur est jaune et, est stable durant quelques heures (au moins six heures). A température ambiante, le réactif réagit sélectivement avec H_2O_2 et la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ du complexe est de l'ordre de $720L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 410nm [114].

Le dosage est effectué en introduisant précisément dans des fioles jaugées de 25mL :

- 2mL d'une solution de $TiCl_4$ préparée dans H_2SO_4 2N (10mL de $TiCl_4$ dans 1L d'acide sulfurique 2N)
- 2mL d'une solution d'acide sulfurique concentré ($\cong 36N$)
- 20mL volume de la prise d'essai (mL)
- de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

L'absorbance est mesurée à 410nm après 10 à 15 minutes de réaction, en utilisant une cuve de 1cm de trajet optique. Les concentrations en H_2O_2 dans les échantillons sont calculées à l'aide des relations suivantes :

$$[H_2O_2] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} = \frac{\Delta abs \times V_T}{\epsilon \times L \times V_E} \quad \text{(III-9)}$$

$$[H_2O_2] \text{ (g.L}^{-1}\text{)} = 34 \times \frac{\Delta abs \times V_T}{\epsilon \times L \times V_E} \quad \text{(III-10)}$$

- Δ absorption : (Absorption de l'échantillon - Absorption du blanc de réactif) mesurées à 410 nm.
- V_E : volume de la prise d'essai (mL) 20 mL dans notre cas
- L : longueur du trajet optique (cm)
- ϵ : coefficient d'extinction molaire déterminé par étalonnage.

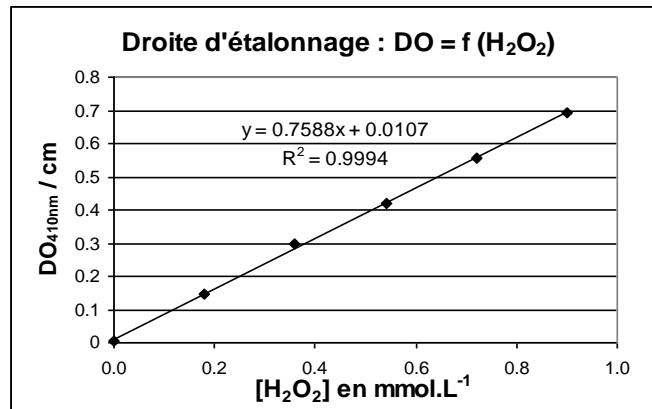


Figure III.10 : Exemple de droite d'étalonnage (Méthode colorimétrique au titane)

La figure III.10 présente un exemple de courbe d'étalonnage. Le coefficient d'extinction molaire du complexe calculé à partir de cet étalonnage est égal à : 760 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 410nm. La limite de détection de cette méthode est de 7.10⁻⁶ mol.L⁻¹ soit 0.25 mg.L⁻¹.

III.8.5 Méthode électrochimique

Cette technique à été inspirée de celle utilisée par Le Bozec. [115] qui a analysé du peroxyde d'hydrogène dans de l'eau de mer, elle consiste à polariser anodiquement une électrode de platine, de définir le courant limite de diffusion qui est proportionnel à la concentration du peroxyde d'hydrogène $I_L = K \times C_{H_2O_2}$.

Le dispositif qui à été utilisé est à 3 électrodes. Il est représenté par la figure III.1, l'électrode de travail et la contre électrode sont en platine de 2cm², l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS).

Une courbe d'étalonnage tracée à partir des courants limites obtenus pour des concentrations en H₂O₂ connues à permis par comparaison l'évaluation de la concentration de H₂O₂.

III.9 Analyses Chronocoulométriques

La technique chronocoulométrique, permet de distinguer la charge consommée par les réactions impliquant la surface de l'électrode de celle résultant des réactions électrochimiques d'espèces transportées à l'électrode par diffusion [4]: l'oxygène dans le cas de la production du peroxyde d'hydrogène.

L'électrode indicatrice est immergée dans une solution et portée au potentiel où se produit la réaction électrochimique de réduction de O₂.

La charge correspondant à la réduction de l'oxygène et à la production du peroxyde d'hydrogène est caractérisée par la loi de Faraday :

$$Q = n F C V \quad (III-11)$$

Où : Q charge en coulombs (C)

- n nombre d'électrons
- F constante de Faraday (96485 C mol⁻¹)
- C concentration de l'espèce en solution (mol L⁻¹)
- V volume de la solution (L)

Les mesures chronocoulométriques ont été réalisées à l'aide du potentiostat/ Galvanostat (TACUSSEL électronique) connecté à une table traçante type x-t (LEYBOLD- HERAEUS).

L'électrode de travail utilisée est en graphite ; l'électrode de référence est une ECS et la contre électrode est en platine. La charge totale est évaluée par l'intégration de la courbe I=f (t).

t₁ représente le temps du début de l'électrolyse et t₂ celui de la fin de l'électrolyse.

La charge consommée lors des électrolyses est représentée par la partie hachurée de la figure III.11, c'est l'intégrale de la fonction I(t).

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt \tag{III-12}$$

Si I est en ampères, et t en secondes, la charge est exprimée en coulombs.

La relation III-12 sera utilisée pour la détermination des charges consommées lors des différentes électrolyses.

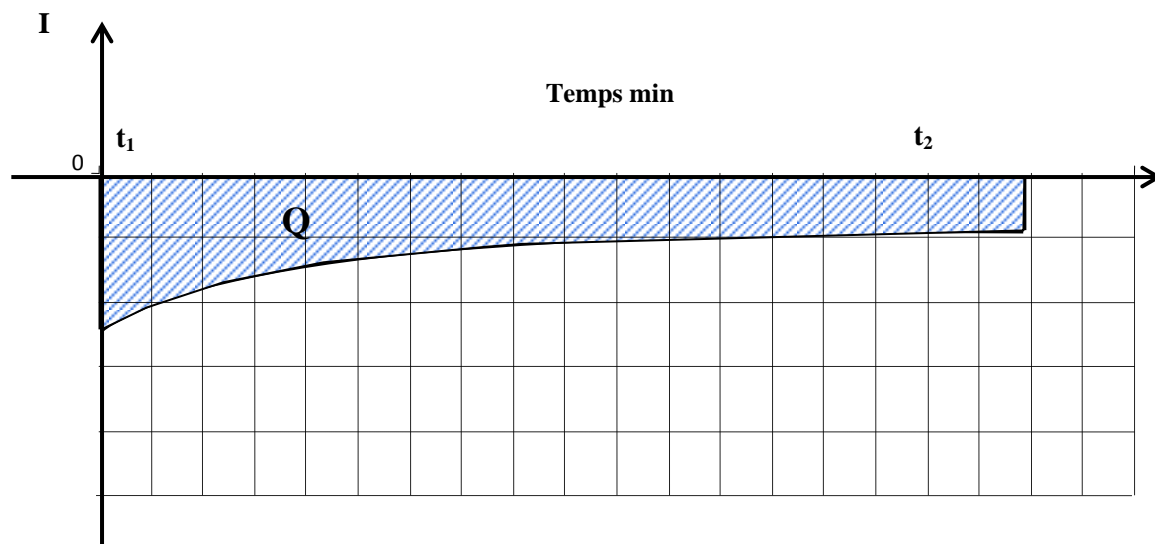


Figure III.11 : Courbe courant- temps

III.10 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

- **Méthode semi-micro à reflux Fermé [116].**

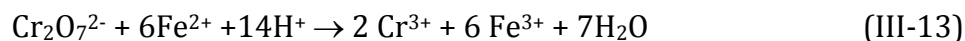
La valeur de DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés chlorés par exemple.

Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue (en excès) de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 et au reflux pendant 2heures.

L'excès de bichromate qui, en fin de réaction, n'a pas réagi est titré par une solution de Fe(II) (solution de sel de Mohr, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$). On obtient la DCO en faisant la différence entre la quantité initiale de bichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique. On opère en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et en présence d'un complexant d'ions (l'ion Hg^{2+}) empêchant l'oxydation des ions chlorures en Cl_2 gazeux par le bichromate.

La concentration de la solution de Fe (II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau distillée. Cette mesure constitue ce qu'on appelle un « blanc ». Les échantillons sont traités par le MnO_2 , dans l'étude de la réaction de Fenton pour faire échapper le peroxyde d'hydrogène résiduel qui pourrait interférer lors de la mesure de la DCO [116].

La réaction de dosage (oxydo-réduction) est la suivante :



La valeur de DCO est calculée à partir de l'expression :

$$DCO(mgO_2.L^{-1}) = 8000 \times \frac{(V_{(SDM)réf} - V_{(SDM)éch}) \times C_{SDM}}{V_0} \quad (III-14)$$

avec :

$V_{(SDM)réf}$: Volume de sulfate de Fer II et d'ammonium (SDM) versé pour l'essai à blanc

$V_{(SDM)éch}$: Volume de la solution SDM versé pour l'échantillon

C_{SDM} : Titre de la solution SDM

V_0 : Volume en mL de la prise d'essai.

III.11 Conclusion :

Ce chapitre a traité des méthodes expérimentales et des techniques d'analyses utilisées qui ont été utilisées au cours de l'élaboration et la confection de ce travail.

Les dispositifs de polarisation, de production du peroxyde d'hydrogène et de la dégradation de la matière organique ont été réalisés dans le laboratoire de corrosion « électrochimie », au département de chimie industrielle de l'université des sciences et de technologies d'Oran

Les analyses microscopiques des dépôts ont été réalisées dans le centre de recherche « CDTA » centre de développement des technologies avancées d'Alger Baba H'ssen.

CHAPITRE IV



Choix du matériau d'électrode pour l'application au procédé Électro-Fenton

IV.1 Introduction :

Dans le chapitre II, la bibliographie a montré que le matériau d'électrode utilisé comme cathode dans le procédé électro-Fenton avait un rôle primordial, car une des principales limitations du procédé « Électro-Fenton » repose sur la réaction de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, comme étape intermédiaire à la formation de l'eau. Par conséquent, l'expérimentation de la réaction de réduction de l'oxygène sur divers matériaux d'électrodes a été étudiée dans ce chapitre. Les électrodes expérimentées sont le Graphite, le Mercure, le Plomb, le Platine. Ces matériaux d'électrode appliqués dans le procédé d'électro-Fenton seront choisis selon leur forte surtension de dégagement d'hydrogène, leur disponibilité et de leur possible utilisation dans des applications industrielles.

IV.2 Réaction de réduction d'oxygène sur électrode massif : « Graphite, Mercure, Plomb, Platine »

La détermination des mécanismes de réduction de l'oxygène selon les électrodes utilisées et les domaines de potentiel de production du peroxyde d'hydrogène apparaît comme l'un des paramètres les plus importants dans l'application du procédé électro-Fenton.

Les données bibliographiques montrent des écarts importants variant de (-0,3 à -0,9 V/ECS) entre les valeurs proposées par différents auteurs. Celles-ci sont liées aux matériaux d'électrodes utilisés et aux conditions expérimentales [71,117, 118]. Plusieurs paramètres ont une incidence sur le potentiel de réduction de l'oxygène, en particulier :

- Le matériau d'électrode
- Le pH
- La nature de l'électrolyte

La température n'a pas été prise en considération. A l'instar des auteurs, ayant opéré à température ambiante [90, 92,97]. Ce paramètre n'a pas été pris en compte dans cette étude.

Les raisons du choix des potentiels utilisés lors des études précédentes n'ont pas fait l'objet d'études systématiques, il nous a semblé utile dans cette partie de l'étude de déterminer les potentiels les plus adaptés selon les conditions et les matériaux utilisés.

Cette étude est réalisée par le tracé des courbes courant -potentiel en utilisant le dispositif à 3 électrodes représenté par la figure III.1. Les matériaux retenus dans cette première étude, ont été choisis selon leur surtension de dégagement de l'hydrogène qui est une des réactions parasites à éviter dans les milieux aqueux et acides.

Les matériaux expérimentés sont : Graphite(**C**), Mercure(**Hg**), Plomb(**Pb**), Platine(**Pt**).

IV.3 Conditions expérimentales

IV.3.1 Électrolytes

En référence aux travaux publiés sur la mise en application des procédés Fenton pour la dégradation de la matière organique [55,59].

Les électrolytes retenus sont des solutions de :

Sulfate de sodium Na_2SO_4 comme électrolyte support

Acide sulfurique H_2SO_4 comme régulateur du pH. Les pH ont été ajustés à 3.

La température est de l'ordre de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Dans ces expériences nous avons utilisé une eau distillée acidifiée par addition de H_2SO_4 , (pH 3). Sans électrolyte support, d'autres expériences ont nécessité l'addition soit du Na_2SO_4 soit des ions du fer, dans le but de déterminer leurs effets sur les réponses électrochimiques.

IV.3.2 Conditions d'aération

L'oxygène dissous est introduit, par insufflation d'air, dans la cellule expérimentale pendant une durée d'une heure avant le début de la polarisation des électrodes.

L'insufflation de l'air est maintenue durant la polarisation.

IV.3.3 Conditions hydrodynamiques

L'agitation de la solution est assurée par l'effet combiné d'une agitation magnétique et de l'insufflation de l'air comprimé.

IV.3.4 Préparation des électrodes

Avant la polarisation, les électrodes subissent une attaque nitrique pendant 30 secondes, un rinçage à l'eau distillée et un dégraissage à l'acétone [119].

IV.3.5 Domaine de potentiel exploré

Le domaine de potentiel exploré est compris entre 0 et -1400 mV/ECS.

Le sens des balayages des potentiels a été effectué de 0 vers -1400 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 4 mV.s⁻¹ pour toutes les expériences.

IV.3.6 Matériau de l'électrode de travail

4 matériaux d'électrodes ont été expérimentés : Pt, Hg, C, et Pb.

Le choix de ces matériaux a été fait en relation avec leur forte surtension de dégagement de l'hydrogène (/ENH) : platine 2x10⁻⁶ V, mercure 0.533 V, graphite 0.335 V, plomb 0.402 V [54]. Le dégagement de l'hydrogène représente la réaction cathodique indésirable qui risque de perturber fortement le déroulement du processus électro-Fenton. Il peut être à l'origine d'une consommation de courant non rentable et de l'alcalinisation du catholyte.

IV.3.7 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est représenté par la figure III.1.

Le tableau IV.1 résume les conditions retenues, dans cette partie de l'étude.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales

Conditions hydrodynamiques Electrolytes	Calme	Agitation	Aération	Agitation & aération
Eau distillée+H ₂ SO ₄ pH=3	✓	✓	✓	✓
Eau distillée+H ₂ SO ₄ pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)	✓	✓	✓	✓
Eau distillée+H ₂ SO ₄ pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)+Fe II (1mM)	✓	✓	✓	✓
Eau distillée+H ₂ SO ₄ pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)+Fe III (2mM)	✓	✓	✓	✓

✓ : Expérience effectuée.

IV.4 Réduction de l'oxygène sur électrode de graphite

- la cathode utilisée est du graphite massif de forme parallélépipédique de 3.5 cm² de surface.
- L'électrode de référence est au calomel saturée ECS ($E^{\circ}=0.242/\text{ENH}$)
- Le pH est ajusté à 3 par addition de H₂SO₄.
- Le volume de la solution est de 60ml.
- Toutes les expériences sont effectuées à température ambiante ($20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$).

IV.4.1 Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures IV.1 à IV.5 :

Les figures IV.1.a à IV.1.d représentent des courbes de réduction obtenues dans une eau distillée acidifiée à pH 3 sans électrolyte support, dans différentes conditions hydrodynamique.

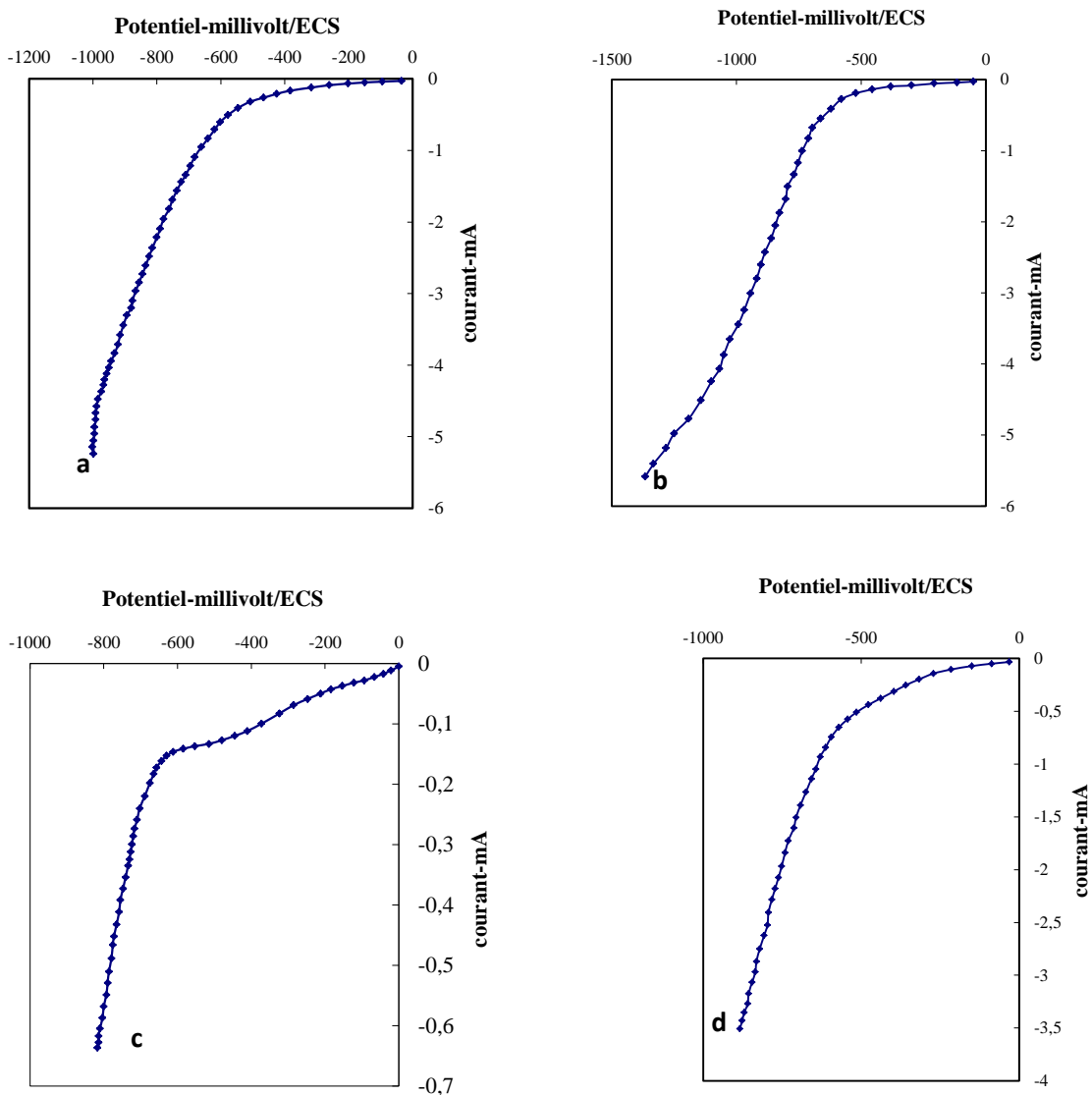


Figure IV.1 : Courbes de polarisation cathodique sur électrode de graphite de 3.5cm² de surface. En présence d'eau distillée, pH 3. **a** : solution calme, **b** : solution agitée, **c** : solution aérée, **d** : solution agitée + aérée.

La courbe **a** représente le résultat obtenu, sur une eau distillée à pH 3 sans addition d'électrolyte support. Les courants enregistrés augmentent rapidement pour des potentiels E_c inférieurs à -40mV/ECS . L'allure de la courbe montre que, dans ce domaine, la réduction de l'oxygène est contrôlée par le transfert d'électrons. Dans le domaine de potentiel compris entre $E_c = -40\text{ mV/ECS}$ et $E_c = -620\text{ mV/ECS}$ environ, le courant obtenu correspond à un contrôle diffusionnel. La courbe se présente sous la forme de 2 vagues :

La première vague couvrant le domaine de potentiel $E = -40$ à $E = -400\text{mV/ECS}$ est attribuée à la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène selon le processus à 2 électrons.

La deuxième vague couvrant le domaine $E = -400\text{ mV/ECS}$ à -620 mV/ECS correspond à la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau selon le 2^{ème} processus à 2 électrons.

Pour des potentiels inférieurs à -620mV le courant augmente très rapidement, il correspond au dégagement de l'hydrogène.

IV.4.2 Effet des conditions expérimentales

- Effet de l'agitation

L'influence de l'agitation apparaît sur la courbe **b**. On constate qu'en l'absence de l'électrolyte support (Na_2SO_4) et de l'aération, l'agitation magnétique de la solution a pour effet d'augmenter les courants limites de diffusion. Ceci s'explique par la diminution de la couche de diffusion imposée par le régime hydrodynamique [4].

- Effet de l'aération continue

L'aération continue de la cellule expérimentale augmente très sensiblement les courants limites, tandis que le barbotage de l'air a pour effet d'alimenter continuellement la cellule en oxygène et d'augmenter l'effet hydrodynamique.

Les effets simultanés de l'agitation et de l'aération sont regroupés dans la figure IV.2.

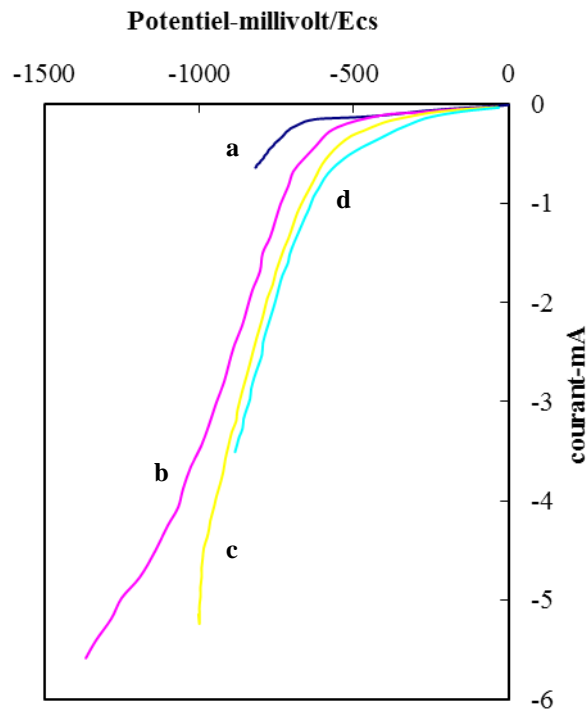


Figure IV.2 : Influence de l'agitation et de l'aération sur les courbes de polarisation :
 En présence d'eau distillée, pH 3, électrode de graphite 3.5 cm².
a : solution calme, **b :** agitation, **c :** aération, **d :** aération+agitation

- Effet de l'électrolyte support

L'effet de l'électrolyte support sur les réponses électrochimiques est représenté par les figures IV.3.a à IV.3.d.

L'addition de Na₂SO₄ à une concentration de 0.5M a un effet très remarquable sur les courbes de polarisation. Les courants limites de diffusion sont multipliés par un facteur de l'ordre de 2.

L'addition de l'électrolyte support diminue la résistance ohmique de l'électrolyte, l'effet de sa concentration sur la production du peroxyde d'hydrogène sera développé au chapitre VI Le potentiel de réduction des ions sodium étant de $E = -2,71$ V/ENH[54], il se situe au delà du potentiel de réduction des protons, il n'a pas d'incidence électrochimique sur les courants de réduction de l'oxygène.

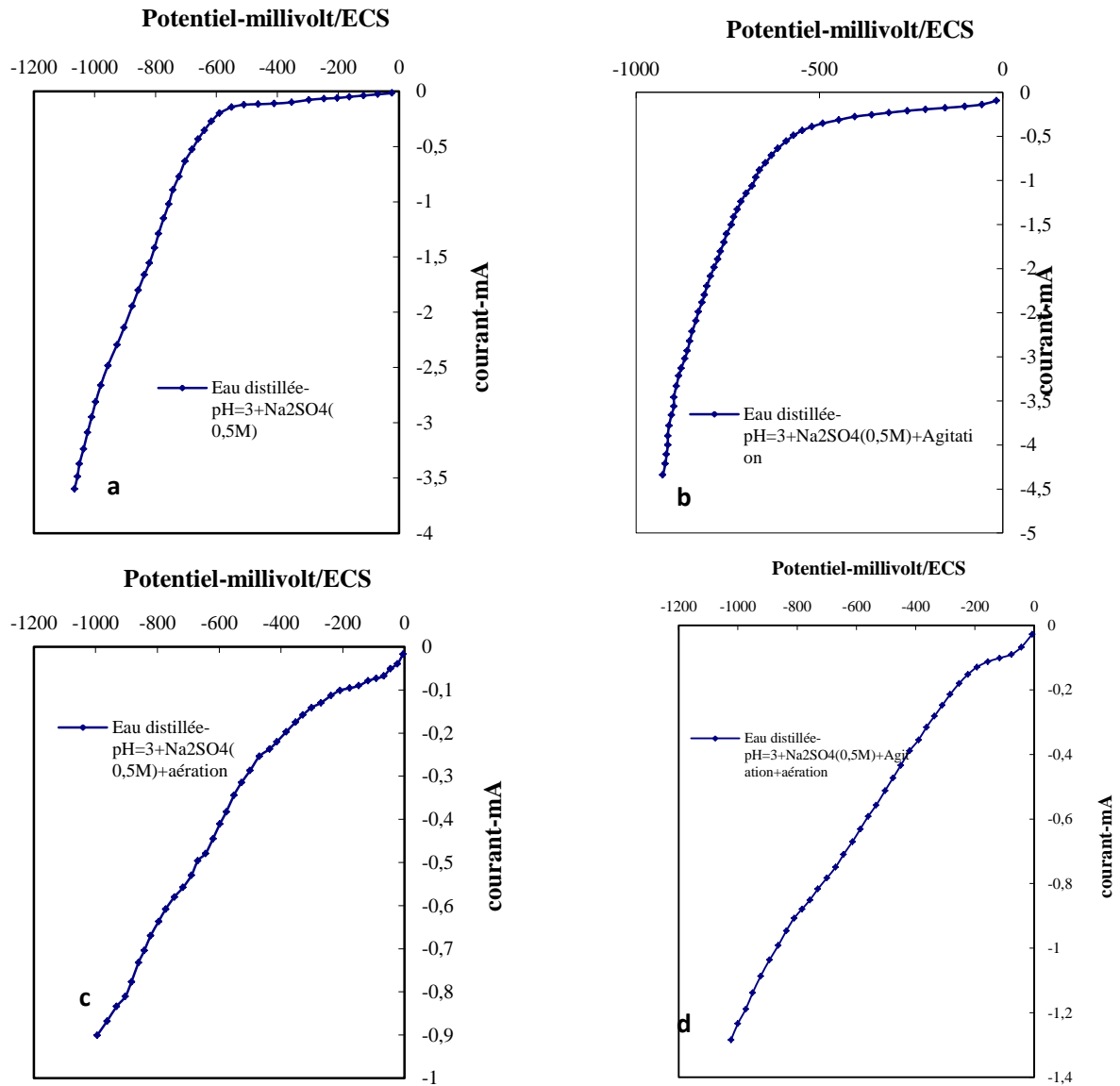


Figure IV.3 : Courbes de polarisation cathodique sur électrode de graphite de 3.5cm² de Surface en présence d'électrolyte support.
a : solution calme, **b :** solution agitée, **c :** solution aérée, **d :** solution agitée + aérée.

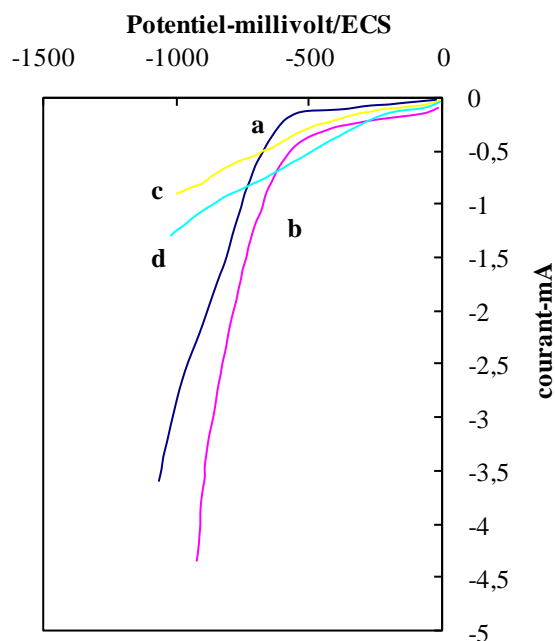


Figure IV.4 : Influence de l'agitation et l'aération sur les courbes de polarisation : électrode de graphite 3.5 cm² en présence d'eau distillée, pH 3 et électrolyte support Na₂SO₄ (0.5M), **a** : solution calme, **b** : agitation, **c** : aération, **d** : aération+agitation

Le tableau IV.2 résume les résultats obtenus pour les différentes conditions expérimentales.

Tableau IV.2 : Électrode de graphite

Electrolytes	conditions	Domaine de potentiel vague1 mV/ECS	Domaine de potentiel vague2 mV/ECS	Densité de courant mA/cm ² vague1	Densité de courant mA/cm ² Vague 2
Eau distillée pH=3	Calme	[-40, -400]	[-400, -620]	[-0.0045, - 0.03]	[-0.03, - 0.04]
Eau distillée pH=3	Agitation	[0, - 265]	[-265, - 580]	[0, - 0.016]	[-0.016, - 0.085]
Eau distillée pH=3	Barbotage	[0, - 552]	[-552, -600]	[0, -0.085]	[-0.085, -0.14]
Eau distillée pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)	Calme	[-50, -410]	[-410, -550]	[-0.017, -0.06]	[-0.06, -0.085]
Eau distillée pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)	Agitation	[0, -360]	[-360, -580]	[0, -0.070]	[-0.071, -0.14]
Eau distillée pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)	Barbotage	[0, -315]	[-315, -480]	[0, -0.045]	[-0.045, -0.082]

- Effet de l'addition des ions ferriques (Fe III) et ferreux (Fe II) :

L'addition des ions ferriques et ferreux a pour effet d'augmenter la valeur des courants limites. Ceci s'explique par une augmentation de la conductivité associée aux ions ferriques et à leur réduction en Fe^{2+} où on observe le déplacement des domaines de potentiels vers des valeurs plus négatives et une augmentation des courants limites dans un rapport de 5, pour les mêmes conditions expérimentales (agitation & barbotage). Le courant mesuré, dans ce cas, est la somme des courants de réduction de l'oxygène et des ions ferriques. L'absence d'un pic de réduction, dans ce domaine de potentiel, permet de conclure que cette réaction est elle-même contrôlée par la diffusion des ions ferriques [57].

Ce résultat qui sera développé dans les chapitres qui suivent dénote de la possibilité de la régénération du catalyseur (Fe^{2+}) par la réduction cathodique des ions Fe^{3+} lors de l'application du procédé électro-Fenton.

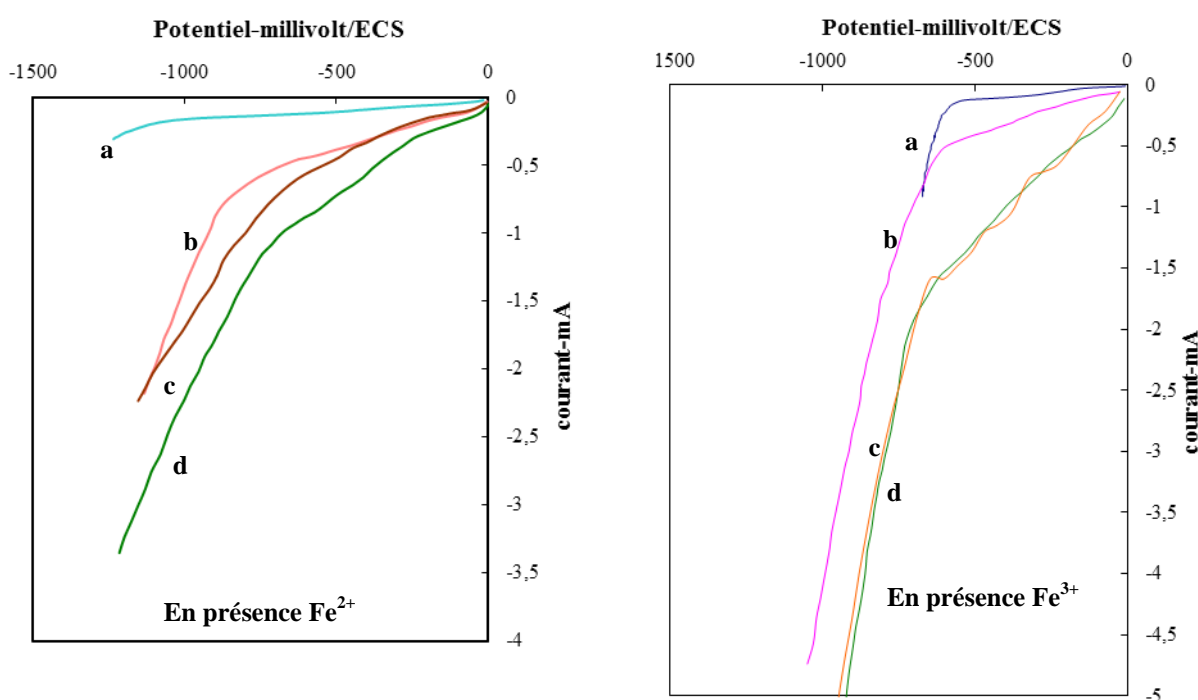


Figure IV.5 : Influence des ions ferreux et ferriques sur les courbes de polarisation : électrode de graphite 3.5 cm^2 .
En présence d'eau distillée, pH 3 et électrolyte support Na_2SO_4 (0.5M),
a : solution calme, **b :** agitation, **c :** aération, **d :** aération+agitation

Les densités de courants obtenues ont des valeurs de l'ordre de 0.45 A.m^{-2} pour la vague 1 et des valeurs de l'ordre de 0.85 A.m^{-2} pour la vague 2.

La comparaison de ces valeurs, montre qu'un nombre équivalent d'électrons est associé à ces vagues et permet de conclure que, dans ce cas, la réduction de l'oxygène se déroule bien en 2 étapes à deux électrons [120].

L'addition des ions fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) a généré une augmentation significative des courants limites. Ceci a été expliqué par une augmentation de la conductivité et une réduction des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} contrôlée elle-même par une cinétique de diffusion [57].

La réduction de l'oxygène en H_2O_2 sur le graphite se déroule à des potentiels supérieurs à -550mV/ECS et est activée par le barbotage et l'agitation (Hydrodynamique et apport constant d'oxygène), ainsi que par la présence des ions ferriques.

IV.5 Réduction de l'oxygène sur électrode de Mercure

Les conditions expérimentales précédentes ont été respectées, seul le matériau d'électrode a été changé. La cathode est une nappe de mercure dont la surface de contact avec l'électrolyte est de 7 cm^2 , la contre électrode est une plaque de platine de 2 cm^2 et l'électrode de référence est au calomel saturée (ECS).

- Le pH de toutes les expériences est ajusté à 3 par addition de H_2SO_4 .
- Les résultats obtenus, selon les différentes conditions expérimentales (électrolyte, aération et conditions hydrodynamiques) sont représentés par la figure IV.6

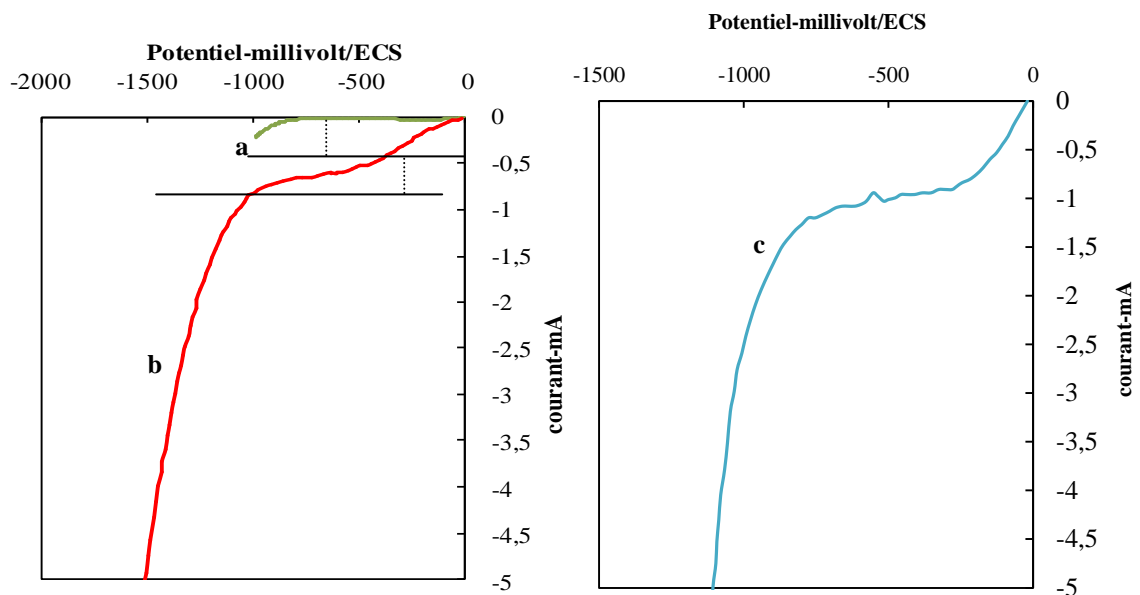


Figure IV.6 : Courbes de polarisation cathodique sur nappe de mercure de 7 cm^2 de surface.

a : pH 3, **b :** pH 3 et aération, **c :** pH 3 et addition de Na_2SO_4 (0.5M) et aération

La figure IV.6 représente la réponse électrochimique dans l'eau distillée à pH 3 avec et sans insufflation d'air et ajout de l'électrolyte support Na_2SO_4 . On remarque que la courbe **a** relative à un électrolyte calme, sans addition d'électrolyte support, présente des courants très faibles et les domaines de potentiels sont difficilement appréciables. Seul le dégagement de l'hydrogène apparaît à des potentiels de -850mV/ECS . Cette courbe ne sera pas exploitée dans la suite de l'étude.

La polarisation sous courant d'air (courbe **b**) révèle le palier de la réduction de l'oxygène qui se présente sous forme de 2 vagues :

La 1^{ère} vague occupe le domaine de potentiel compris entre : -200 à -500 mV/ECS environ elle est attribuée à la formation du peroxyde d'hydrogène par réduction d'oxygène. La deuxième vague occupe le domaine de potentiel compris entre : -500mV/ECS à -1030mV/ECS, elle correspond à la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau selon les réactions déjà citées.

L'allure de la première vague où le palier de diffusion n'est pas très remarquable, laisse supposer qu'à ce stade de la polarisation le régime cinétique n'est pas totalement contrôlé par la diffusion. Le deuxième palier est, par contre, très perceptible. Dans ce cas la réduction est bien limitée par le transfert de masse.

L'analyse des densités de courants de diffusion fait apparaître des valeurs de l'ordre de $-0.063\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le processus de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène et $-0.12\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ environ pour le deuxième processus. La comparaison de ces densités de courants montre que, dans ce cas, chaque vague correspond bien à une réaction à 2 électrons.

L'addition de Na_2SO_4 (0.5M) figure IV.6c montre une augmentation des courants limites de diffusion et le maintien des domaines de potentiels de réduction à leurs valeurs précédentes.

L'addition de Fer II et Fer III (figure IV.7) montre une nette augmentation du courant sans grande modification des domaines de potentiel.

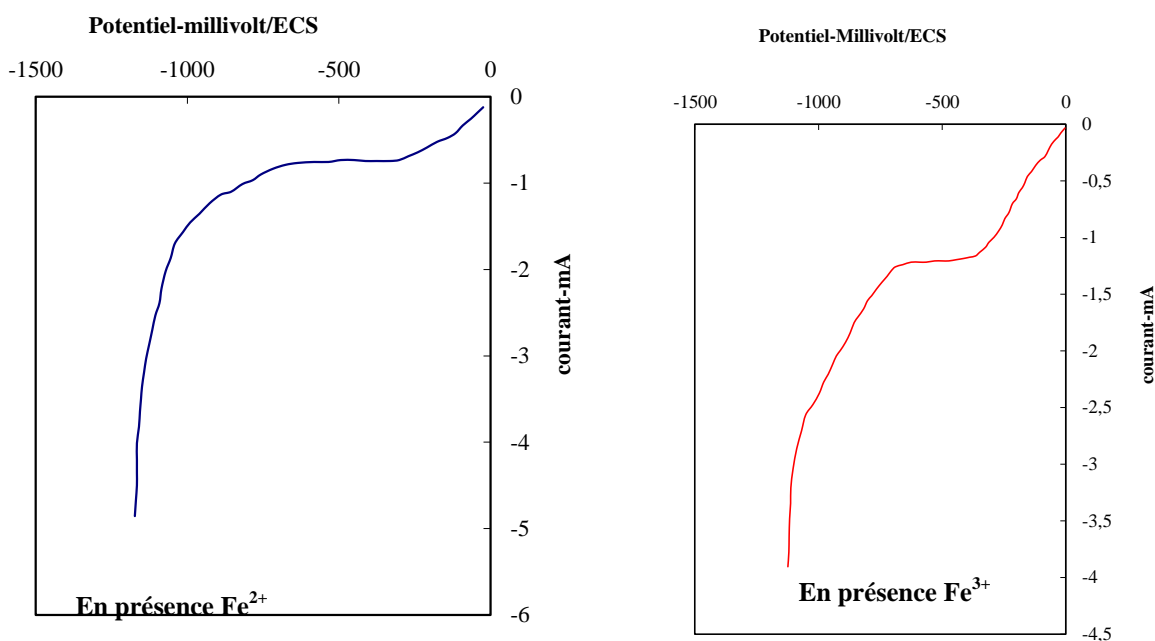


Figure IV.7 : Influence de l'addition des ions ferreux et ferriques sur les courbes de polarisation : électrode de mercure 7 cm^2 dans une solution Eau distillée, pH 3, Na_2SO_4 (0.5M), agitation et aération

Le tableau IV.3 indique les potentiels et les courants limites de réduction de l'oxygène sur électrode de mercure

Tableau IV.3 : Électrode de mercure

Électrolytes	conditions	Domaine de potentiel vague1 mV/ECS	Domaine de potentiel vague2 mV/ECS	Densité de courant mA/cm ² vague1	Densité de courant mA/cm ² Vague 2
Eau distillée pH=3	Aération	[0, -480]	[-380, -1030]	[0, -0.063]	[-0.063, -0.12]
Eau distillée pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)	Aération	[0, -350]	[-350, -820]	[0, -0.12]	[-0.12, -0.18]
Eau distillée pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)+Fer II	Aération	[0, -320]	[-320, -855]	[0, -0.18]	[-0.18, -0.25]
Eau distillée pH=3 +Na ₂ SO ₄ (0.5M)+Fer III	Aération	[0, -365]	[-365, -773]	[0, -0.28]	[-0.28, -0.33]

Les résultats obtenus résumés dans le tableau IV.3, montrent que les deux vagues de réduction occupent les domaines de potentiel suivants : 0 à -400mV/ECS et -400 à -850mV/ECS respectivement pour la vague de réduction d'oxygène en peroxyde d'hydrogène et celle du peroxyde d'hydrogène en eau.

Les courants limites de diffusion correspondant à la formation de H₂O₂ sont de l'ordre de 1.8mA.cm⁻², ils sont supérieurs à ceux obtenus dans le cas du graphite.

L'addition de Fe III et Fe II a modifié les valeurs des courants du palier de diffusion. L'addition du Fer III et Fer II a eu pour effet l'augmentation des courants. Ces résultats montrent que l'électrode de mercure, présente de meilleures performances pour la réduction d'O₂ en H₂O₂.

IV.6 Réduction de l'oxygène sur l'électrode de Platine

Les conditions de travail des expériences 1 et 2 ont été maintenues, seule l'électrode de travail a été changée. Nous avons utilisé une cathode en platine de 2cm² de surface.

Les résultats obtenus sont représentés par les figures IV.8.

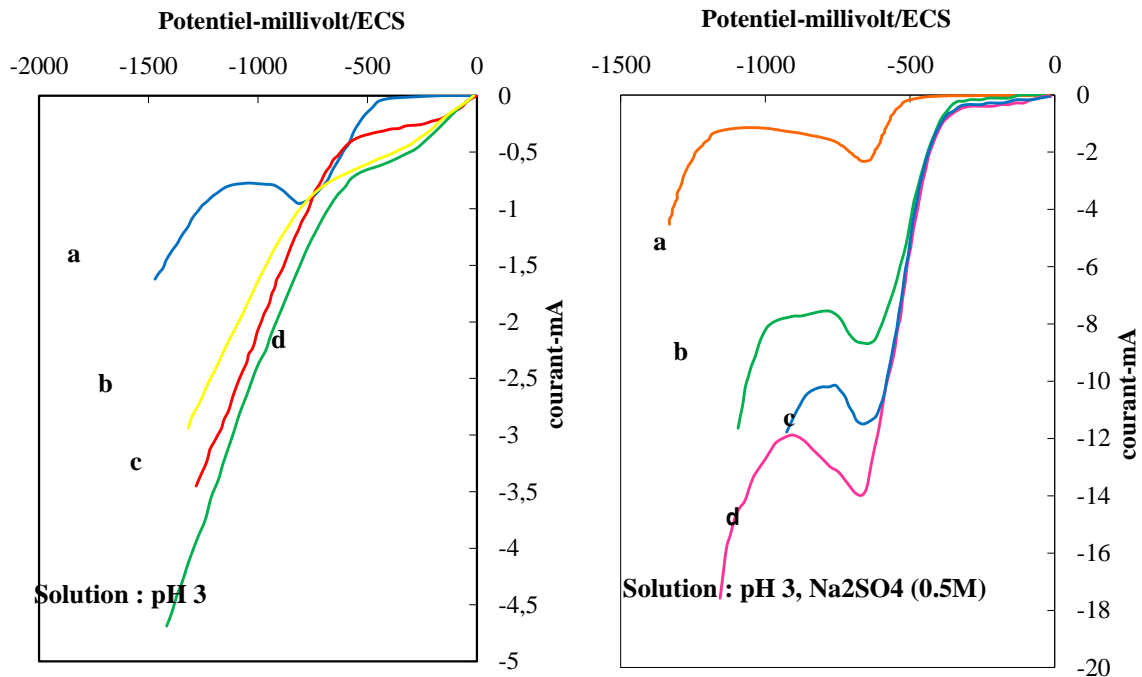


Figure IV.8 : Courbes de polarisation cathodique sur électrode de platine de 2cm^2 de surface, **a** : solution calme, **b** : agitation, **c** : aération, **d** : aération+agitation

Les courbes de la figure IV.8 présentent un pic de réduction au potentiel $E = -800$ mV/ECS environ. Ce pic apparaît dans des domaines de potentiel supérieurs au potentiel thermodynamique de dégagement de l'hydrogène, il est dû à la réduction de l'hydrogène adsorbé qui se déroule à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique de dégagement de l'hydrogène (Underpotential) [121]. Cette singularité de la courbe ne sera pas prise en considération, car elle se déroule à des potentiels très inférieurs au potentiel de réduction de l'oxygène.

IV.7 Réduction de l'oxygène sur l'électrode de plomb

Les conditions expérimentales précédentes ont été maintenues.

L'électrode de travail utilisée est une plaque de plomb de 4cm^2 de surface.

L'électrode a été nettoyée mécaniquement puis attaquée par une solution d'acide nitrique concentrée pendant 30 secondes, lavée à l'eau distillée et dégraissée par de l'acétone puis finalement rincée à l'eau distillée.

Il a été remarqué la formation spontanée d'un film noir dès l'introduction de l'électrode dans la cellule expérimentale.

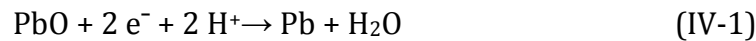
Ce dépôt est attribué à l'oxydation spontanée du plomb en milieu acide sulfurique.

La figure IV.9 relative à la polarisation sur cathode en plomb dans une solution acide sulfurique à pH 3 sans présence d'électrolyte support, montre une branche cathodique sans aucune limitation de courant. La réaction de réduction de l'oxygène est contrôlée par un régime mixte diffusion – transfert.

L'aération continue et l'agitation (figure IV.9.a) de la solution augmentent sensiblement les pentes des courbes obtenues. Les vitesses de réduction sont dans ce cas augmentées, ce qui permet de conclure que le transfert de masse participe à la cinétique globale.

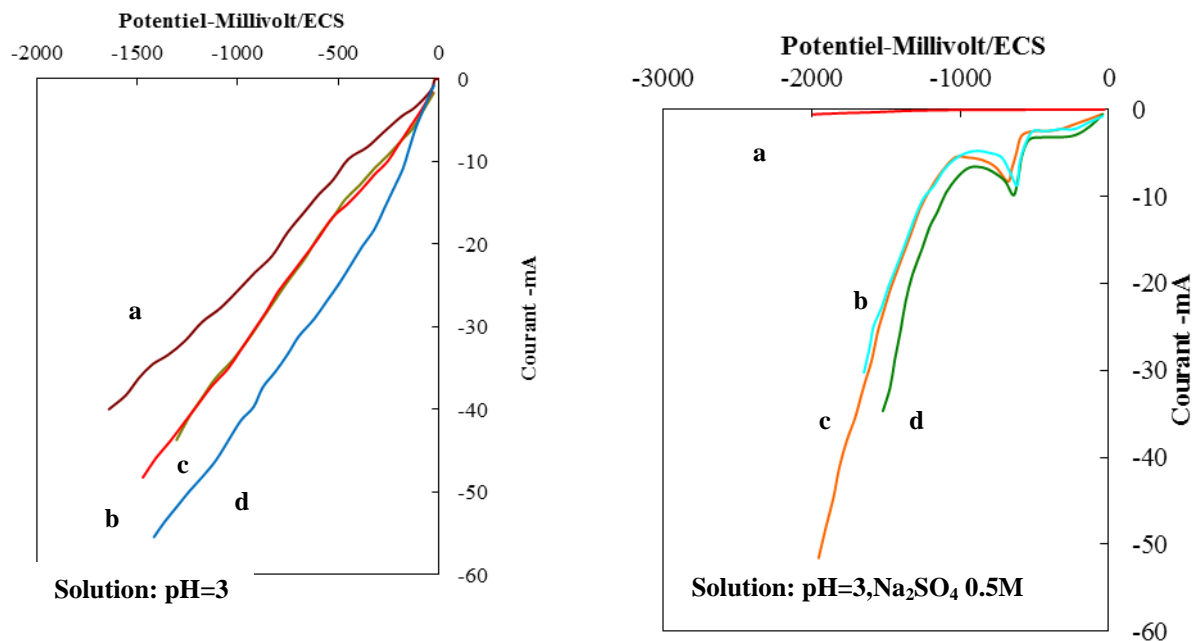
L'addition de l'électrolyte support a un effet remarquable sur l'allure des courbes. On observe l'apparition de paliers de diffusion dans des domaines de potentiels compris entre -200 et -550 mV/ECS.

Dans le cas du plomb, on remarque l'apparition d'un pic de réduction très reproductible au potentiel $E = -720$ mV/ECS. Ce pic est la conséquence du dépôt observé lors de l'introduction de l'électrode dans la cellule, il est attribué à la réduction de l'oxyde de plomb selon la réaction [122].



Aux valeurs de potentiel imposées inférieures à -1V/ECS environ, le courant augmente très rapidement. Cette augmentation est due au dégagement de l'hydrogène.

L'effet de l'addition des ions du fer ne change pas l'allure des courbes ; mais augmente les courants des paliers de diffusion. Ce résultat comparable à ceux obtenus pour les autres matériaux d'électrode, a été expliqué par la diminution de la résistance ohmique de la solution et par le courant de réduction des ions ferriques en ions ferreux qui, eux-mêmes, obéissent à un régime cinétique limité par la diffusion.



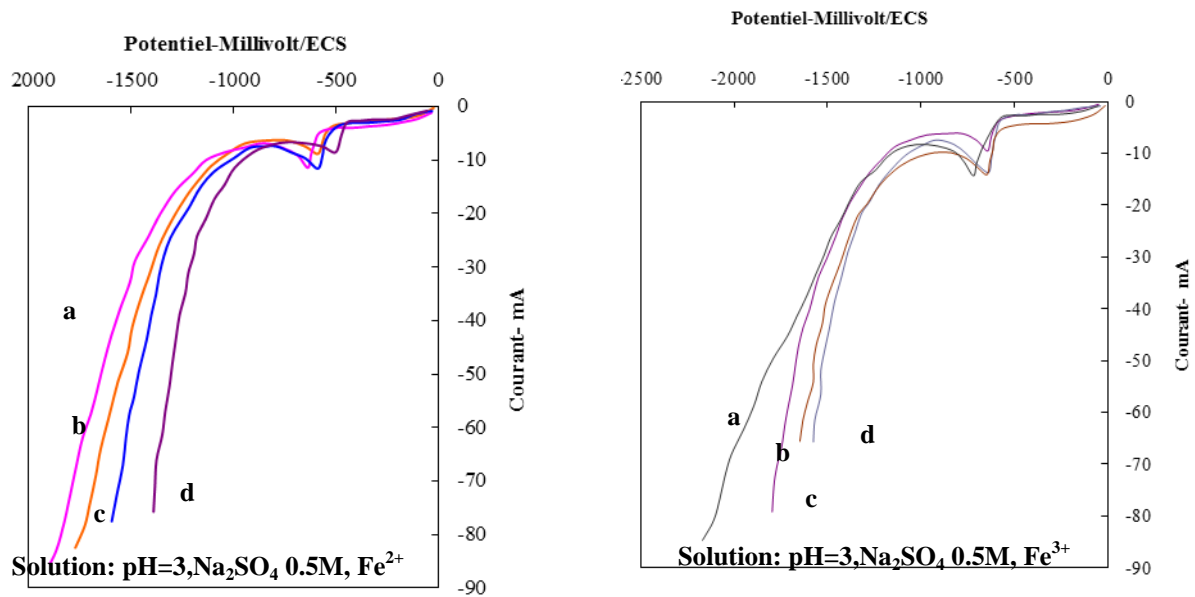


Figure IV.9 : Courbes de polarisation cathodique de l'électrode de plomb 4 cm² de surface, **a**: solution calme, **b**: agitation, **c**: aération, **d**: aération+agitation

IV.8 Conclusion :

Les courbes I-E réalisées selon des conditions expérimentales identiques à celles qui ont lieu dans le procédé électro-Fenton permettent de tirer les conclusions suivantes :

La réaction de réduction de l'oxygène dissous dépend, comme attendu, des matériaux d'électrode. La surtension de la réduction des protons de ces matériaux attribue des qualités d'utilisation, plus ou moins, intéressantes dans le procédé électro-Fenton car elles permettent des fenêtres de potentiel exploitables.

Le potentiel de dégagement de l'hydrogène varie selon le matériau utilisé de - 500mV /ECS pour le platine ; -850 mV/ECS pour le graphite ; pour le mercure -820mV/ECS et le plomb à -1180mV/ECS. Ces valeurs montrent la limite à respecter pour des électrolyses à potentiel contrôlé en cas d'utilisation d'un de ces matériaux.

La réduction de l'oxygène se déroule en 2 étapes consécutives à potentiels thermodynamiques différents. Ceci apparaît de manière plus ou moins prononcée sur les courbes, qui présentent deux transitions : la première transition correspond à la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène qui renseigne sur le domaine de potentiel recherché. La 2^{ème} transition sur la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau. Dans le cas des courbes ne présentant pas de transition ou de paliers, la réduction de l'oxygène se déroule toujours en 2 étapes dont l'une est extrêmement rapide et ne peut pas être décelée.

La formation du peroxyde d'hydrogène correspond à la première zone de la courbe.

Les courants de réduction comparés dans des conditions optimisées (électrolyte support, agitation et aération continue) montrent des différences appréciables entre les différents métaux. Nous avons représenté sur la figure IV.10 les courbes de

polarisation des 4 métaux pris dans des conditions similaires (pH 3, Na_2SO_4 , Fe^{3+} , agitation & aération). Les densités de courant de réduction de l'oxygène obtenues sont respectivement : $i = -0.055 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le platine, $i = -0.67 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le plomb, $i = -0.39 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le graphite et $i = -0.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le Mercure.

Le plomb et le mercure, comme précédemment signalé, bien que disposant de qualités électrochimiques très appréciables, ne seront pas retenus pour la suite de l'étude car ils présentent un risque pour l'environnement.

Le graphite est donc le matériau qui a été retenu.

La figure IV.10 montre que trois métaux présentent de bons résultats concernant la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (plomb, Mercure, Graphite).

L'expérimentation de l'électrode de Graphite a montré des qualités électrochimiques très appréciables (une forte surtension d'hydrogène et une réduction d'oxygène à deux étapes) ainsi qu'un caractère écologique fort intéressant car il ne présente aucun risque pour l'environnement.

La deuxième partie de ce chapitre concerne une étude sur le perfectionnement des électrodes par électrodéposition de métaux nobles Au, Pt, Pd sous forme de particules de faible dimensions sur le graphite pour améliorer les performances de production du peroxyde d'hydrogène. Ces performances seront expérimentées par une étude voltamétrique de la réduction de l'oxygène en milieux aérés.

Le caractère amorphe et non métallique fait du graphite un substrat inerte chimiquement et un support approprié pour le dépôt de divers métaux puisqu'il n'influe pas sur la structure des dépôts électro-cristallisés [123].

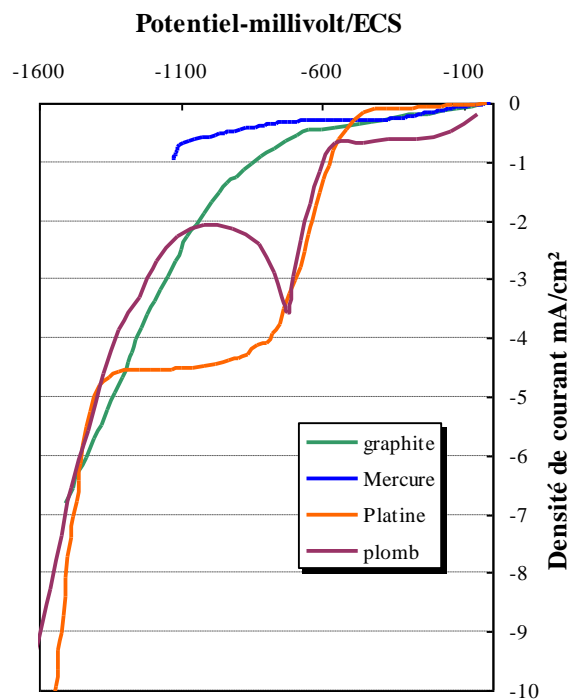


Figure IV.10 : Courbes de polarisation cathodique de différents métaux
pH 3, Na_2SO_4 (0.5M), Fe^{3+} , agitation + aération

CHAPITRE V



Élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes pour le procédé Electro-Fenton

V.1 Introduction

Ce chapitre concerne l'élaboration de matériaux d'électrode, répondant aux objectifs assignés à cette étude : le matériau doit être adapté à la réduction de l'oxygène selon un mécanisme à 2 étapes consécutives à 2 électrons chacune. La formation de H_2O_2 stable étant un impératif à l'application du procédé Electro-Fenton.

Ces matériaux seront élaborés sur un substrat en graphite sur lequel seront déposés des métaux nobles Pt, Au, Pd, selon des structures qui leur confèrent des propriétés telles que la production de H_2O_2 en tant qu'intermédiaire dans la réduction de l' O_2 serait prépondérante.

Des techniques de voltamétriques sont utilisées pour les dépôts de particules de métaux nobles sur le substrat en graphite à différents potentiels. Une étude de la morphologie des dépôts par microscopie électronique à balayage sera réalisée pour l'observation de ces dépôts. Des tests sur la réaction de réduction d'oxygène seront effectués afin d'identifier le mode de réduction de l'oxygène dissous sur les électrodes modifiées [1 étape ou 2 étapes].

V.2. Conditions expérimentales :

V.2.1 Electrolytes :

- Une solution colloïdale d'or HAuCl_4 concentration de 5mmole de Au de pureté analytique, la solution a été diluée dans de l'acide sulfurique 0.5M(H_2SO_4).
- Une solution de PdCl_2 0.01N dans 0.01N d'HCl.
- L'électrodéposition du platine est effectuée à partir d'une solution aqueuse contenant 2mM de H_2PtCl_6 et 0.01N d'HCl

La température expérimentale est ambiante pour toutes les expériences.

V.2.2 Électrodéposition de métaux nobles par voltamétrie :

Pour la détermination des potentiels de dépôt, la voltamétrie cyclique a été utilisée. Le domaine de potentiel exploré varie de +1000 à -1000mV/ECS.

V.2.3 Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la figure III.2. Il comprend : Un potentiostat de marque Amel433 piloté par ordinateur.

Une cellule électrochimique constituée d'une cuve en verre d'un volume utile de 60 ml surmontée par un couvercle en verre percée de cinq orifices.

Le dispositif comprend 3 électrodes :

- Électrode de travail : constituée du substrat en graphite de 3mm de diamètre
- Électrode auxiliaire (contre électrode) : plaque de platine de 1cm^2
- Électrode de référence : Calomel saturé en KCl (ECS)

V.3 Électrodéposition de l'or sur substrat de graphite :

L'étude de dépôt électrochimique de particule d'or sur différentes variétés de carbone a été largement étudiée [124,125]. Cette partie traite le dépôt de particules d'or sur l'électrode de graphite. Les électrodes de graphite sont du graphite industriel, elles ont subi un prétraitement selon le protocole décrit dans le chapitre III.3c.

V.3.1 Détermination du potentiel de dépôt :

Afin de délimiter le domaine de potentiel pour l'élaboration des dépôts d'or, une étude voltamétrique a été préalablement réalisée.

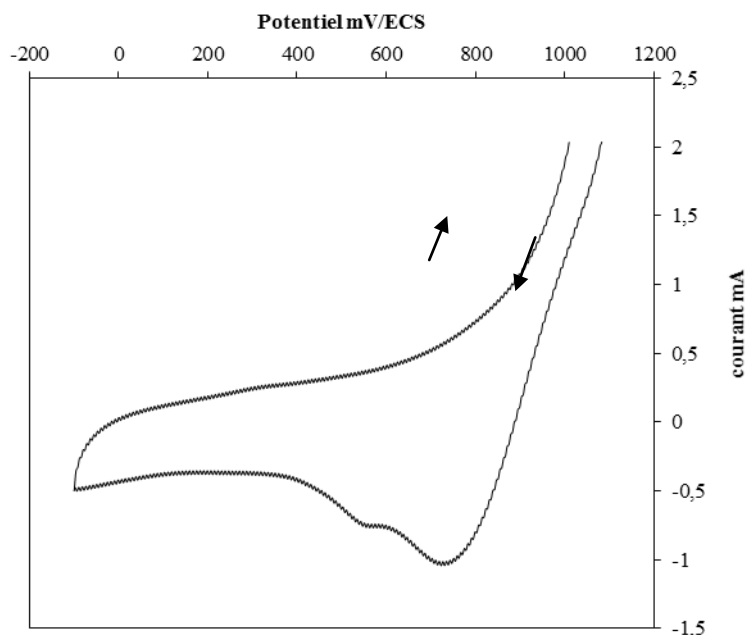


Figure V. 1: Voltamogramme cyclique enregistré dans une solution d'ions tétrachloroaurates $\text{HAuCl}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5 \text{ M}$; $V_b = 400 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (les flèches sur le graphique indiquent le sens du balayage du potentiel) : $E_i = 1,2 \text{ V/ECS}$ (potentiel initial)
 $E_f = -0,1 \text{ V/ECS}$ (potentiel final)

Le balayage en potentiel s'effectue à partir d'un potentiel anodique 1,2V/ECS vers un potentiel cathodique le résultat est représenté par la figure V.1. Lorsque le potentiel devient inférieur à environ 0,9V/ECS, il apparaît un pic de réduction à $E = 0,7 \text{ V/ECS}$ suivi d'un épaulement au potentiel 0,5V/ECS. Le premier pic de réduction est attribué à la réduction des anions tétrachloroaurates adsorbés [124]. L'épaulement est attribué à la réduction de Au(III) en Au(0) et à la nucléation de l'or sur la surface de l'électrode [125]. L'intensité du courant diminue progressivement jusqu'à atteindre un minimum indiquant que le processus devient limité par le transport des ions tétrachloroaurate dans la couche limite de diffusion. Au potentiel inférieur de 0V/ECS la réduction de l'hydrogène est enregistrée. La partie anodique du voltamogramme n'indique aucun pic d'oxydation de l'or déposé montrant l'irréversibilité du processus de déposition.

Le domaine de potentiel où seule la réduction de l'or est enregistrée, est compris entre 0,7 V/ECS à -0,1V/ECS.

V.3.2 Influence de la vitesse de balayage :

Des voltamogrammes ont été réalisés selon les mêmes conditions que précédemment seules Les vitesses de balayage des potentiels ont été modifiées, les vitesses adoptées sont: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

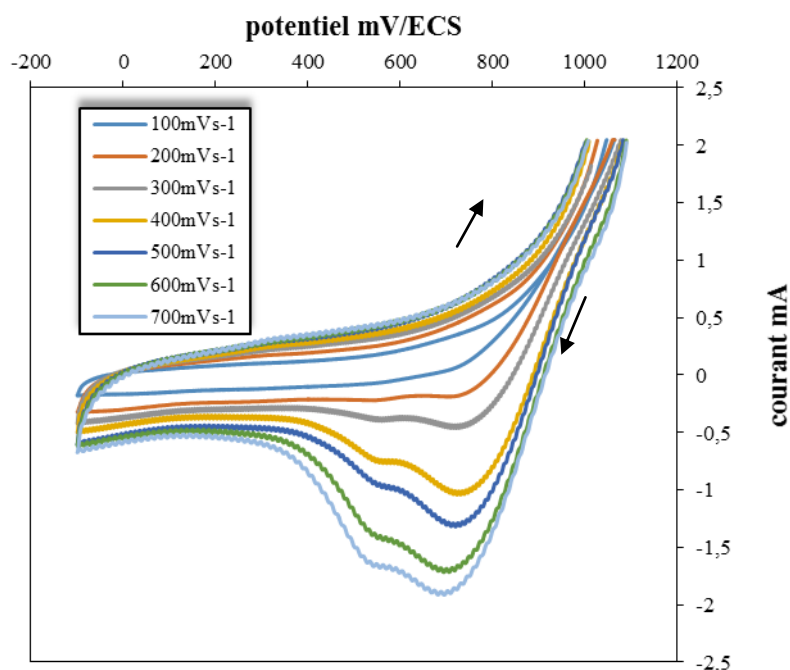


Figure V. 2: Voltamogramme cyclique enregistré dans une solution d'ions tétrachloroaurates HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol H_2SO_4 0.5M

Les résultats sont représentés dans la figure V.2. Ils présentent 2 pics cathodiques lors du balayage aller : le +700 mV/ECS, alors que le deuxième apparaît au potentiel +500 mV/ECS. Les résultats montrent que le potentiel du pic n'est pas très influencé par la vitesse de balayage. Les intensités au pic 1 sont, par contre, influencées par la variation de la vitesse de balayage : les valeurs des courants du pic cathodique augmentent quand la vitesse de balayage augmente. La courbe $I_p = f(v)$ indique l'étape limitante du processus électrochimique.

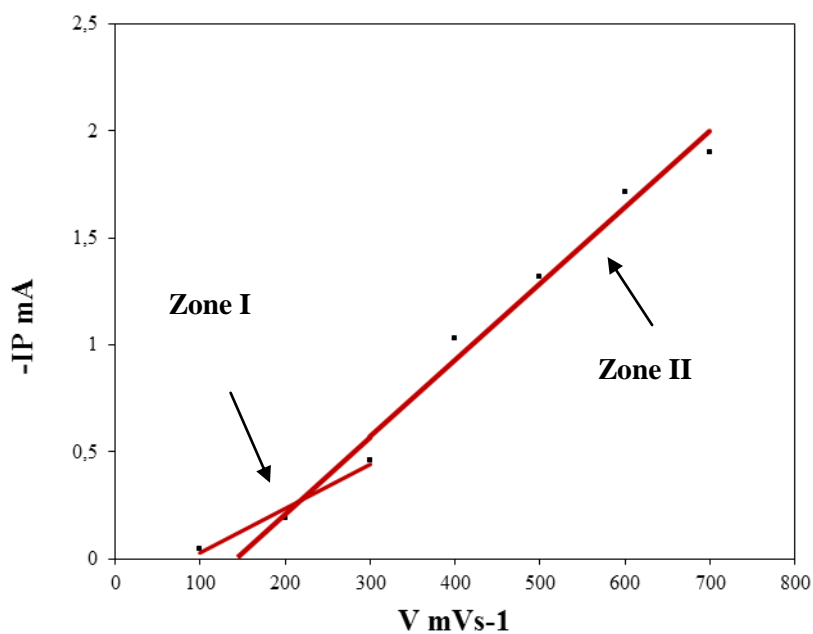


Figure V.3 : Variation de l'intensité du pic 1 en fonction de la vitesse de balayage

La variation d' I_p en fonction de v est représentée par la figure V.3, elle fait apparaître 2 zones représentées par deux droites de pentes différentes.

La première zone enregistrée aux vitesses de balayage inférieures à 300 mV.s^{-1} est une droite de pente approximative $dI_p / dv = 0.002 \text{ mA.s.mV}^{-1}$.

La seconde zone correspondant aux vitesses de balayage supérieures à 400 mV.mn^{-1} , la relation I_p / v est toujours linéaire ; mais la pente de la droite obtenue a une valeur plus grande $dI_p / dv = 0.004 \text{ mA.s.mV}^{-1}$.

Dans le premier cas, la réponse électrochimique est faiblement dépendante de la vitesse. L'augmentation des courants des pics cathodiques, quand le flux d'électrons soutiré augmente, dénote d'un processus d'un transfert de charge.

Dans le deuxième cas, la forte variation de l'intensité du pic cathodique pour les fortes vitesses, indique que le processus global est dépendant du flux d'électrons soutirés à l'électrode lors la polarisation cathodique. Il est attribué au phénomène d'adsorption.

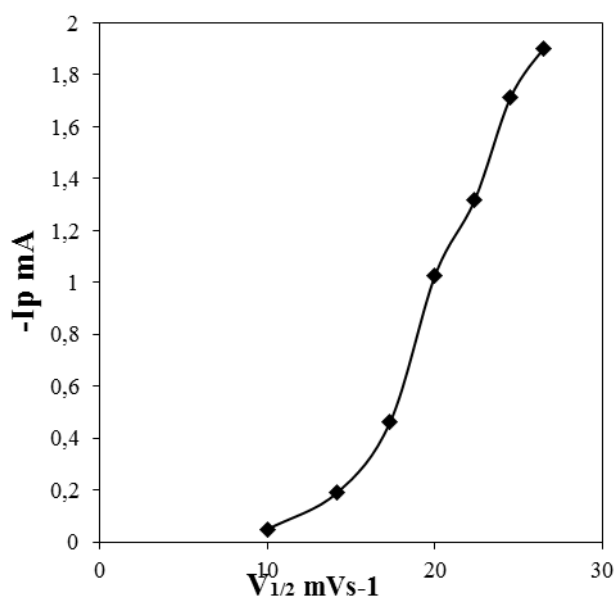


Figure V.4 : Variation de l'intensité du pic en fonction de la vitesse de balayage au potentiel 700 mV/ECS

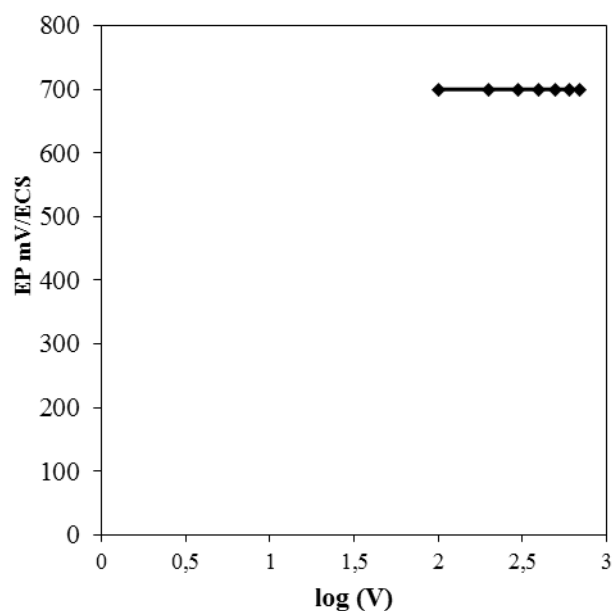


Figure V.5 : Variation du potentiel du pic en fonction du logarithme de vitesse de balayage $E=700 \text{ mV/ECS}$

La figure V.4 représente la variation de $I_p = f(v^{1/2})$, elle présente une allure comparable à la précédente (figure V.3). On observe une augmentation rapide du courant du pic avec la vitesse de balayage. L'allure de cette courbe présente une concavité tournée vers l'axe des courants, ce qui implique que le processus à l'électrode est régi par un transfert de charge accompagné par une réaction d'adsorption. La fonction $E_p = f(\log(v))$ représentée par la figure V.5 est une droite représentative d'un processus rapide.

V.3.3 Influence du potentiel de dépôt :

Les potentiels de dépôt de particules d'or sur le graphite ont été limités à quatre potentiels en se basant sur le voltamogramme de la figure V.1 à 900mV/ECS, 700mV/ECS, 500mV/ECS, -500mV/ECS. La durée du dépôt a été fixée à 600s.

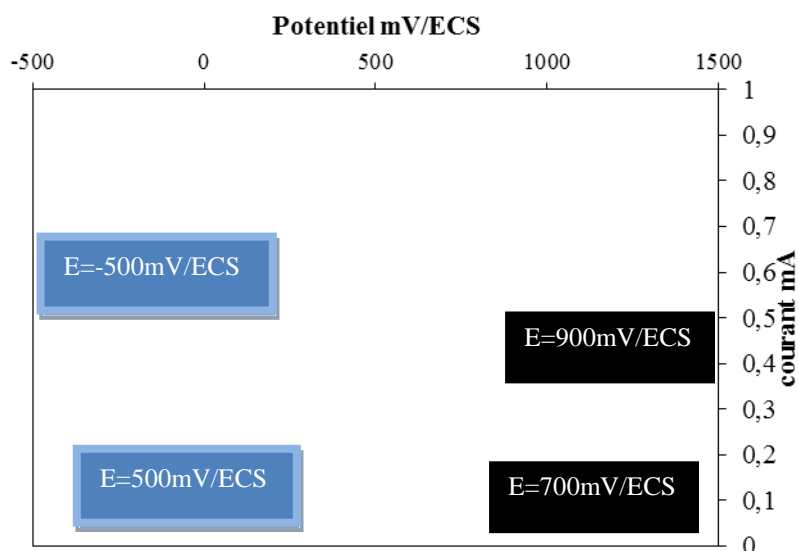


Figure V.6 : Représentation des potentiels de dépôt explorés HAuCl_4 $5.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ H_2SO_4 0.5 M ; $V_b = 400 \text{ mV.s}^{-1}$.

Après déposition des particules d'or sur l'électrode de graphite aux différents potentiels, celles-ci ont été oxydées à un potentiel de +1000mV/ECS dans une solution de H_2SO_4 0.5 M pendant 10s. Les variations engendrées par les microparticules sur le voltamogramme ont été enregistrées.

Les modifications ont été comparées à deux électrodes : l'une d'or massif et l'autre en graphite (sans dépôt).

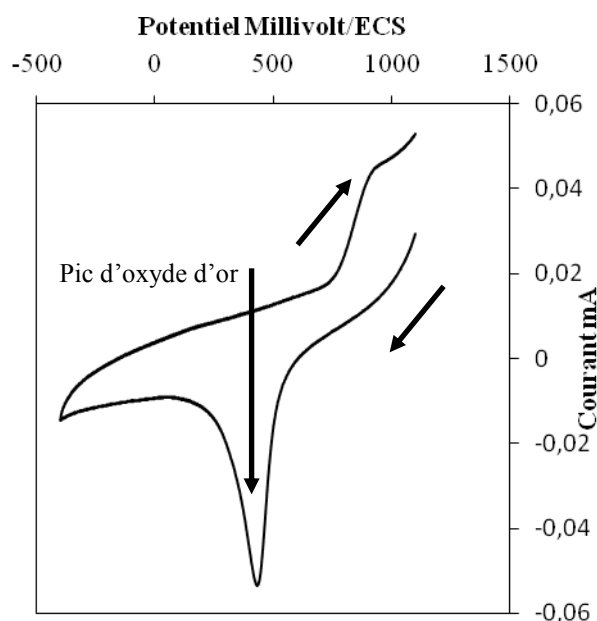


Figure V.7 : Voltamogramme électrode d'or solide dans une solution H_2SO_4 0.5M
 $V_b=100\text{mV.s}^{-1}$

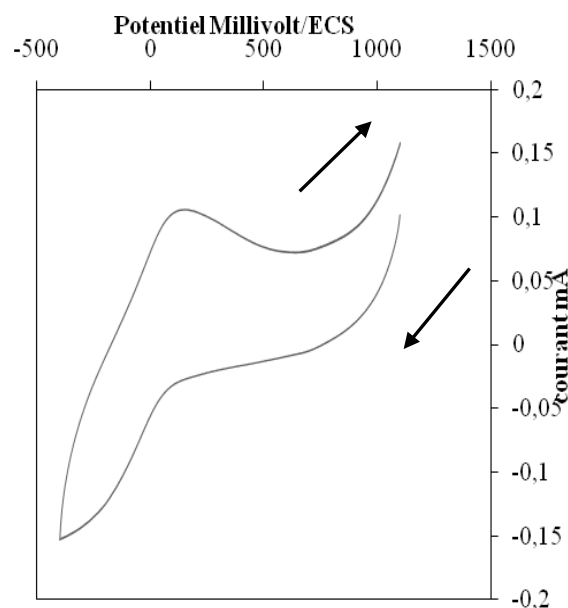


Figure V.8 : Voltamogramme électrode de graphite dans une solution H_2SO_4 0.5 M
 $V_b=100\text{mV.s}^{-1}$

La réponse électrochimique de l'électrode d'or solide (figure V.7) dans une solution H_2SO_4 0.5M se caractérise par un pic de réduction intense correspondant à la réduction d'oxyde d'or (Au_2O_3) à un potentiel de $E_p = +400\text{mV/ECS}$. La figure V.8 montre le comportement électrochimique de l'électrode de graphite sans dépôt, aucun pic cathodique n'a été enregistré, dans la zone anodique. Le voltamogramme présente un pic au potentiel $+100\text{mV/ECS}$, ce pic est attribué à l'oxydation des groupes fonctionnels complexes se trouvant à la surface de l'électrode de graphite [126,127].

Les voltamogrammes des figures V.9 à V.12 montrent les résultats enregistrés par la polarisation du graphite modifié par des dépôts d'or obtenus à 4 potentiels : $E=700\text{mV/ECS}$, $E=900\text{mV/ECS}$, $E=500\text{mV/ECS}$, $E=-500\text{mV/ECS}$ pour une durée d'électrolyse de 600s.

Les voltamogrammes présentent tous un pic cathodique au potentiel 400mV/ECS , correspondant à la réduction de l'oxyde d'or [128] en confirmant ainsi la présence de nanoparticules d'or sur le graphite.

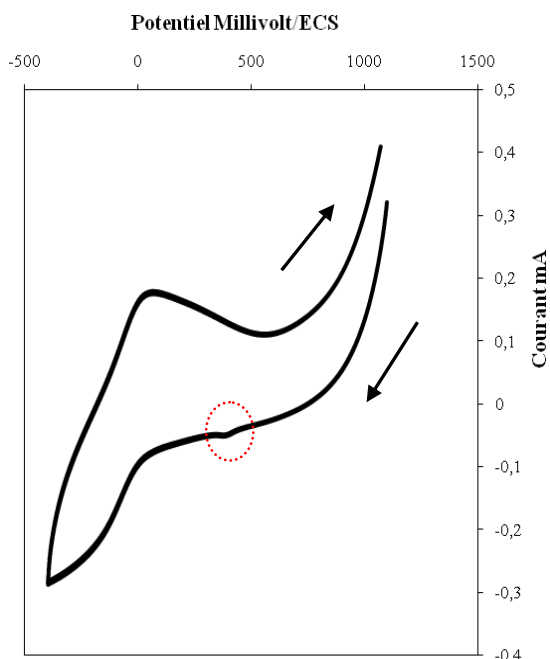


Figure V.9 : Voltametrie cyclique électrode modifiée, $E=700\text{mV/ECS}$ $t_d=600\text{s}$ dans une solution H_2SO_4 0.5M $V_b=100\text{mV.s}^{-1}$

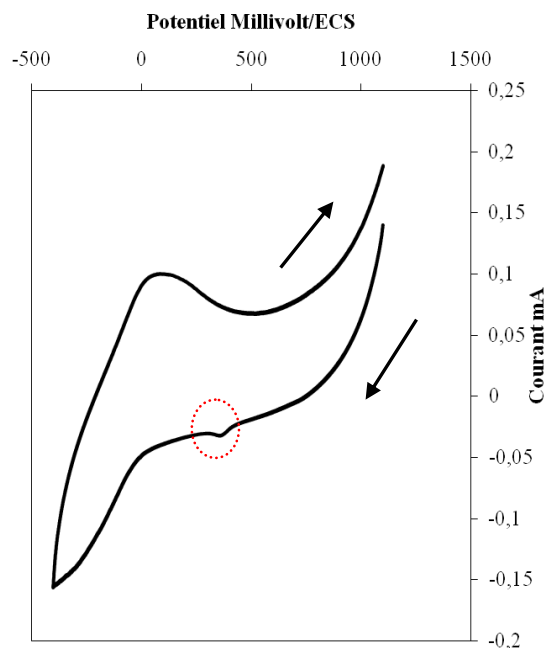


Figure V.10 : Voltametrie cyclique électrode modifiée, $E=900\text{mV/ECS}$ $t_d=600\text{s}$ dans une solution H_2SO_4 0.5M $V_b=100\text{mV.s}^{-1}$

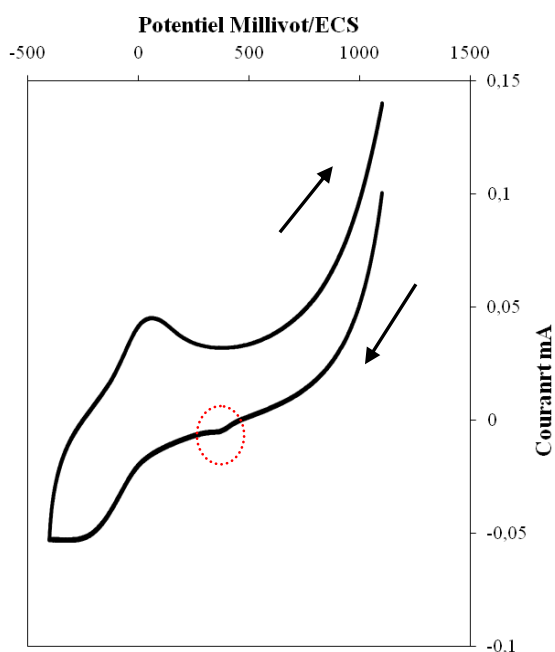


Figure V.11 : Voltametrie cyclique électrode modifiée, $E=500\text{mV/ECS}$ $t_d=600\text{s}$ dans une solution H_2SO_4 0.5M $V_b=100\text{mV.s}^{-1}$

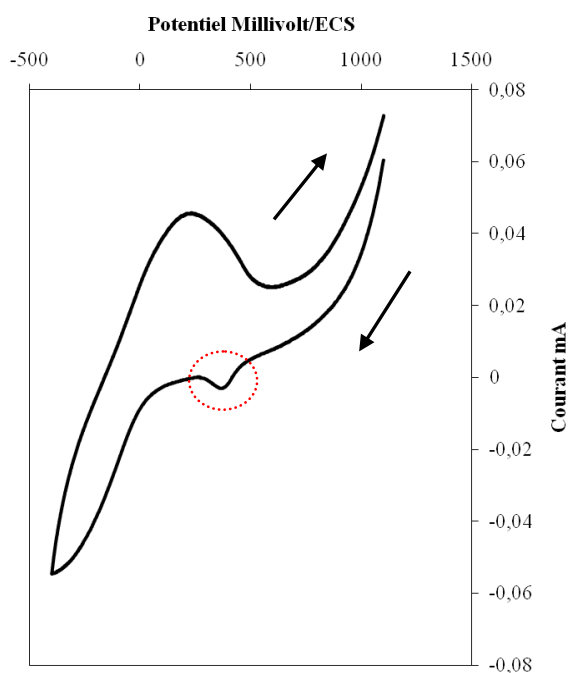


Figure V.12 : Voltametrie cyclique électrode modifiée, $E=-500\text{mV/ECS}$ $t_d=600\text{s}$ dans une solution H_2SO_4 0.5M $V_b=100\text{mV.s}^{-1}$

V.3.4 Évaluation coulométrique:

La surface moyenne de l'or chargée a été déterminée par coulométrie des électrodes de graphite modifiées après polarisation potentiostatique, trompées dans une solution de H_2SO_4 0.5M à $E = +1000\text{mV/ECS}$ pendant 10s. Les électrodes sont polarisées cathodiquement en vue de réduire, les oxydes d'or formés pendant la polarisation anodique.

L'intégration des aires des pics de réduction permet d'évaluer la quantité d'électricité consommée. Cette mesure coulométrique permet d'estimer la surface d'or électrodéposée en utilisant la charge totale théorique estimée à $489\mu\text{C cm}^{-2}$ [124,129-132] qui est nécessaire pour la réduction de l'oxyde, en supposant que le pic cathodique est essentiellement dû à la réduction des oxydes d'or.

L'intégration des courbes $I(t)$ permet d'évaluer la quantité d'or chargée sur le graphite, en utilisant la loi de Faraday figures (V.20-23).

La figure V.13 représente la superposition des voltammogrammes obtenus par polarisation des différentes électrodes élaborées à différents potentiels d'électrodéposition. La polarisation a été réalisée entre 800 à 0 mV/ECS. Le potentiel étudié s'étend de [800 à 0] mV/ECS.

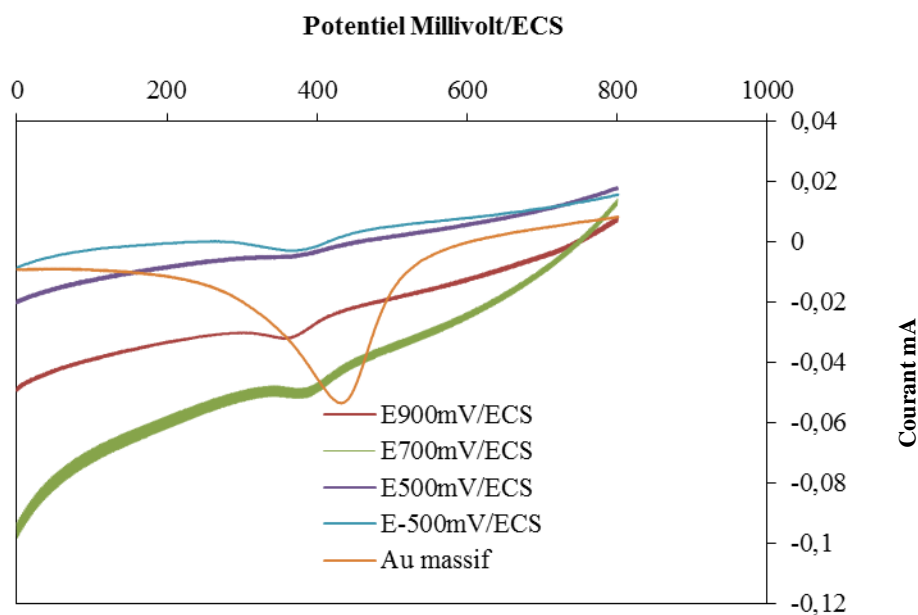


Figure V.13 : Polarisation cathodique de l'oxyde de Au dans une solution H_2SO_4 0.5M, $V_b=100\text{mV.s}^{-1}$.

Le tableau V.1 contient les résultats quantitatifs calculés par intégration des aires délimitées par les pics de réduction d'oxyde d'or enregistrées par les données de la figure V.13. Le taux de recouvrement de l'or sur le graphite est estimé par rapport à la surface totale de l'électrode $S=0.07\text{cm}^2$.

La solution contient à l'origine 0.5mg d'or.

Tableau V.1 : Estimation de la masse d'or électrodéposées à différents potentiels

Potentiel de dépôt mV/ECS	Quantité De Au mg (10^{-6}) ^(a)	Q calculé μC	Au Surface cm^2 ^(b)	Recouvrement Au %
900	1.5	0.0044	0.0089	13
700	0.85	0.0025	0.0051	7
500	1.2	0.0035	0.0071	10
-500	4	0.0113	0.023	33

(a) Calculer à partir des courbes $I(t)$ figures (V.20-23) durant l'électrodéposition à potentiel imposé

(b) Estimer à partir de la charge consommée pour les pics de réduction de la surface d'oxyde d'or (le pic à environ 400mV/ECS dans la figure V.7)

Les quantités d'or sont de l'ordre de 1 à 1.5×10^{-3} microgrammes d'or, la valeur la plus importante est enregistrée pour un potentiel de 900mV/ECS.

Une plus forte valeur enregistrée pour le potentiel très négatif est due probablement, à la réaction de dégagement de l'hydrogène qui devient très importante à ces potentiels.

Ces résultats montrent d'un point de vue, purement quantitatif, que les quantités d'or électro-déposées sont très faibles. Cependant, ce qui retient l'intérêt de ce travail c'est la taille et la distribution des microdépôts.

V.3.5 Observation microscopiques d'électro-dépôt de l'or:

La réduction de l'oxyde d'or électrodéposé sur le graphite, par voltamétrie cyclique permet de déceler la présence effective d'or sur le graphite ; mais elle ne permet pas de décrire l'état de dépôt (massif, couches, microstructure..).

Les échantillons observés ont été élaborés par électrodéposition aux potentiels de :

900, 700, 500,-500mV/ECS. Après chaque expérience une observation de la surface a été effectuée, la distribution, la taille des cristallites sur l'ensemble de la surface ont été systématiquement évaluées.

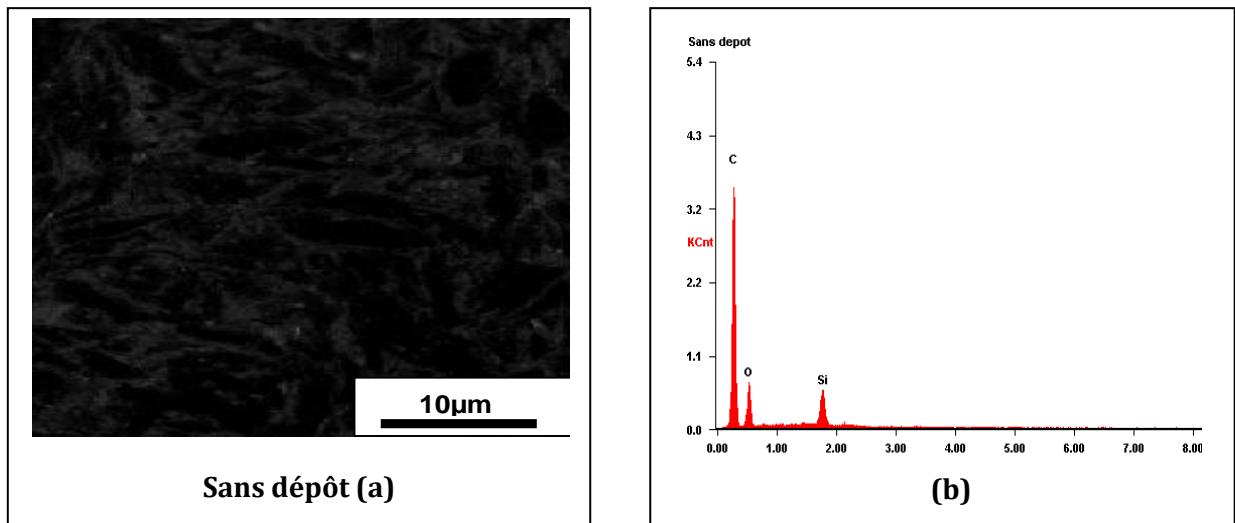


Figure V.14 : Image MEB avec analyse EDX d'échantillon de graphite sans dépôt**(a)** et l'analyse de l'échantillon EDX **(b)**

La micrographie V.14 (a), représente la surface du substrat brut sans dépôt d'or. La surface apparait homogène, l'analyse EDX de la surface représenté par le diffractogramme V.14 (b) montre que l'échantillon est formé essentiellement de carbone allié au silicium.

Les micrographies V.14. (c, d,e, f) représentent la surface du graphite après électrodéposition à différents potentiels.

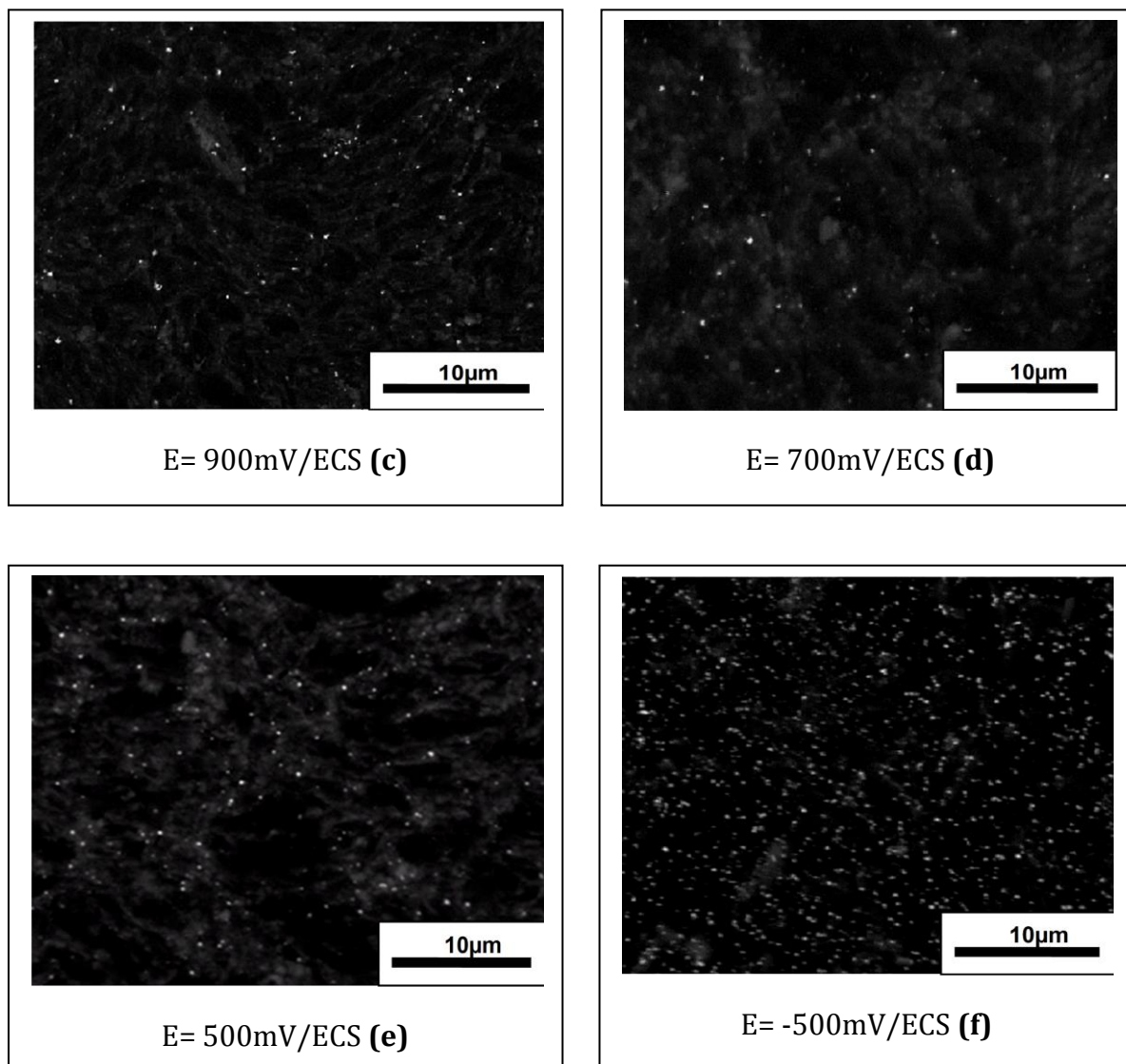


Figure V.15 : Images MEB des cristallites déposées pendant 600s pour différents potentiels de dépôt, HAuCl_4 $8.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ + H_2SO_4 0.5M.

Comme prévu, le dépôt d'or sur le graphite est déposé très faiblement sous forme de particules sphériques. Ces particules sont en surbrillance sur le support noir du graphite. La répartition des cristallites est homogène sur l'ensemble de la surface.

Pour les potentiels E900, 700 et 500mV/ECS, on ne révèle aucune différence, la distribution des cristallites étant sensiblement la même. Au potentiel -500mV/ECS en revanche, on constate une distribution de cristallite plus importante sur la surface du graphite.

On peut constater que le diamètre, calculé à partir des micrographies, varie selon le potentiel de dépôt imposé. Le tableau V.2 résume les valeurs des diamètres approximatifs calculés en fonction des différents potentiels de dépôt. La concentration de la solution et le temps de dépôt sont identiques.

Tableau V.2 : Représentation des dimensions des particules d'or selon le potentiel imposé

Potentiel imposés mV/ECS	Taille moyenne en nm
900	50-100
700	50-100
500	200
-500	50-250

Les dimensions des particules électro déposées à E900 et E700mV/ECS sont comprises entre 50 et 100nm, elles sont considérées comme des nanoparticules. Les particules dont la taille est comprise entre 1 et 100nm possèdent des propriétés physico-chimiques particulières très intéressantes.

V.3.6 Effet de l'acidité sur la réduction de particules d'or :

L'influence du pH de la solution sur l'électrodéposition fait l'objet de ce paragraphe. Différentes concentrations de H₂SO₄ ont été ajoutées à la solution du complexe d'or, les voltamogrammes ont été tracés pour ces différentes concentrations en acide.

Les résultats sont représentés par les voltamogrammes des figures V.16 et V.17.

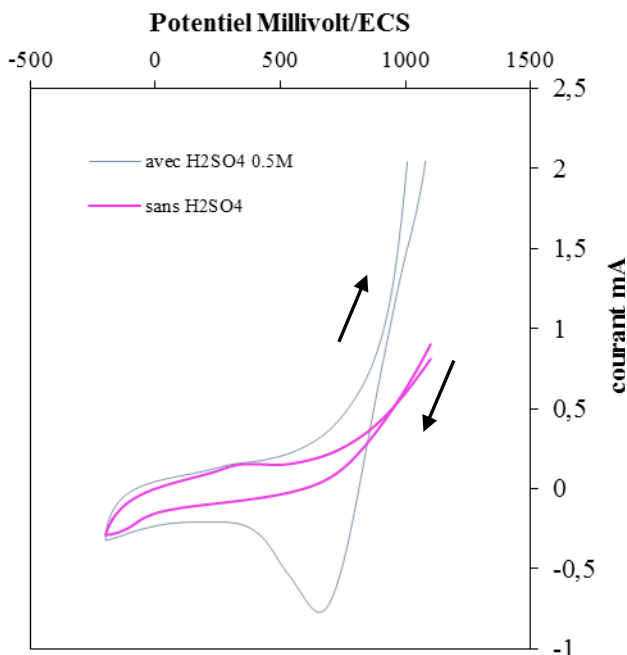


Figure V.16 : Voltamétrie cyclique d'une solution d'or $\text{HAuCl}_4 \cdot 8.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans une solution avec acide et sans acide sur une électrode de graphite 3mm de diamètre, $V_b = 400 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

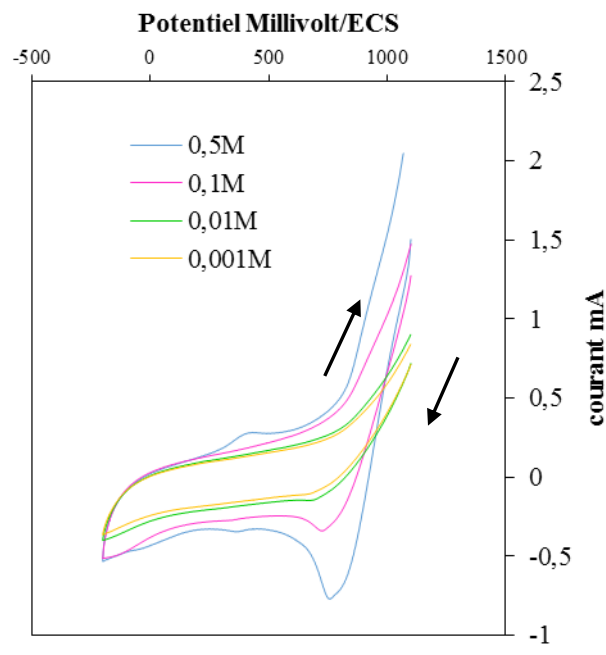


Figure V.17 : Voltamétrie cyclique d'une solution d'or $\text{HAuCl}_4 \cdot 8.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans une solution H_2SO_4 sur une électrode de graphite 3mm de diamètre, à $V_b = 400 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 0.001 à 0.5M

Les voltamogrammes des figures V.16 et V.17 représentent les résultats obtenus selon deux conditions :

- Sans addition de H_2SO_4 , le voltamogramme ne présente aucun pic de réduction. On obtient simplement un palier de réduction.
- L'addition de H_2SO_4 change l'allure du voltamogramme. Un pic de réduction au potentiel $E = 740 \text{ mV/ECS}$ a été enregistré lors du balayage retour, un léger épaulement apparaît aux environs de $E = 400 \text{ mV/ECS}$ sur la branche anodique.

La variation des concentrations de H_2SO_4 (0.001 à 0.5M) montre l'évolution des pics obtenus.

Le potentiel du pic cathodique ne varie pas avec la concentration, par contre l'intensité du pic I_{pe} est très dépendante de la concentration, quand la concentration en acide augmente.

L'apparition d'un épaulement au potentiel $E = +300 \text{ mV/ECS}$ a été noté sur la branche cathodique pour les concentrations 0.1 et 0.5M en acides. L'apparition de ce pseudo pic cathodique est attribuable à des phénomènes d'adsorption de l'hydrogène il est probablement lié au pic anodique $E = +400 \text{ mV/ECS}$ obtenu lors de courbe retour.

Les voltamogrammes de la figure V.18 représentent les résultats obtenus pour les différents pH neutre, acide et basique.

L'apparition des pics aussi bien d'oxydation que de réduction n'est obtenue qu'au pH acides ce qui dénote que le pic est lié au pH et des phénomènes d'adsorption de l'hydrogène.

En conclusion, il faut admettre que les phénomènes d'électrodépositions de l'or sont favorisés dans les milieux acides.

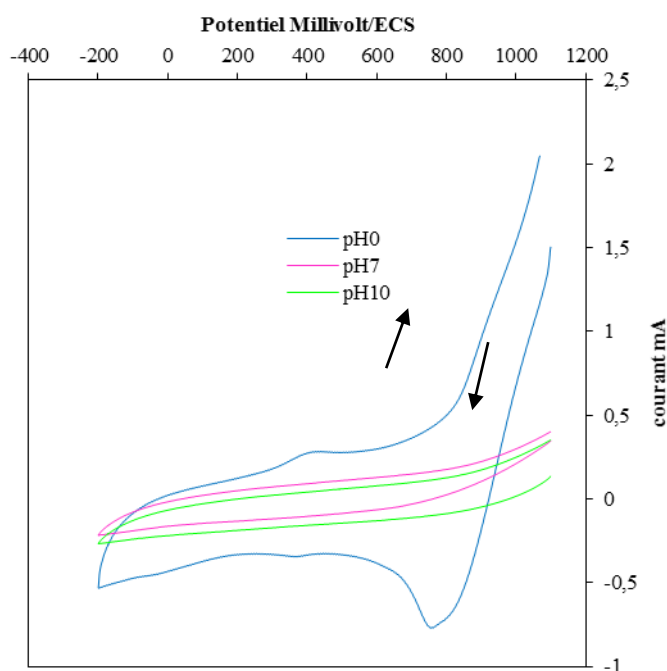


Figure V.18 : Voltamétrie cyclique d'une solution d'or HAuCl_4 8.5×10^{-4} mol sur une électrode de graphite 3mm de diamètre, $V_b=400\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pH0, pH7, pH10.

V.3.7 Caractérisation par chronoampérométrie :

Les courbes intensités temps permettent d'étudier la variation du courant en fonction du temps à potentiel constant, elles permettent aussi d'étudier les phénomènes de germination et de croissance [133-136].

Toutes les études chronoampérométriques ont été réalisées selon les mêmes conditions opératoires utilisées en voltamétrie cyclique. La solution est composée d'acide chloraurique 5.8×10^{-4} mol et du H_2SO_4 0,5M. La durée de l'expérience est fixée à 600s pour toutes les manipulations et les réponses en courant-temps sont enregistrées automatiquement, grâce à un enregistreur x-t.

Les courbes $I=f(t)$ ont été tracées à différentes valeurs de potentiels (900, 700, 500 et -500 mV/ECS) correspondants aux points caractéristiques de la branche cathodique du voltamogramme V.1.

La figure V.19 représente le voltamogramme et les potentiels adoptés pour le tracé des courbes I-t.

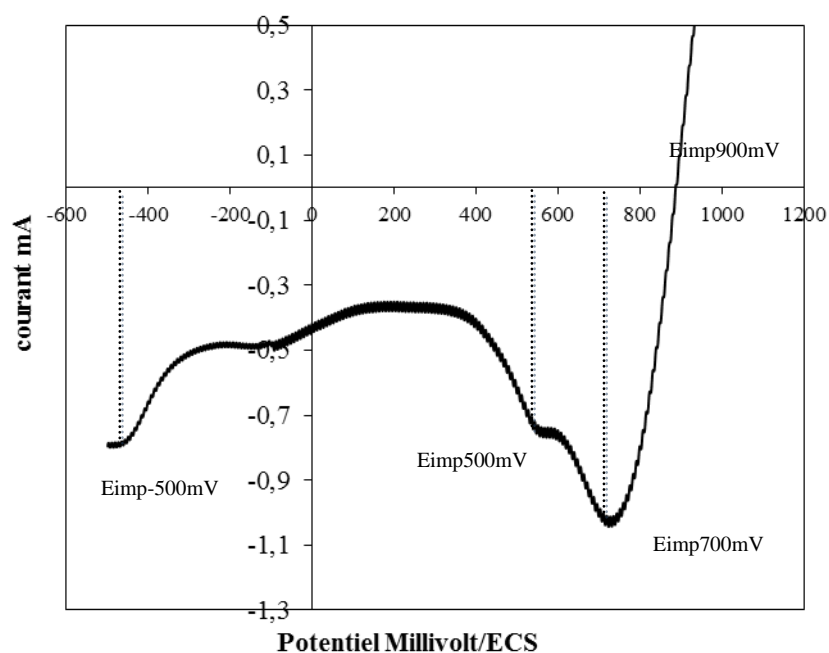


Figure V.19 : Comportement électrochimique de HAuCl_4 dans une solution H_2SO_4 0.5M sur électrode de graphite 3mm diamètre, $V_b=400\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le potentiel de 900mV qui correspond au début de la réduction (avant le pic), suivi du potentiel du pic 700mV correspondant à la réduction des ions AuCl_4^- . Le potentiel 500mV correspond, quant à lui, à la réduction de Au(III) à Au(0). Aux potentiels très négatifs -500mV se rapporte au domaine de l'évolution de l'hydrogène.

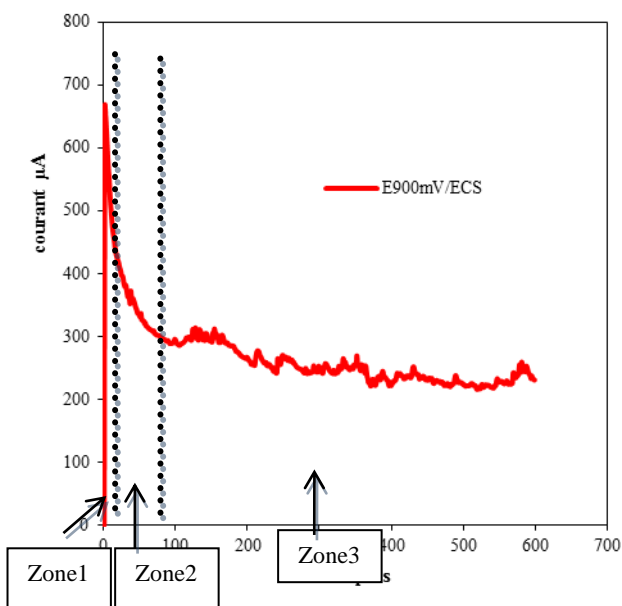


Figure V.20 : Courbe chronoampérométrique d'une solution HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol et H_2SO_4 0.5M sur une électrode de graphite. $E_{\text{imposé}}=900\text{mV/ECS}$, temps 600s.

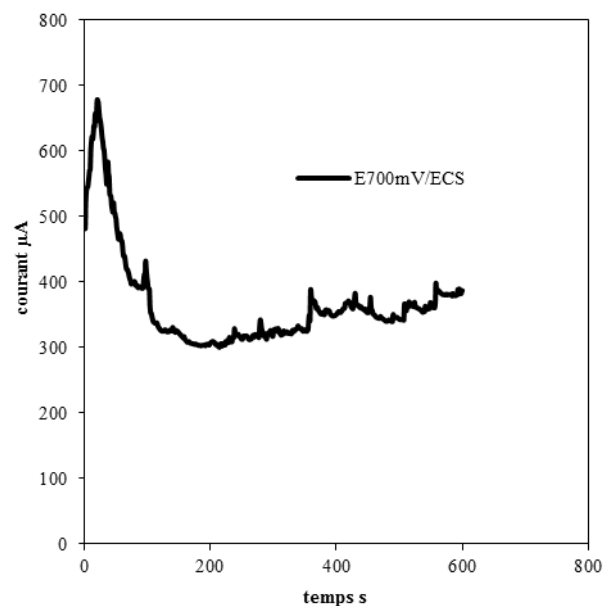


Figure V.21 : Courbe chronoampérométrique d'une solution HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol et H_2SO_4 0.5M sur une électrode de graphite. $E_{\text{imposé}}=700\text{mV/ECS}$, temps 600s

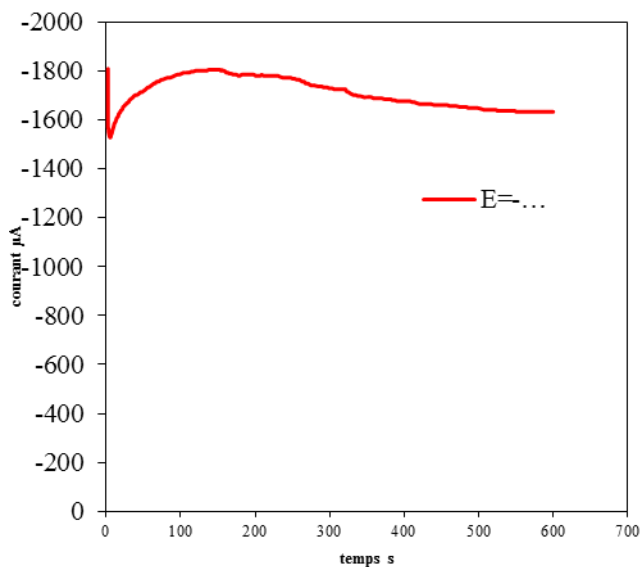


Figure V.22 : Courbe chronoampérométrique d'une solution HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol et H_2SO_4 0.5M sur une électrode de graphite. $E_{\text{imposé}}=-500\text{mV/ECS}$, temps 600s

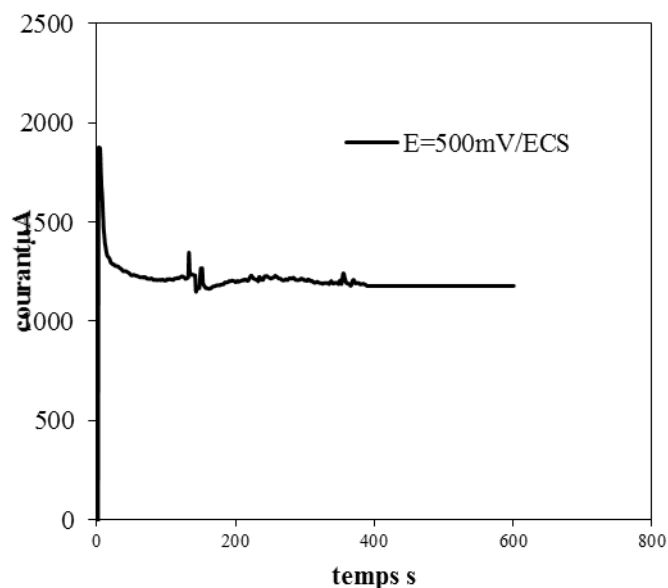


Figure V.23 : Courbe chronoampérométrique d'une solution HAuCl_4 5.8×10^{-4} mol et H_2SO_4 0.5M sur une électrode de graphite. $E_{\text{imposé}}=500\text{mV/ECS}$, temps 600s

Les résultats obtenus sont représentés par les chronoampérogrammes des figures V.20 à V.23 correspondant aux différents potentiels appliqués à l'électrode.

La zone 1 correspondant à la décharge de la double couche, qui ne peut être détectée, par les appareils de mesures utilisés pour ces tracées, c'est une phase extrêmement rapide. Elle correspond à la formation des premiers germes qui s'avère très rapide.

La zone 2 correspondant à la croissance des germes, par apport de matière, devenant très dépendante de la diffusion.

La diminution du courant correspond bien à une décroissance hyperbolique en ($t^{-1/2}$) selon la théorie de Cottrel. Elle représente la 3^{ème} zone.

Tous ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Finot[124] et Sobri[137].

La taille des électro dépôts, la quantité d'or déposée et surtout la surface engendrée par ces électro dépôts, peuvent être appréciés par les courants résiduels à l'état stationnaire.

Les courants stationnaires mesurés à ces périodes sont respectivement : 250 μ A, 350 μ A ; 1200 μ A pour les potentiels respectifs : E=900mV/ECS, E=700mV/ECS et E=500mV/ECS.

Pour le potentiel très négatif E=-500mV/ECS, le courant enregistré est de 1600 μ A.

Ces résultats montrent que le phénomène doit être fortement perturbé, quand le milieu devient très acide [138] et le courant enregistré est la somme des courants de dépôt d'or et de dégagement de l'hydrogène.

V.4 Electrodeposition de l'or sur substrat en graphite industriel :

L'électrodeposition de l'or a été testée sur une électrode de graphite industriel tridimensionnelle, l'électrode utilisée a la forme d'anneau (figure III.3) et provient de l'industrie électrique.

L'électrode utilisée a été élaborée par électrodeposition d'or à partir d'une solution d'acide chloraurique $\text{HAuCl}_4 = 5.8 \times 10^{-4}$ mol à potentiel imposé de E=700mV/ECS, la durée de déposition a été fixée à 600s. La figure V.24 montre les résultats obtenus avant et après dépôt.

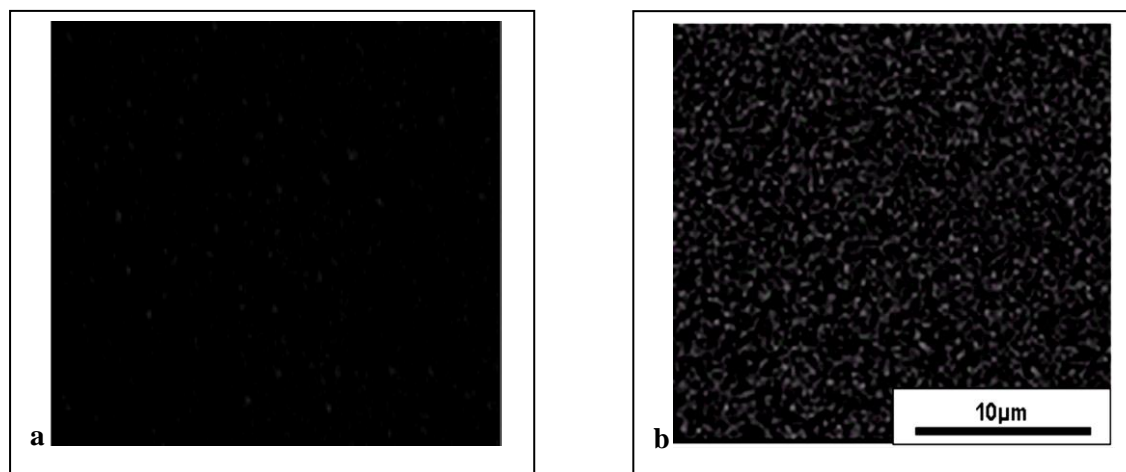


Figure V.24 : Micrographie MEB sur graphite industrielle **a** : avant le dépôt, **b** : après le dépôt des nanoparticules d'or à $E=700\text{mV/ECS}$, temps de dépôt 600s, [G X6000]

On observe une distribution de dépôt d'or de très petite taille.

La taille de ces particules a été mesurée en utilisant le microscope électronique à balayage. Où la surface de la microphotographie (V.24b) a été divisée en zones de 1cm^2 . Le dénombrement et la mesure de la taille des cristallites ont été effectués de façon à obtenir une valeur moyenne par zone [139].

Les résultats sont résumés dans le tableau V.3

Tableau V.3 : Taille et nombre moyens des particules d'or électro-déposées

E de dépôt (mV/ECS)	Temps de dépôt (s)	Nombre moyen par (cm^2)	Diamètre moyen (nm)
700	600	150	60

La formation exclusivement de nanoparticules d'or à la surface de l'électrode de graphite industriel a été enregistrée au potentiel $E=700\text{mV/ECS}$. Cette électrode tridimensionnelle de graphite industriel, modifiée par un dépôt d'or, sera exploitée pour l'étude de la réaction de réduction d'oxygène et pour la production du peroxyde d'hydrogène ainsi que pour l'incinération des molécules organiques.

V.5 Électrodéposition de particule de palladium sur électrode de graphite :

Le deuxième matériau à déposer est le palladium très utilisé pour ses propriétés catalytiques, les expériences effectuées sont similaires à celles réalisées sur l'or selon les conditions expérimentales adoptées au Pd. La solution d'étude est une solution de PdCl_2 , acidifiée par addition de HCl.

Les conditions opératoires de dépôt sont décrites dans le paragraphe V.2.

V.5.1 Détermination du domaine de potentiel d'électrodéposition :

Les conditions expérimentales utilisées sont comparables à celles de l'or : un substrat en graphite, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée ECS, la solution expérimentale est du PdCl_2 0.01N et 0.01N HCl

Le domaine de potentiel d'électrodéposition a été déterminé par la voltamétrie. Le potentiel de départ $E_i = 1200\text{mV/ECS}$ balayé vers les valeurs négatives jusqu'à $E_f = 0\text{mV/ECS}$.

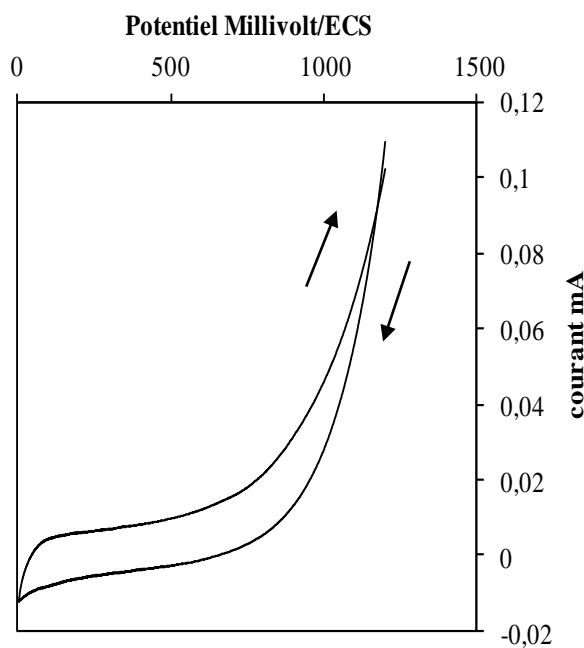


Figure V.25 : Voltamétrie cyclique électrode de graphite dans une solution HCl 0.01N, $V_b = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

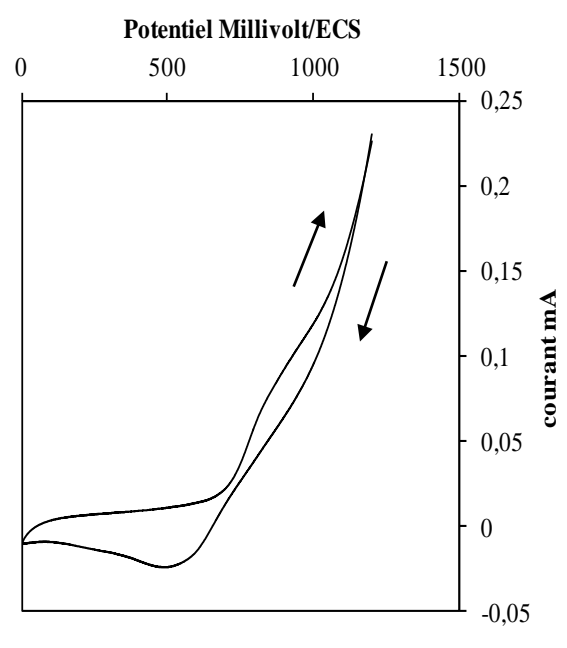


Figure V.26 : Voltamétrie cyclique électrode de graphite dans une solution HCl 0.01N et PdCl_2 0.01N, $V_b = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Les figures V.25 et V.26 représentent les voltamogrammes obtenues par polarisation du graphite seul d'abord dans une solution de HCl 0.01N (figure V.25) et dans une solution de HCl (0.01N) et PdCl_2 (0.01N).

En présence de PdCl_2 , en milieu acide, le voltamogramme montre un pic de réduction de palladium au potentiel approximativement de $E=400\text{mV/ECS}$.

V.5.2 Étude de l'influence de la vitesse de balayage :

Les voltamogrammes enregistrés effectués sur l'électrode de graphite dans une solution contenant $[\text{PdCl}_2]=0.01\text{N}$ et 0.01N HCl sont reportés dans la figure V.27 les vitesses de balayages appliquées varient de 100 à $500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

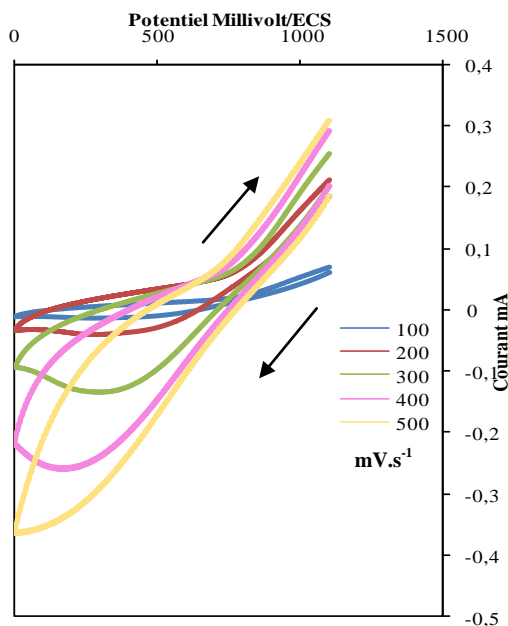


Figure V.27 : Influence de la vitesse de balayage sur le dépôt du palladium dans une solution $\text{HCl } 0.01\text{N}$ et $\text{PdCl}_2 0.01\text{N}$.

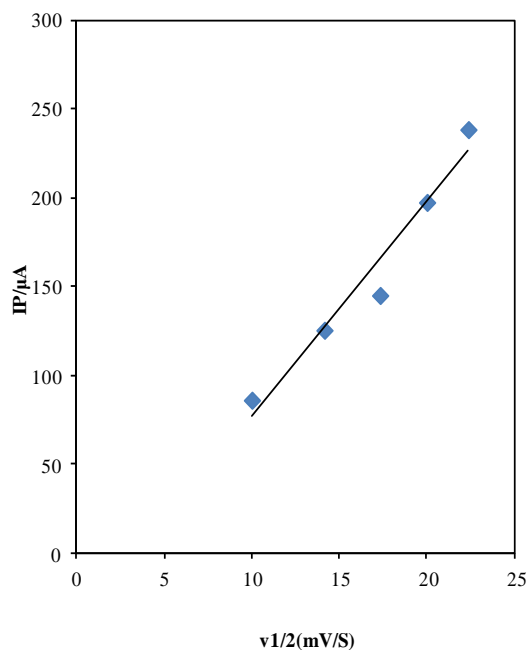


Figure V.28 : Variation du courant du pic I_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. $E=400\text{mV/ECS}$

Les voltammogrammes enregistrés sur la figure V.27 montrent un pic cathodique lors du balayage allé, ce pic apparaît au potentiel de $\approx 400\text{mV/ECS}$. La figure V.28 démontre la relation linéaire entre le courant maximal aux environs de 400mV/ECS et la racine carrée de la vitesse de balayage. La linéarité suggère donc que le processus de réduction $\text{Pd(II)}/\text{Pd(0)}$ est contrôlé par un processus de diffusion. Le courant du pic à $E=400\text{mV/ECS}$ augmente avec la vitesse de balayage ce qui indique que la réaction de réduction du complexe Pd est irréversible.

V.5.3 Étude du pic de réduction du Pd par voltamétrie linéaire :

Le domaine de potentiel exploré couvre la gamme de potentiel de 1000mV/ECS à -200 mV/ECS avec une vitesse de 100mV/ECS . Les expériences se sont déroulées à une température ambiante de l'ordre de $22-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Le voltammogramme de la figure V.29 montre le domaine d'électrodéposition de Pd à partir de la solution expérimentée. Ce domaine s'étend de $E=800\text{mV}$ à $E=400\text{mV}$, correspondant à l'ensemble de la vague d'électrodéposition.

6 potentiels ont été retenus pour réaliser les électrolyses à E constant d'électrodéposition : E=-100, -400, 100, 300, 400 et 700mV/ECS correspondant aux différentes régions de la vague voltamétrique.

Les durées des électrolyses sont de 600s, et la solution d'électrolyse est identique pour toutes les expériences.

Les électrodes modifiées obtenues ont été utilisées pour la réduction de l'oxygène dissous dans une solution de H₂SO₄.

Après électrolyse, toutes les électrodes, ont été observées au microscope électronique à balayage, en vue d'estimer la taille et la distribution des dépôts et de faire un rapprochement entre la microstructuration et le comportement électrochimique de l'électrode par rapport à la réduction de l'oxygène.

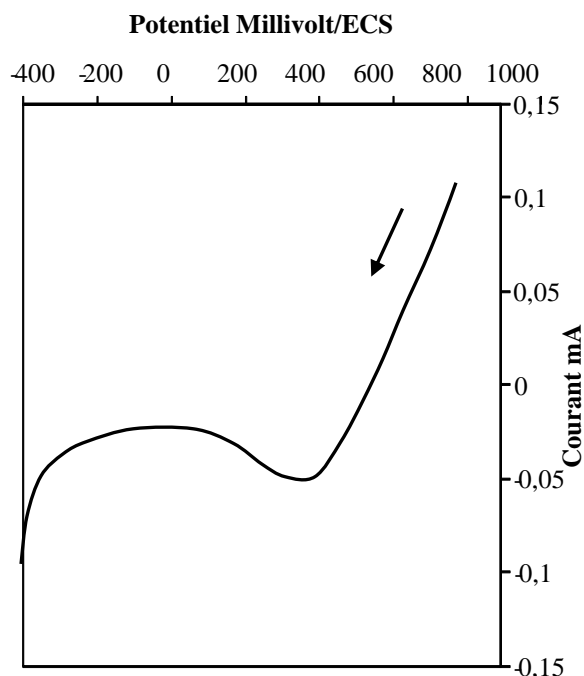


Figure V.29 : Voltamétrie linéaire électrode de graphite dans une solution HCl 0.01N et PdCl₂ 0.01N
 $V_b=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

V.5.4 Caractérisation voltampérométrique de Palladium électrodéposé sur le graphite :

Le voltamogramme de la figure V.30 montre la polarisation du palladium massif dans la solution H₂SO₄ (0.5M).

Sur la branche cathodique apparaît un pic attribuable à la réduction de l'hydrogène adsorbé. Ce pic est obtenu au potentiel de -400mV/ECS, au potentiel de -900mV/ECS,

une augmentation très rapide du courant, due au dégagement d'hydrogène, est observée.

La branche anodique montre une réoxydation de l'hydrogène atomique adsorbé sur la surface formé durant le balayage allé ; l'aire du pic anodique est un indicateur de la surface active de l'électrode.

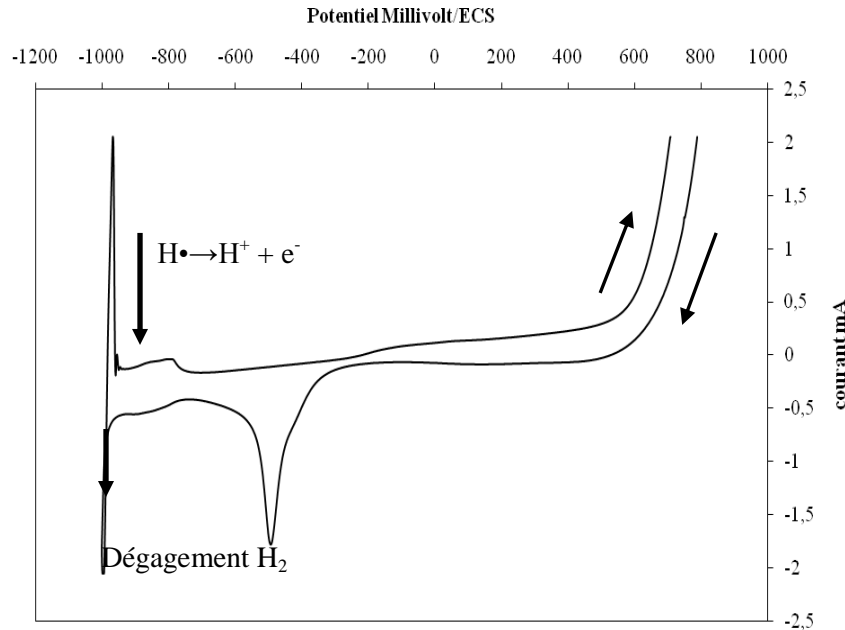


Figure V.30 : Voltamétrie cyclique d'électrode de palladium polycristalline dans une solution H_2SO_4 0.5M, $V_b=100mV.s^{-1}$, $E_i=800mV/ECS$, $E_f=700mV/ECS$

Les voltamogrammes de la figure V.31 représentent le comportement des électrodes de graphite modifiées par électrodéposition de palladium dans une solution de H_2SO_4 (0.5M). Les résultats sont comparés à la figure V.30, qui représente le voltamogramme du palladium massif dans la même solution.

Le pic caractéristique à $E=-400mV/ECS$, correspondant à la réduction de l'hydrogène adsorbé et le pic anodique obtenu du retour sont représentatifs de la présence du palladium.

L'analyse des électrodes élaborées aux potentiels $E=100, 300, 400, 700, -100, -400mV/ECS$, montrent une présence de palladium qui sera confirmée par la suite par les observations microscopique.

L'aire des pics, peut être un indicateur de la quantité de palladium électrodéposée.

Sur tous les voltamogrammes la réduction de l'oxygène dissous est observée, elle est caractérisée par un palier unique qui signifie que, dans ce cas, le processus obéit à une cinétique de réaction à 4 électrons.

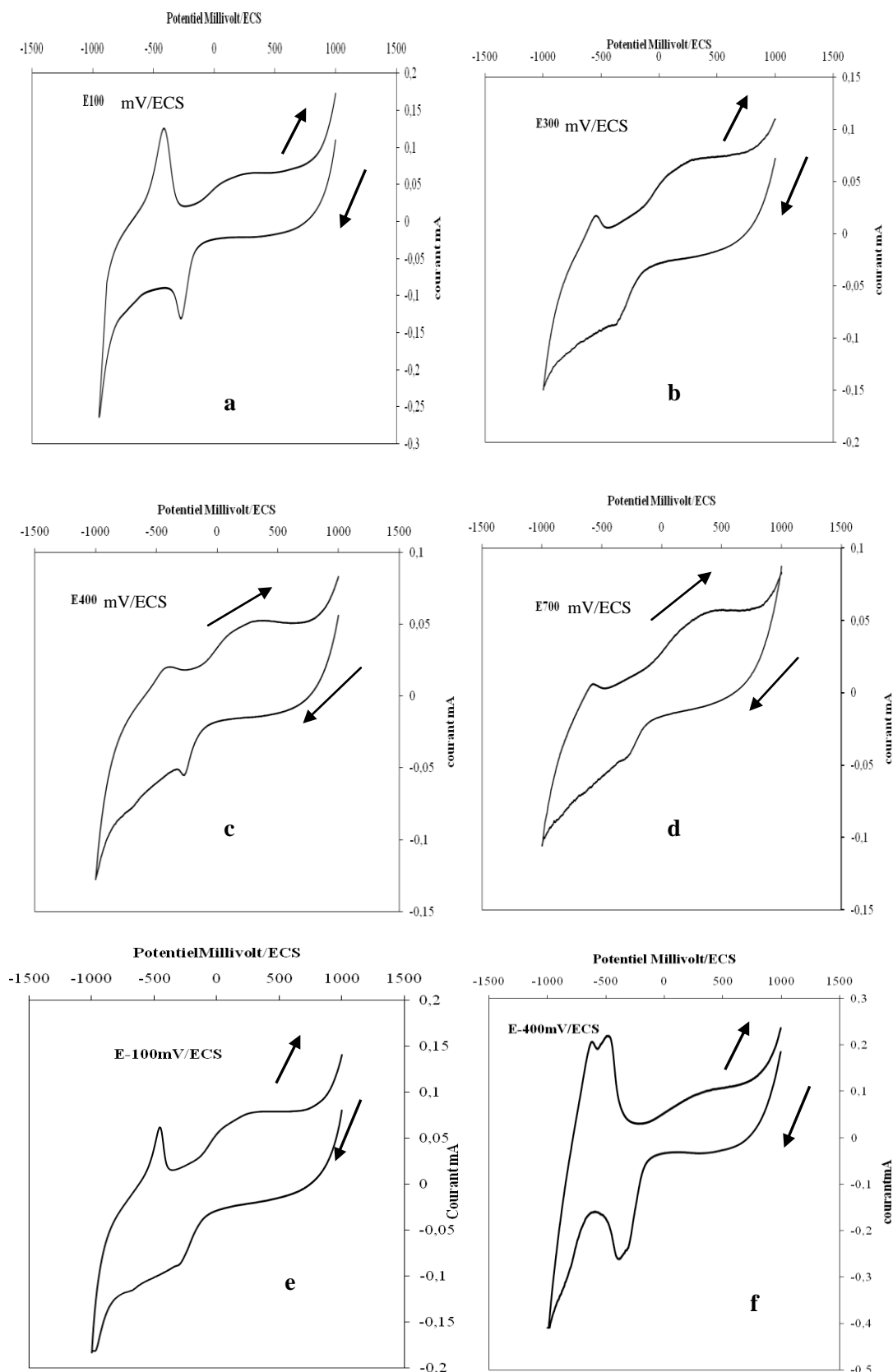
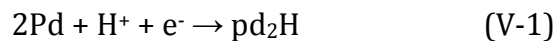


Figure V.31 : Voltametrie cyclique électrode de graphite modifiée par dépôt de palladium en fonction de différent potentiel de dépôt dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b=100mV.s^{-1}$, a :E100, b :E300, c :E400, d :E700, e :E-100, f :E-400 , temps de dépôt 600s

V.5.5 Évaluation coulométrique:

La figure V.32 représente les voltamogrammes de dépôts de palladium à différents potentiels enregistrés en milieu acide (H_2SO_4 0.5M) à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'acquisition de ces courbes nous confirme la présence de palladium. La présence de la zone d'hydrogène se situe entre -400 et $-1000\text{mV}/\text{ECS}$, correspond à l'adsorption (courant négatif) et à la désorption (courant positif) de l'hydrogène sur les surfaces des particules de palladium. Ainsi l'étude de cette région de l'adsorption de l'hydrogène va permettre de déterminer la quantité de palladium déposée, par intégration de la zone d'adsorption d'hydrogène pour chaque potentiel de dépôt. Pour cela, la supposition va être faite que l'hydrogène s'adsorbe sur le palladium pour former un hydrure [54,140].



Cette réduction s'observe pour toutes les courbes à environ $\approx [-300 \text{ à } -400] \text{ mV}/\text{ECS}$ en raison de la forte concentration des ions H^+ dans le milieu utilisé.

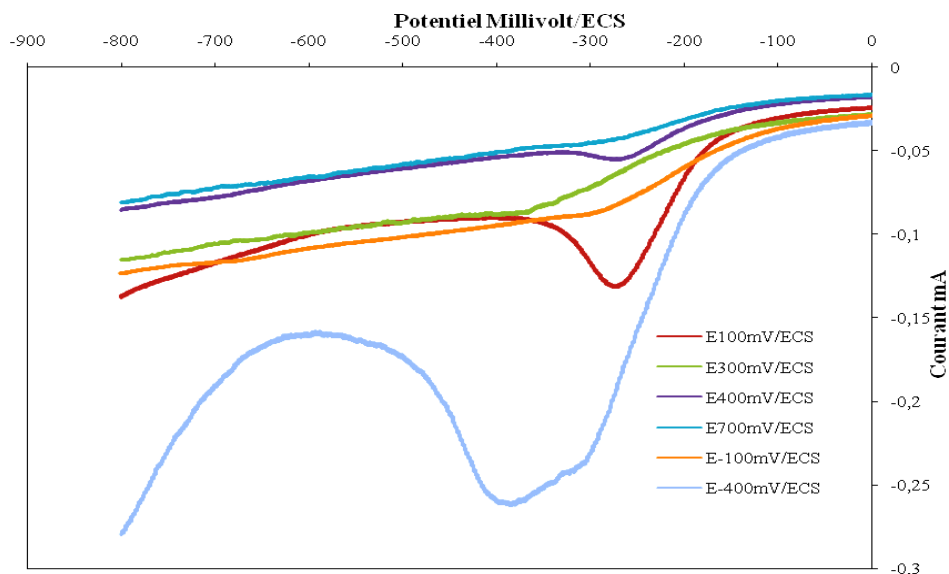


Figure V.32 : Polarisation cathodique de pics d'absorption d'hydrogène dans une solution H_2SO_4 0.5M, $V_b=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le tableau V.4 regroupe les valeurs des quantités d'électricité Q calculées par intégration des aires d'adsorption d'hydrogène sur les particules de palladium électro-déposées et la quantité de palladium déposée. La solution contient 0.06 gr de palladium.

Tableau V.4 : Estimation de la masse de Palladium électro déposée à différents potentiels

Potentiel de dépôt mV/ECS	Qcalculé μC	Masse de Pd mg (10^{-6})
700	0.4	0.22
400	0.77	0.42
300	1.2	0.66
100	2.45	1
-100	2.53	1
-400	7.21	3

Les valeurs reportées renseignent sur les quantités électro-déposées du palladium qui varient avec les potentiels imposés, les valeurs les plus faibles sont obtenues pour les potentiels se trouvant avant le pic de réduction et sur la zone de diffusion de l'espèce électro-active, et au-delà pour les potentiels très négatifs, la quantité de Pd est grande. Ces potentiels correspondent à la réaction d'électrodéposition du palladium ainsi qu'au dégagement d'hydrogène.

V.5.6 Caractérisation microscopique des électrodépôts du Pd :

Les observations microscopiques des particules de palladium déposées sur le graphite ont été réalisées par microscope électronique à balayage muni d'un analyseur EDX. Les micrographies sont représentées par les figures suivantes :

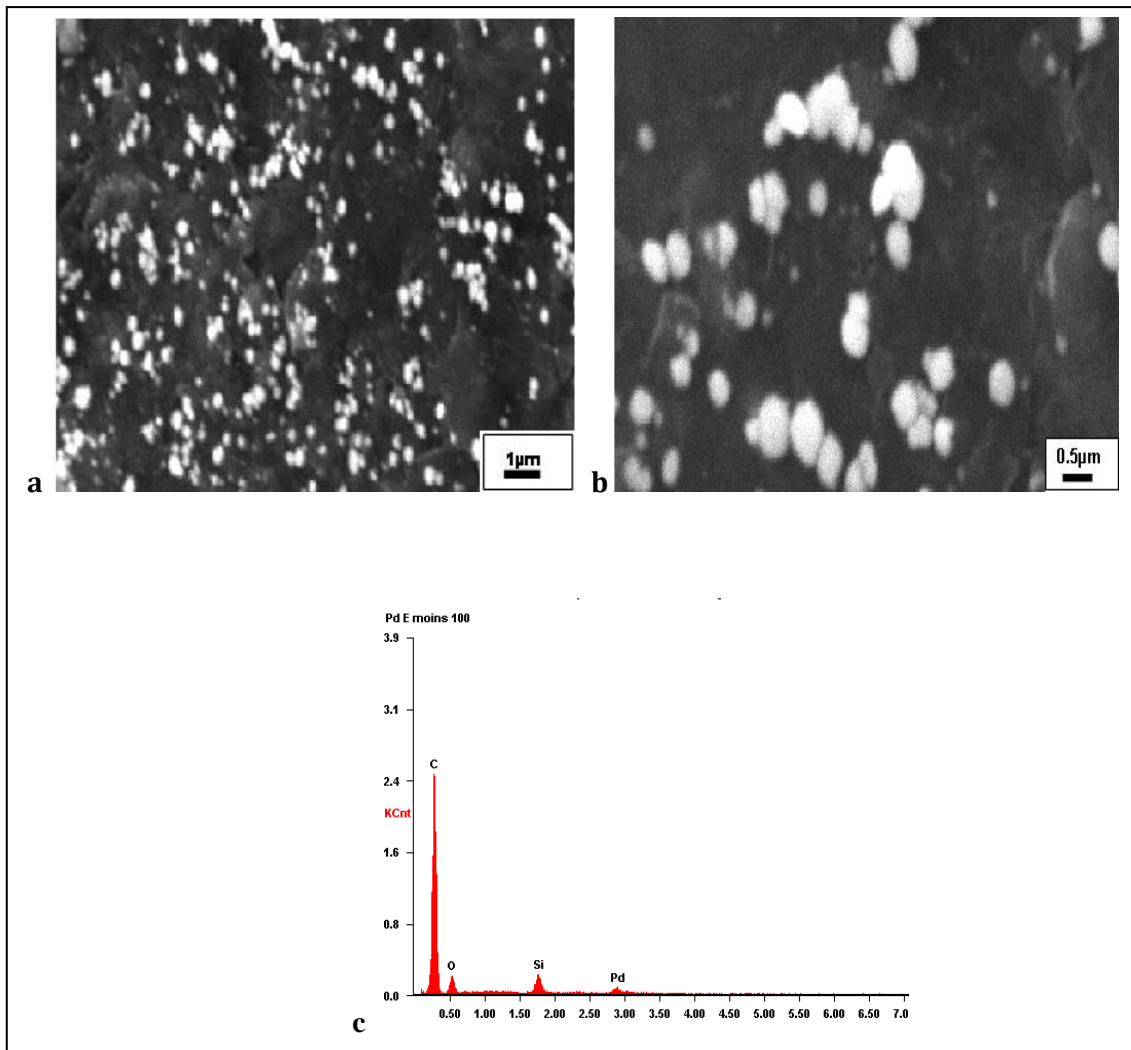


Figure V.33 : Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E=700\text{mV/ECS}$

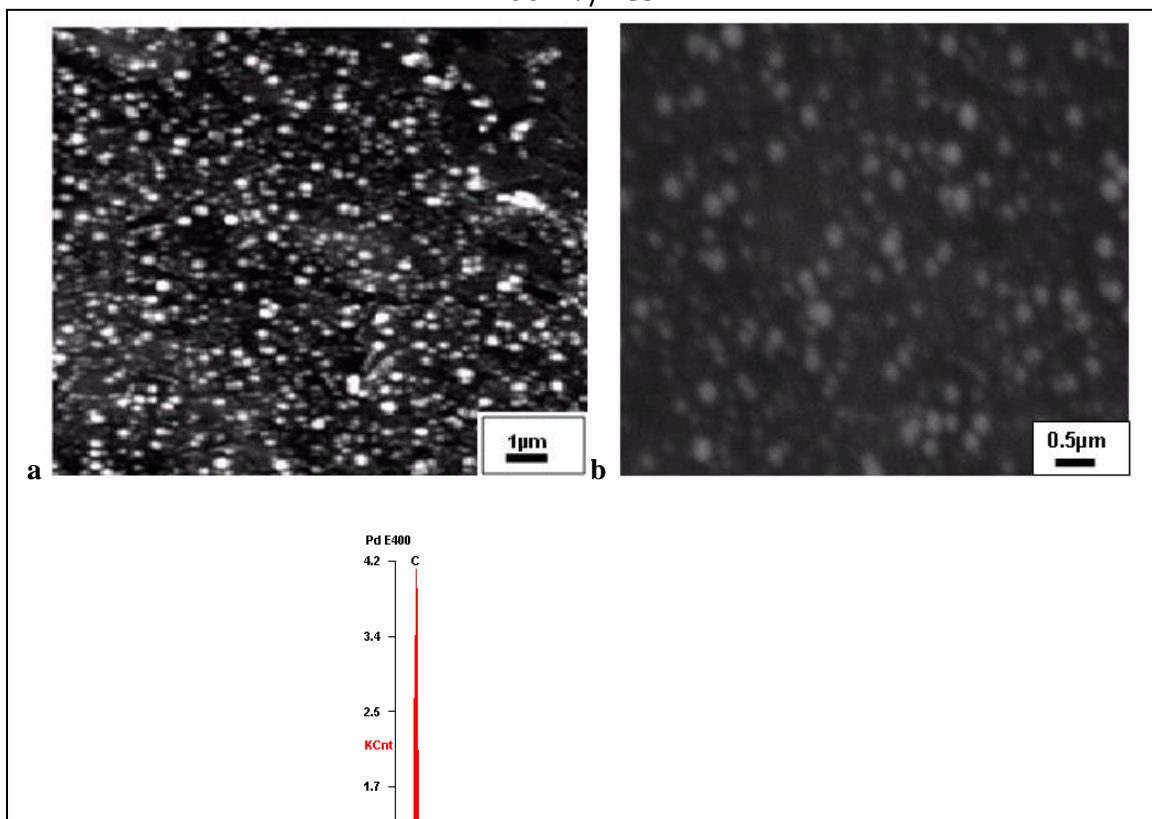


Figure V.34 : Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E=400\text{mV/ECS}$

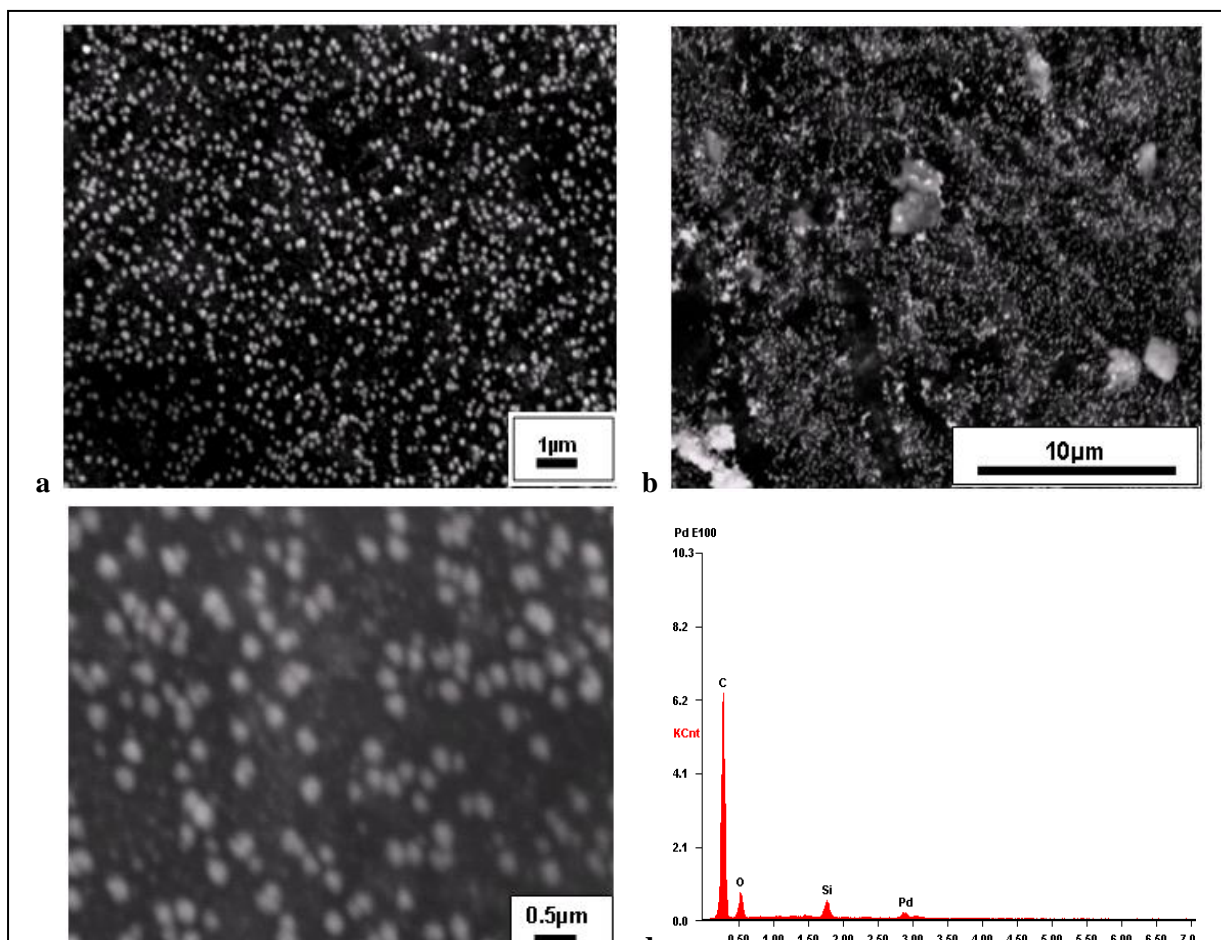


Figure V.35 : Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à
E=100mV/ECS

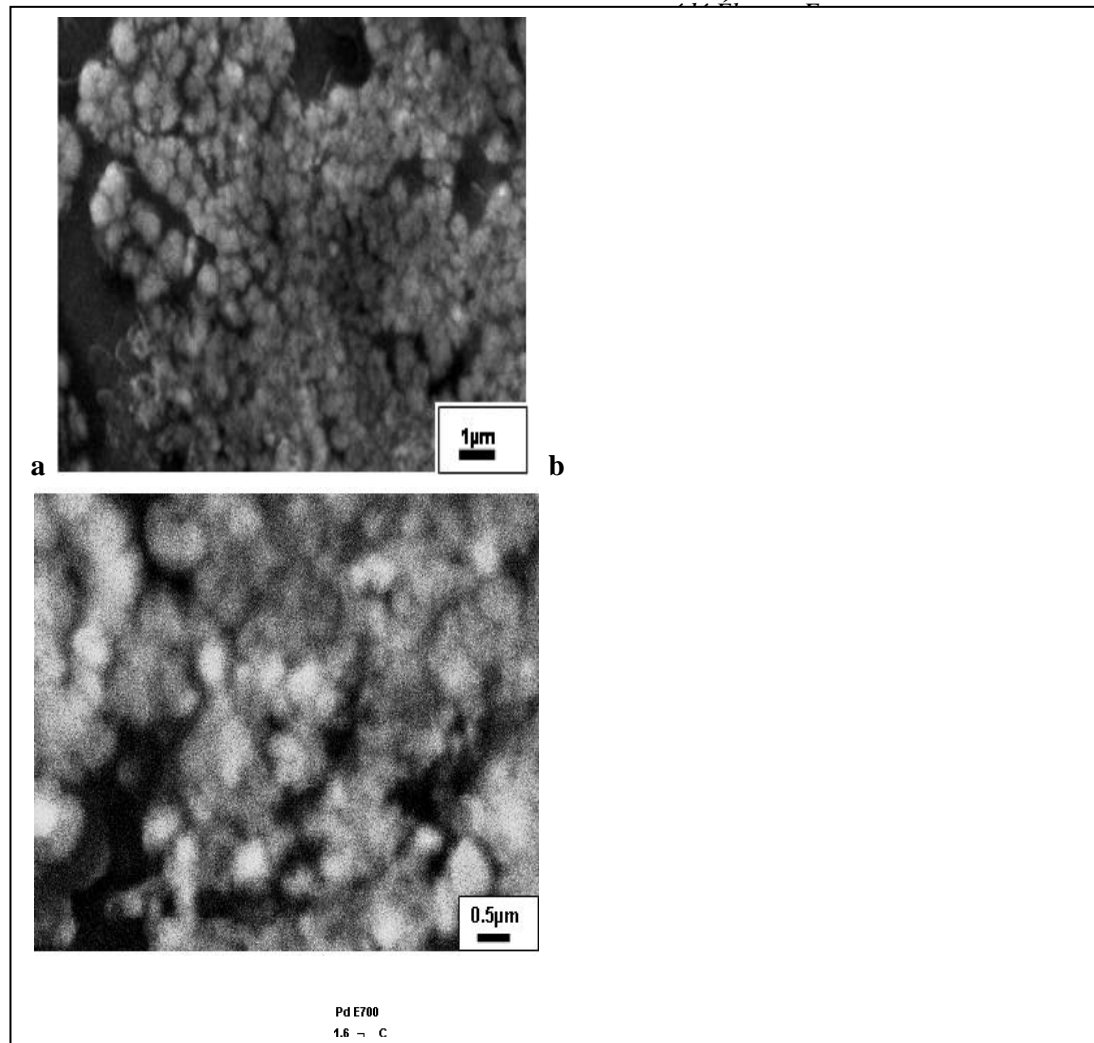


Figure V.36 : Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E = -100\text{mV/ECS}$

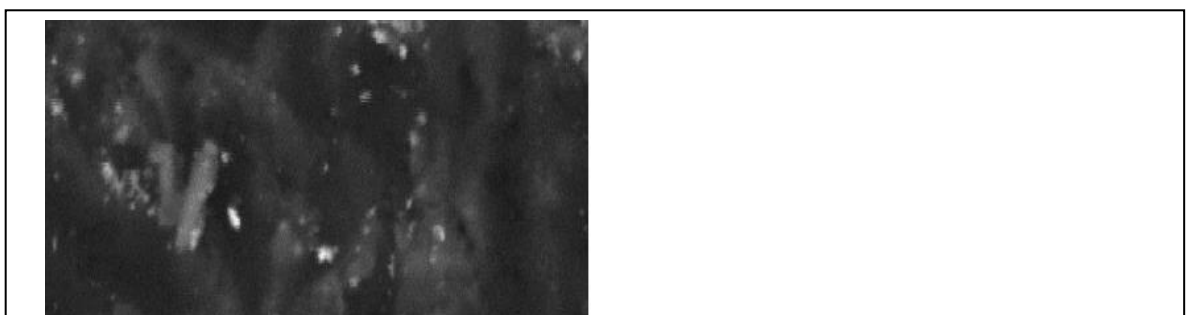


Figure V.37 : Imagerie MEB et EDX de dépôt de palladium sur le graphite à $E = -400\text{mV/ECS}$

Les micrographies obtenues pour l'électrode modifiée correspondent aux potentiels de dépôt appliqués. Au potentiel $E = 700\text{mV/ECS}$, une distribution régulière est observée elle est parsemée de micro-agglomération. La taille, dans ce cas, est de l'ordre de 300nm (pour une particule moyenne).

Au potentiel $E = 400\text{mV/ECS}$ on obtient une même distribution régulière de particules sphériques. Les diamètres estimés varient de 50nm à 100nm .

Le potentiel $E = 100\text{mV/ECS}$ a été réalisé avec 3 grossissements différents, $G \times 6000$, $G \times 10\,000$, $G \times 30\,000$. Tout d'abord un dépôt homogène des particules de Pd sur la surface du graphite est observé. La forme des particules apparaît comme des sphères individualisées, dont la taille est de l'ordre de 50nm à 200nm .

La micrographie V.36 a, au potentiel plus négatif, $E = -100\text{mV/ECS}$ révèle un dépôt totalement différent, les particules sont rassemblées en agglomérations et ont une forme sphérique ; mais les dimensions sont à échelle micrométrique, elles dépassent souvent les 500nm .

Au potentiel plus négatif, $E = -400\text{mV/ECS}$ au potentiel très négatif, les dépôts obtenus sont beaucoup plus massifs et très particuliers. La quantité des agglomérations devient beaucoup plus importante.

L'analyse EDX des surfaces, atteste, dans tous les cas, de la présence du palladium électro déposé dans une composition mère du graphite.

La présence du silicium est un élément constituant du substrat.

V.5.7 Caractérisation par chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est un outil pour étudier le mécanisme de nucléation [141], cette nucléation se déroule en général en 3 étapes : l'étape 1 correspond à la charge de la double couche électrique, ainsi qu'à la formation des premiers germes, l'étape 2 est relative à la croissance des germes et leur recouvrement et l'étape 3 représente le courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution. L'étude chronoampérométrique est réalisée sur l'électrode modifiée du graphite par des particules de palladium. Les transitoires sont enregistrés sur les figures suivantes :

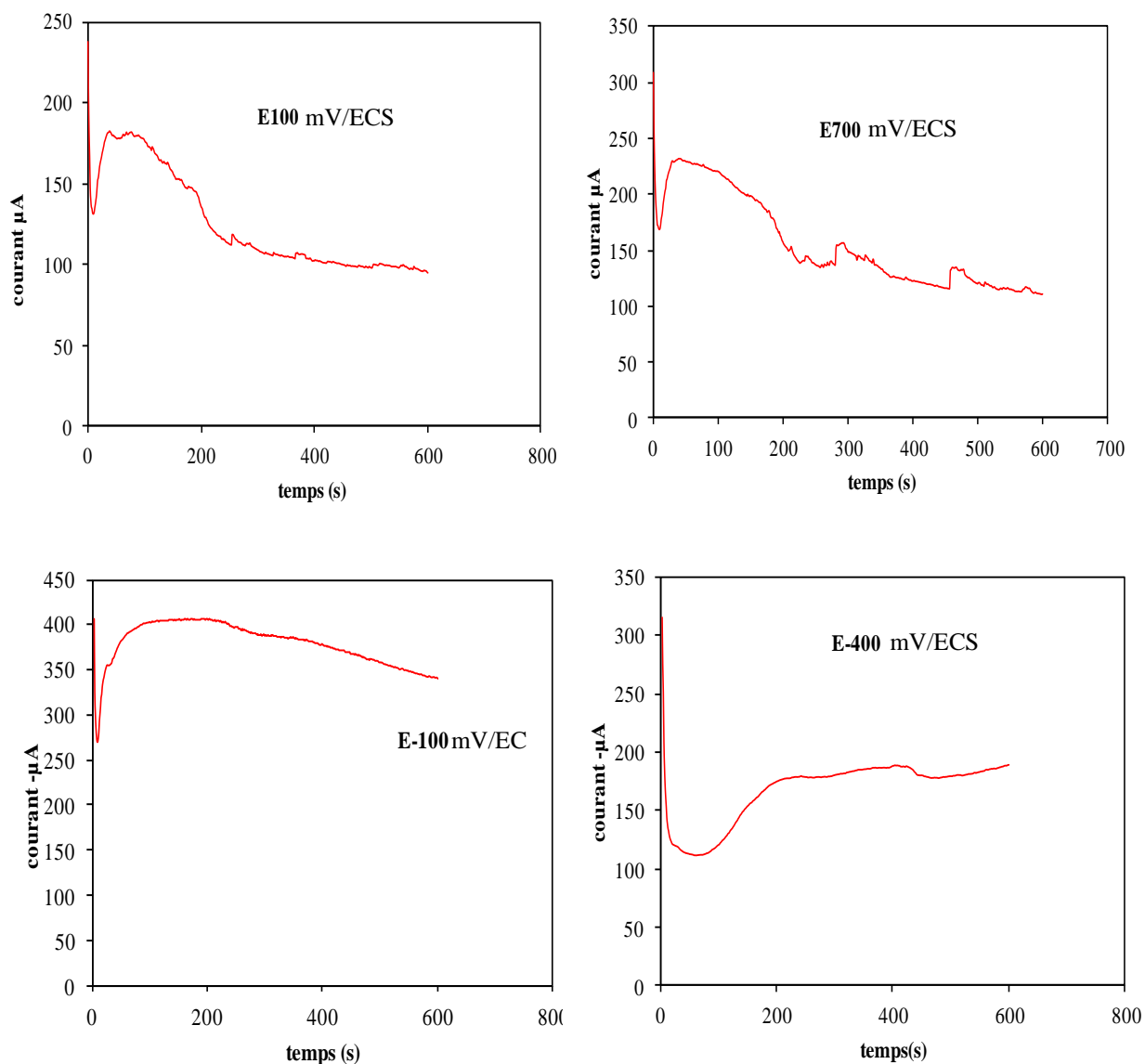


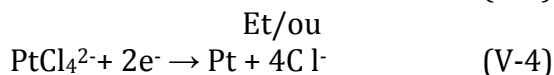
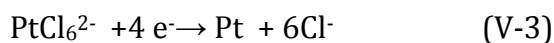
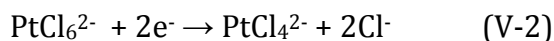
Figure V.38 : Séries de courbes chronoampérométrique d'une solution HCl 0.01N et PdCl₂0.01N sur électrode de graphite à différents potentiel de dépôt E=100, E=700, E=-100 et E=-400 mV/ECS, temps de dépôt 600s.

L'observation de l'ensemble des courbes signale un pic typique du processus de nucléation avec une croissance du nucléide à 3 dimensions limitée par la diffusion de l'espèce électroactive [141-147]. Après le pic de courant relatif au chargement de la double couche, une diminution abrupte du courant, pendant quelques secondes, a été observée puis une augmentation de ce dernier i_m qui correspond à la croissance des germes de palladium sur le graphite, puis le courant se stabilise. Ceci est expliqué par l'existence d'un régime de diffusion régissant la croissance du dépôt formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell.

Les transitoires enregistrés pour des potentiels positifs $E=700\text{mV/ECS}$ et $E=100\text{mV/ECS}$ montrent des vitesses de nucléations rapides car le courant maximal présente des pics. Pour le potentiel $E=-100\text{mV/ECS}$ la nucléation est lente car le pic du courant maximal est large, le potentiel de dépôt $E=-400\text{mV/ECS}$ montre un passage par un minimum puis un accroissement du courant sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes et de leur croissance. On remarque aussi que le transitoire ne présente pas de courant maximal et tend vers des valeurs stationnaires. Dans ce cas, la cinétique de nucléation est très lente, probablement due à la réaction de dégagement d'hydrogène associée à ce potentiel.

V.6 Électrodéposition de particule de platine sur électrode de graphite

Le 3^{ème} métal expérimenté est le platine. Il a été étudié en utilisant l'acide platinique H_2PtCl_6 en accord avec Feltham et al [148]. L'électrodéposition à partir de l'acide platinique se fait en 3 étapes correspondant aux potentiels standards des réactions Redox rapportées par [4].



V.6.1 Dépôt cathodique de platine sur électrode de graphite :

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour fixer les potentiels de dépôt à retenir à partir d'une solution de 1mM de H_2PtCl_6 et une solution de 0.5M H_2SO_4 . Le résultat est rapporté dans les figures V.39 et V.40 :

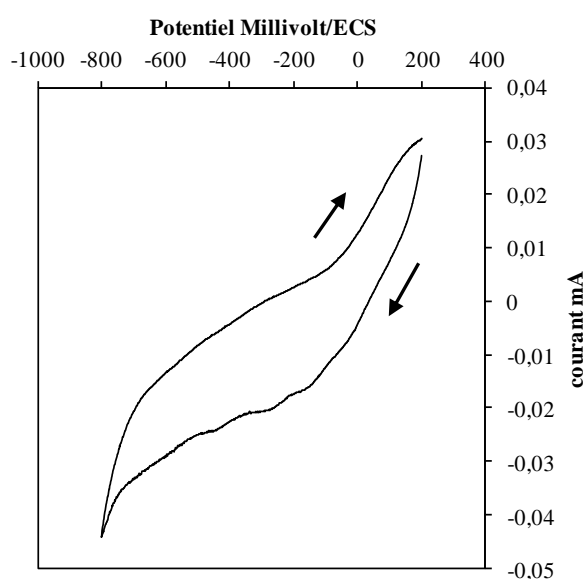


Figure V.39 : Voltamogramme cyclique sur électrode de graphite dans une solution 1mM H_2PtCl_6 et 0.5M H_2SO_4 , $V_b=5mV.s^{-1}$

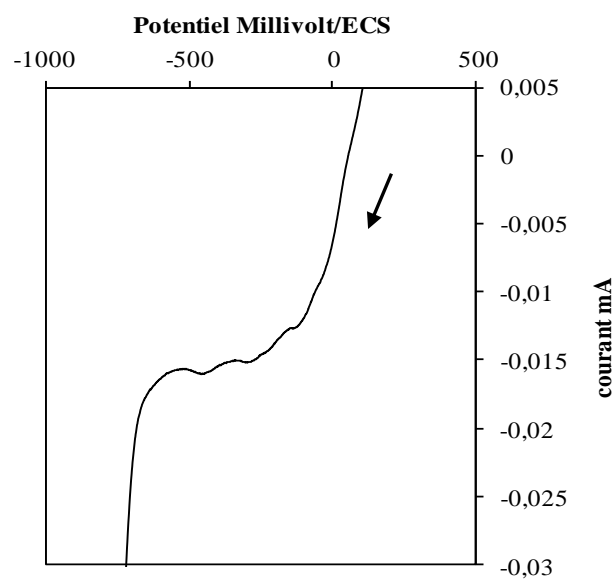


Figure V.40 : Voltamogramme linéaire sur électrode de graphite dans une solution 1mM H_2PtCl_6 et 0.5M H_2SO_4 , $V_b=2mV.s^{-1}$

La figure V.39 représentant la voltamétrie cyclique montre trois pics distincts. Le pic 1 $E_{pic1}=-150mV/ECS$ peut être attribué à la réduction $Pt(IV)$ à $Pt(II)$ équation (V-2), le pic 2 $E_{pic2}= -275mV/ECS$ qui est attribué à la réduction $Pt(IV)$ à $Pt(0)$ équation (V-3) ou $Pt(II)$ à $Pt(0)$ équation (V-4), le pic 3 $E_{pic3}=-450mV/ECS$ doit probablement représenter la réduction des ions hydrogène en hydrogène atomique [149,150]. Au potentiel plus cathodique, la surface est saturée et une recombinaison se produit, de l'hydrogène avec l'hydrogène de la solution, sur les particules de platine déjà formés.

V.6.2 Effet de la vitesse de balayage :

La figure V.41 dépeint les voltamogrammes cycliques enregistrés à différentes vitesses de balayage pour la même solution de 1mM H_2PtCl_6 et 0.5M H_2SO_4 . La figure V.42 démontre la linéarité entre le courant du pic à $E_{pic2}=-275mV/ECS$ et la racine carrée de la vitesse de balayage, dans ce cas le processus de réduction $Pt(IV)/Pt(II)$ à $Pt(0)$ est contrôlé par la diffusion. Les courants des pic1 et 2 augmentent avec la vitesse de balayage, ce qui indique que les deux réactions de réductions du Pt sont fortement irréversibles, comme prévu par la littérature [151].

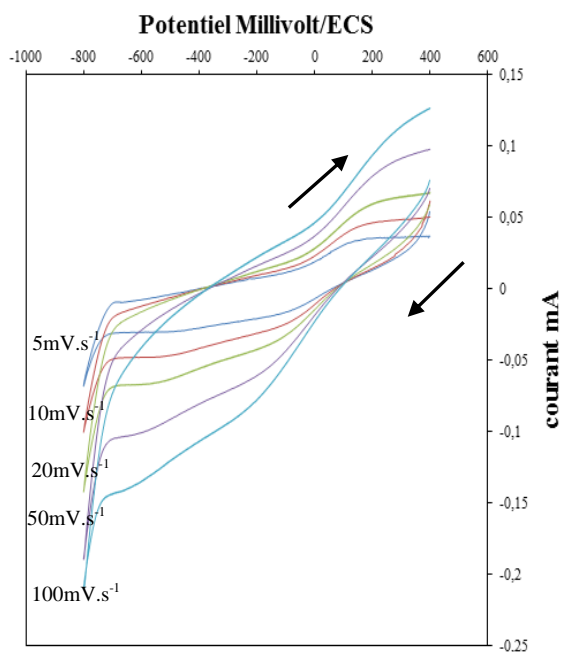


Figure V.41: Voltammogramme cyclique enregistré sur électrode de graphite à différentes vitesses de balayage v pour $1\text{mM H}_2\text{PtCl}_6$.

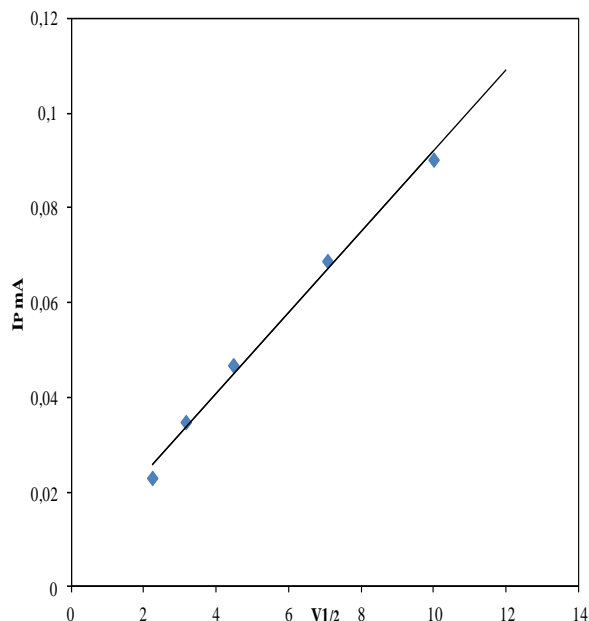


Figure V.42 : La relation linéaire entre le courant du pic I_p et $v^{1/2}$ pour la réduction du Pt et $v^{1/2}$.

V.6.3 Influence du potentiel de dépôt:

Les particules de platine sont électro-déposées sur l'électrode de graphite en imposant 3 potentiels avec un temps de dépôt de 600s dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{M}$. Les potentiels de dépôt afférents aux 3 pics obtenus par voltamétrie, $E_{\text{pic1}} = -150\text{mV/ECS}$, $E_{\text{pic2}} = -275\text{mV/ECS}$, $E_{\text{pic3}} = -450\text{mV/ECS}$ correspondent respectivement à la réduction du Pt(IV) à Pt(II) et du Pt(II) à Pt(0).

Trois potentiels, $E = -100\text{mV}$, $E = -200\text{mV}$ et $E = -400\text{mV/ECS}$ ont été relevés pour effectuer l'électrodéposition. La voltamétrie cyclique de l'électrode modifiée Pt/graphite a été utilisée pour déterminer l'allure des voltammogramme dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{M}$.

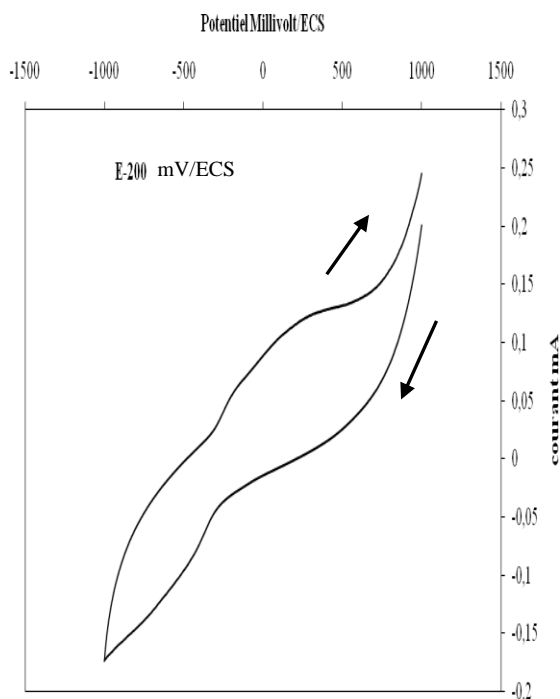


Figure V.43: Voltamétrie cyclique d'électrode modifiée Pt/graphite $E_d = -200 \text{ mV/ECS}$ dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

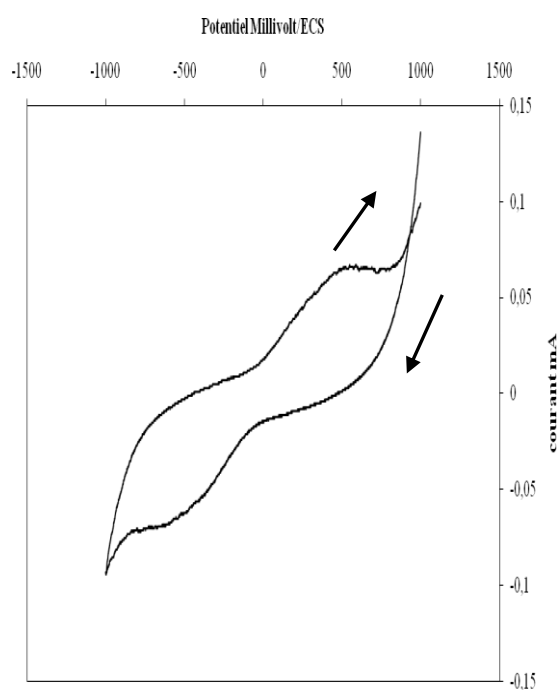


Figure V.44: Voltamétrie cyclique d'électrode de graphite dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

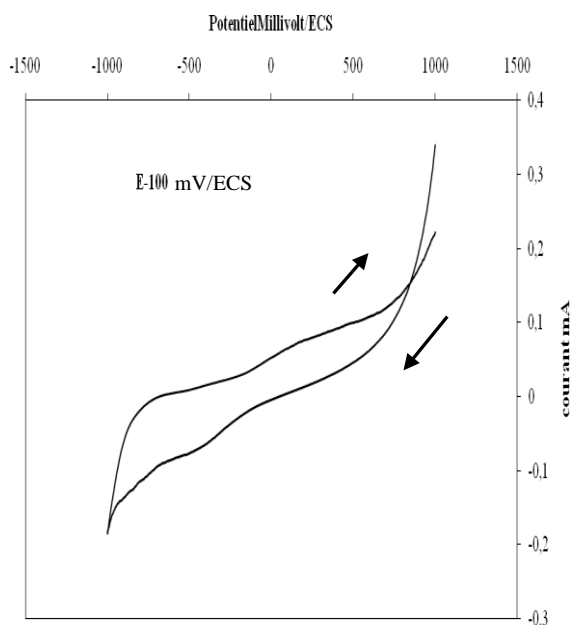


Figure V.45: Voltamétrie cyclique d'électrode modifiée Pt/graphite $E_d = -100 \text{ mV/ECS}$ dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

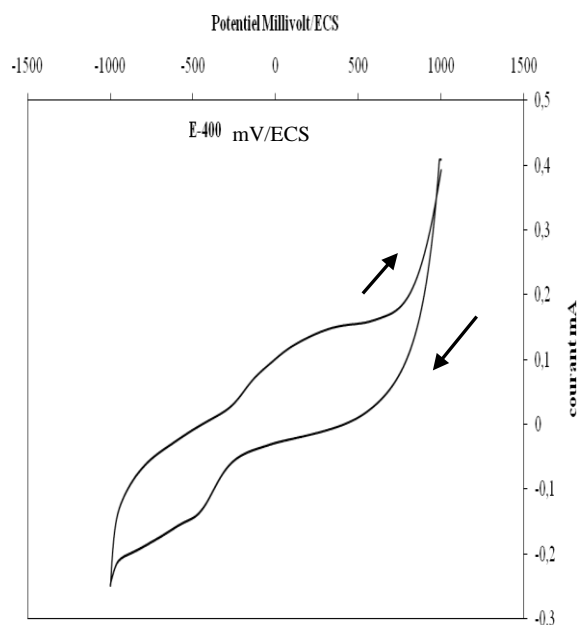


Figure V.46: Voltamétrie cyclique d'électrode modifiée Pt/graphite $E_d = -400 \text{ mV/ECS}$ dans une solution de H_2SO_4 0.5M, $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

Sur cette série de figures, l'allure des voltamogrammes obtenue, après dépôt de platine sur le graphite, est différente de celle du voltamogramme du graphite seul. En effet le courant a augmenté, ce qui confirme que la surface du substrat a été modifiée par le platine. L'allure des voltamogrammes des particules de platine électrodéposées ne présente pas de particularité à cause, probablement, de la faible quantité déposée de platine sur le graphite

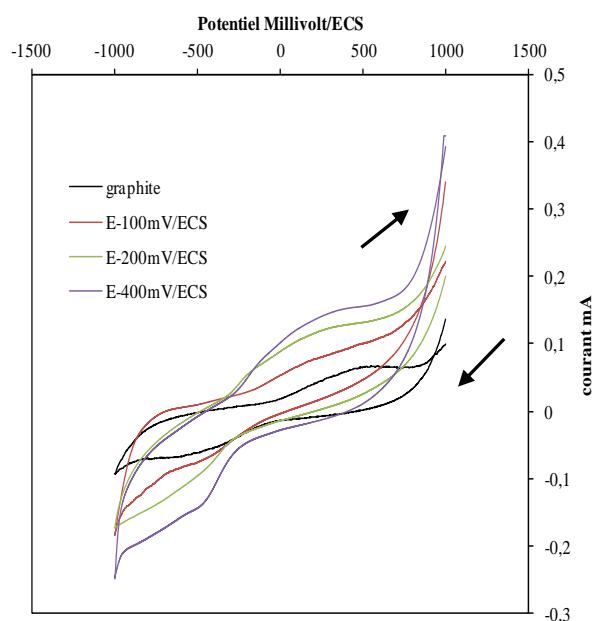


Figure V.47 : Voltamogramme du graphite et les électrodes modifiées Pt/graphite, une solution de H₂SO₄

V.6.4 Caractérisation morphologique des particules de Pt sur électrode de graphite

Afin de décrire l'existence des dépôts à l'interface graphite /platine, les figures de V.48 à V.50 présentent une série de photographies prises en utilisant le MEB accompagné de l'analyse EDX pour la formation de dépôt de particule de platine sur le graphite par voie électrochimique en mode potentiostatique.

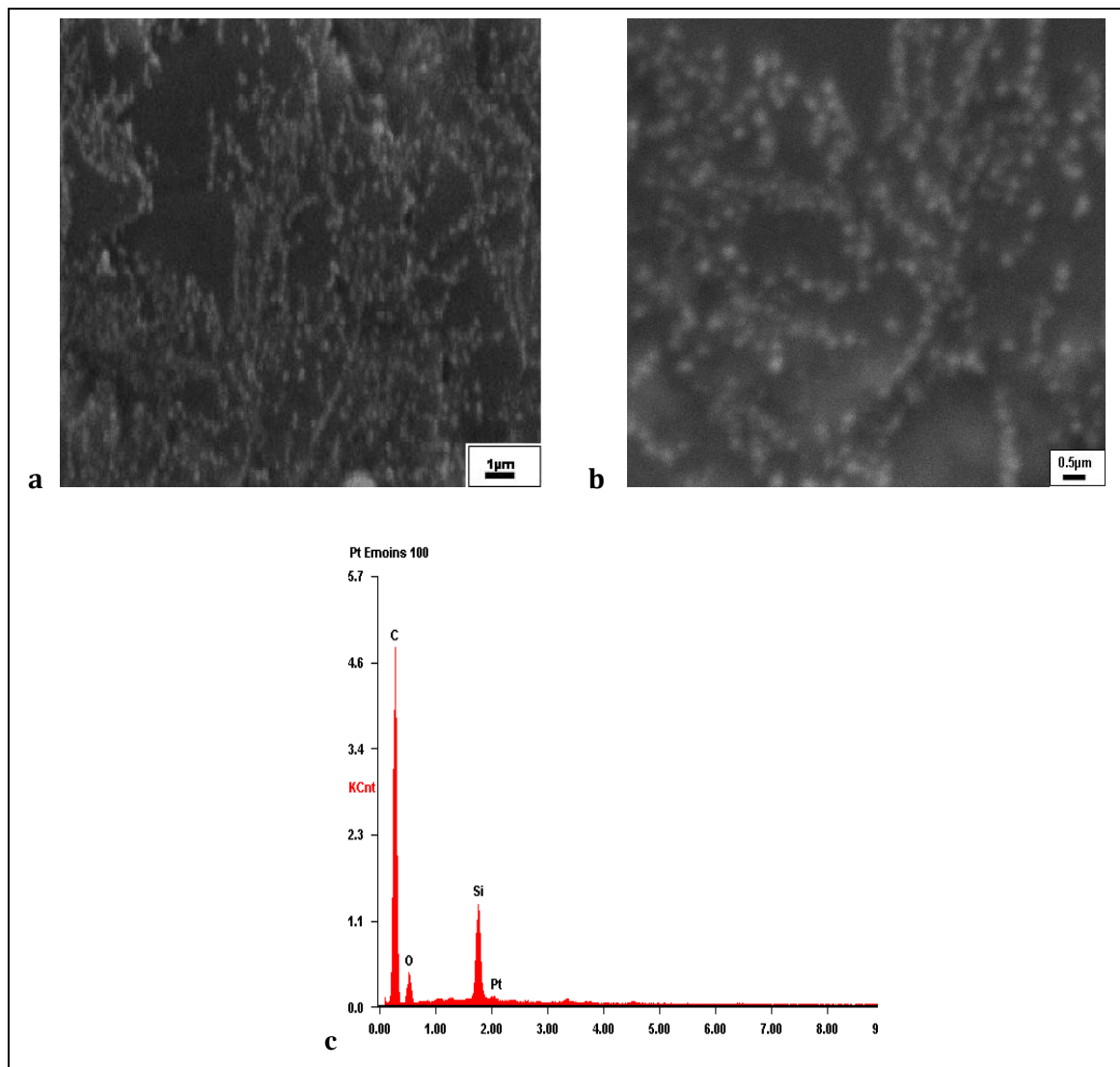


Figure V.48 : Imagerie MEB et EDX de dépôt de platine sur le graphite à $E = -100\text{mV/ECS}$

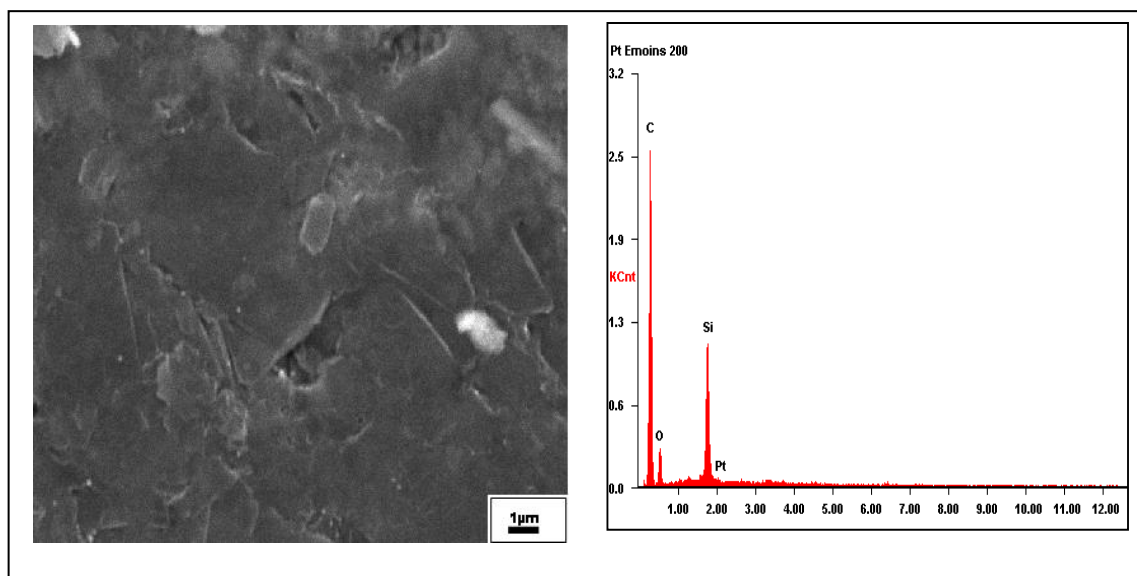


Figure V.49 : Imagerie MEB et EDX de dépôt de platine sur le graphite à $E = -200 \text{ mV/ECS}$

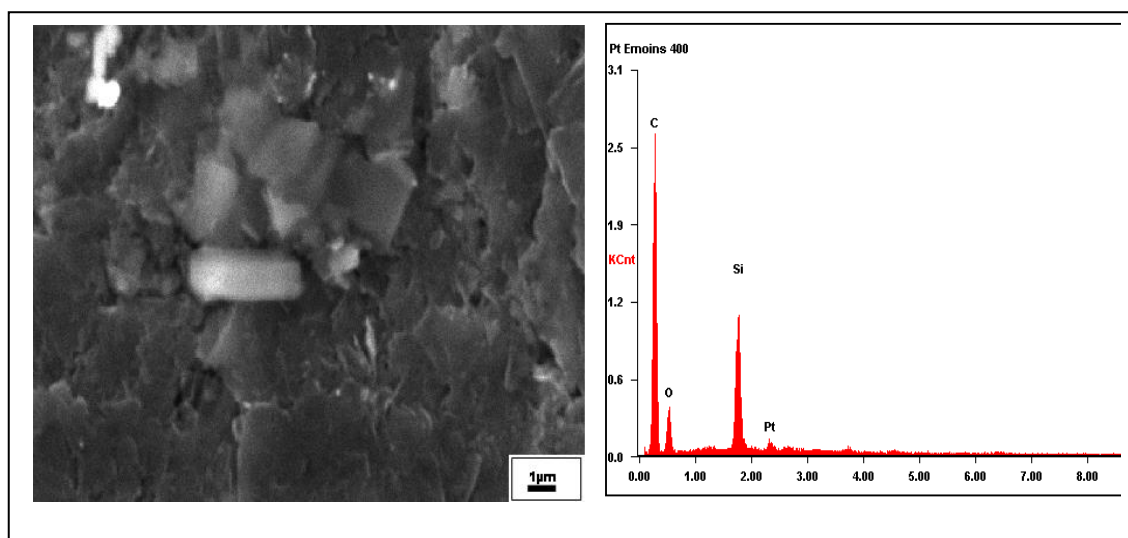


Figure V.50 : Imagerie MEB et EDX de dépôt de platine sur le graphite à $E = -400 \text{ mV/ECS}$

L'analyse structurale par les images MEB de l'électrodéposition du platine sur substrat de graphite indique qu'au potentiel $E = -100 \text{ mV/ECS}$ des particules de platine électro déposés à échelle nanométrique $\leq 50 \text{ nm}$ sont obtenues avec une croissance régulière sous forme de chaînes. Chaque chaîne est composée de nanoparticules 10-50 nm de diamètre, elles ont des longueurs estimées sur l'image du MEB de 1.5 à 2 cm, pour les potentiels $E = -200 \text{ mV/ECS}$ et $E = -400 \text{ mV/ECS}$ correspond à la présence de

particules distribuées de manière aléatoire, le dépôt n'est ni uniforme ni homogène sur la surface du graphite, et à -400mV/ECS il ne montre pas la présence de particules mais de cristallites de platine.

V.6.5 Caractérisation par chronoampérométrie :

Le processus de nucléation de particule de platine électro-déposées sur électrode de graphite par différents potentiels imposés -100 , -200 et -400mV/ECS ont été analysés par les transitoires $i-t$ qui sont enregistrés dans les figures suivantes :

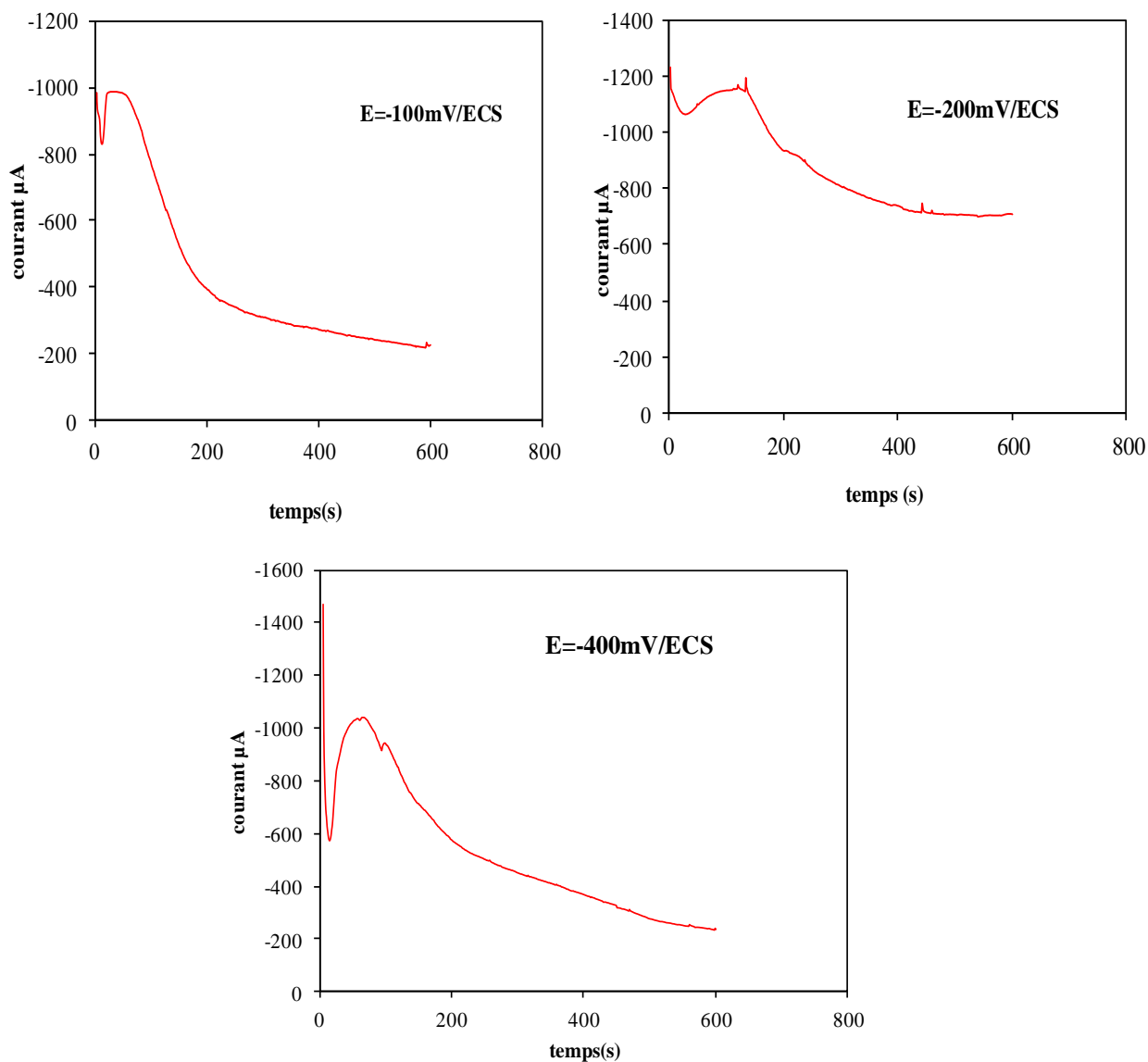


Figure V.51 : Courbes chronoampérométrique $i-t$ pour l'électrodéposition du platine dans une solution $1\text{mM H}_2\text{PtCl}_6$ et H_2SO_4 0.5M sur électrode de graphite, temps : 600s et à $E = -100\text{mV/ECS}$, -200mV/ECS , -400mV/ECS .

La figure V.51 montre une série de transitoires de courant en fonction du temps obtenus à différents potentiels de dépôt, et ce, à partir d'une solution de $1\text{mM H}_2\text{PtCl}_6$ et H_2SO_4 0.5M électro-déposée sur électrode de graphite avec un temps de dépôt de 600s . Ces valeurs de potentiels sont sélectionnées de la courbe de polarisation représentant des pics de réduction de Pt(IV) ou Pt(II) en Pt(0) (voir figure V.42). Ces transitoires sont caractérisés par un fort courant cathodique initial et un temps assez court pour charger la double couche, suivi par une augmentation cathodique du courant jusqu'à un maximum, puis une diminution progressive du courant avec le temps, jusqu'à ce que le courant diffusionnel atteigne une limite i_L . Ces transitoires sont typiques d'une croissance à 3 dimensions contrôlée par la diffusion de l'espèce électro active vers la surface d'électrode [152], dans ces conditions, le courant obéit à l'équation de Cottrell [153]. Par ailleurs, les transitoires de courant aux potentiels imposés de -100mV/ECS , -200mV/ECS et -400mV/ECS montrent une première zone ascendante, correspondant à la formation et à la croissance des germes, suivi d'une diminution du courant après le passage du courant maximum ce qui annonce que la croissance est sous contrôle diffusionnel. Néanmoins, au potentiel $E = -100\text{mV/ECS}$ le courant maximal présente un large pic par rapport aux autres potentiels ; ce qui indique que l'étape de germination est lente à cause, probablement, de la formation des chaînes observées sur le microscope électronique à balayage.

V.7 Conclusion :

L'électrochimie combinée au microscope électronique à balayage est une approche expérimentale satisfaisante pour l'étude des phénomènes de croissance des particules micro ou nano-structurées. Ainsi nous avons pu établir une corrélation claire entre la morphologie des particules à faible dimension et leurs conditions d'élaboration. Le potentiel de dépôt influence la morphologie de dépôt de métaux nobles Au , Pd , Pt sur le substrat de graphite. En effet, le dépôt d'or sur le graphite indique un dépôt dès le début de la réaction de réduction de l'ion tétrachloraurique. Ainsi au potentiel 900mV/ECS et 700mV/ECS on observe, au moyen de l'imagerie MEB la présence de particules de faibles dimensions à échelle nanométrique estimée de $50\text{-}100\text{nm}$. La distribution de ces derniers, est uniforme et homogène sur la surface du substrat. Aux potentiels 500mV/ECS et -500mV/ECS , la densité des particules d'or électro-déposées est plus importante mais ; les dimensions de ces dernières sont plus grandes $100\text{-}250\text{nm}$. On déduit donc que plus le potentiel imposé est négatif, plus grandes sont les particules d'or électro-déposées. Le système palladium-graphite démontre des conditions d'élaboration différentes : le potentiel de dépôt 700mV/ECS correspondant au début de réduction des sels de palladium où les particules de palladium électro-déposées sont sous forme sphériques avec un dépôt régulier. Les potentiels du pic 400mV/ECS et 100mV/ECS correspondant au palier de diffusion montrent des particules de distribution homogène sur la surface du graphite avec des dimensions à échelles nanométriques. Pour les potentiels plus négatifs -100 et -400mV/ECS on constate un dépôt massif de palladium car ce potentiel correspond au potentiel de dégagement d'hydrogène.

L'électrodéposition de nanoparticules de palladium sur le graphite est favorisée, sur le pic et la zone de diffusion de l'espèce électro active, pour le potentiel correspondant au début de la réduction des sels de palladium le dépôt présente des

particules d'assez grande échelle. Au potentiel très négatif le dépôt existant est associé au dégagement d'hydrogène.

L'étude de l'électrodéposition du platine sur le graphite montre que le potentiel $E = -100\text{mV/ECS}$ est favorable au dépôt de nanoparticules sous formes de chaînes.

L'analyse de dépôt de métaux nobles Au, Pd, Pt sur substrat de graphite mené par la chronoampérométrie révèle des transitoires de courant temps identiques, ainsi pour le dépôt d'or l'étude voltamétrique nous a montré que le dépôt d'or s'effectue par nucléation et que la croissance des germes était tridimensionnelle (3D) selon les transitoires $i(t)$. L'évolution du courant en fonction du temps est sensible au potentiel imposé. Plus le potentiel diminue plus le courant maximal est important, le courant croît et passe par un maximum avant de tendre vers une valeur stationnaire ce passage par un maximum caractérise la formation d'un dépôt par un mécanisme de nucléation, pour les quatre potentiels étudiés le pic est intense car les germes sont nombreux et la coalescence des cristallites se produit très rapidement que l'étude cinétique de formation de dépôt s'avère être impossible dans nos conditions d'étude.

Pour le dépôt de palladium, l'allure des transitoires montrent qu'il s'agit d'une nucléation 3D, la décharge de la double couche est rapide et la vitesse de nucléation augmente avec le potentiel de dépôt $E = 700\text{mV/ECS}$ et $E = 100\text{mV/ECS}$. Le transitoire enregistré pour le potentiel $E = -100\text{mV/ECS}$ désigne un pic large qui traduit une nucléation lente, alors que le transitoire à $E = -400\text{mV/ECS}$ montre, après un passage par un minimum, que le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes et de leur croissance. Le courant ne présente pas de maximum, il tend, plutôt, vers une valeur stationnaire et à ce potentiel la nucléation est très lente.

Sur le platine on constate que les courbes ont l'allure typique d'un mécanisme de nucléation tridimensionnelle, les transitoires à -100mV , -200mV et -400mV/ECS montrent une partie ascendante correspondant à la formation et à la croissance des germes, alors que la diminution du courant, après le maximum, indique que la croissance est sous contrôle diffusionnel. Il est à noter, également, que pour le potentiel -100mV/ECS le pic s'étale avant de chuter ce qui indique que l'étape de germination est un peu lente à cause probablement à la formation des chaînes de nanoparticules.

V.8 Réaction de réduction d'oxygène sur les particules d'Or, de Palladium et de Platine sur support de graphite

V.8.1 Introduction

L'étude de la réaction de réduction d'oxygène revêt une grande importance dans le domaine de la conversion énergétique en générale [154] et, particulièrement, dans le procédé Electro-Fenton. Cette partie présente les résultats de l'étude de l'activité catalytique de l'or, le palladium et le platine électro-déposé sous forme de nanoparticules sur le substrat de graphite. Ces nanoparticules sont considérées comme des nano-électrodes avec une grande activité électro-catalytique [155, 156]. La polarisation cathodique sur les électrodes modifiées par les catalyseurs (Au, Pd, Pt) confirme l'effet catalytique par l'obtention d'un déplacement des potentiels vers des valeurs plus positifs, et donne des courbes plus sensibles à la double réduction d'oxygène en peroxyde d'hydrogène.

L'amélioration de l'efficacité d'un catalyseur doit passer, nécessairement, par le développement de nouveaux matériaux, disponibles, non polluants pour l'environnement. L'une des options consiste à déposer des métaux nobles sous formes de cristallites sur l'électrode de graphite.

V.8.2 Étude de réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite modifiée par des particules d'Or :

Les électrodes élaborées par dépôts de métaux sur le graphite, comme support, ont été utilisées pour la réduction de l'oxygène dissous. Les potentiels de dépôts utilisés pour la confection des électrodes sont : 900mV/ECS, 700mV/ECS, 500mV/ECS et -500mV/ECS sachant que ces valeurs de potentiel ont été choisies à partir des courbes de polarisation (voltamétrie linéaire).

La réduction d'oxygène a été expérimentée dans un milieu H_2SO_4 0.5M. Lequel a été chargé d'oxygène par un barbotage d'air durant 1 heure, et cela, invariablement pour toutes les expériences.

V.8.2.1 Réduction d'oxygène sur électrodes élaborée à E=900mV/ECS :

Les électrodes utilisées dans cette expérience ont été élaborées au potentiel $E=900mV/ECS$ correspondant au début du voltamogramme de la figure V.1.

La réduction de l'oxygène a été réalisée par voltamétrie linéaire : d'abord sur électrode de graphite à l'état brut, puis sur électrodes de graphite modifiée par électrodéposition d'or. Les résultats sont représentés par les figures V.52 et V.53.

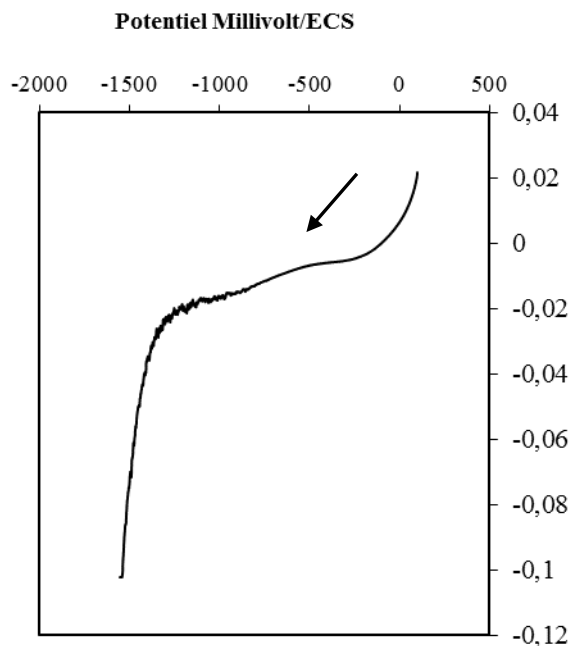


Figure V.52 : Courbe de polarisation cathodique sur électrode de graphite dans une solution H_2SO_4 0.5M ,1h d'aération, $V_b=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

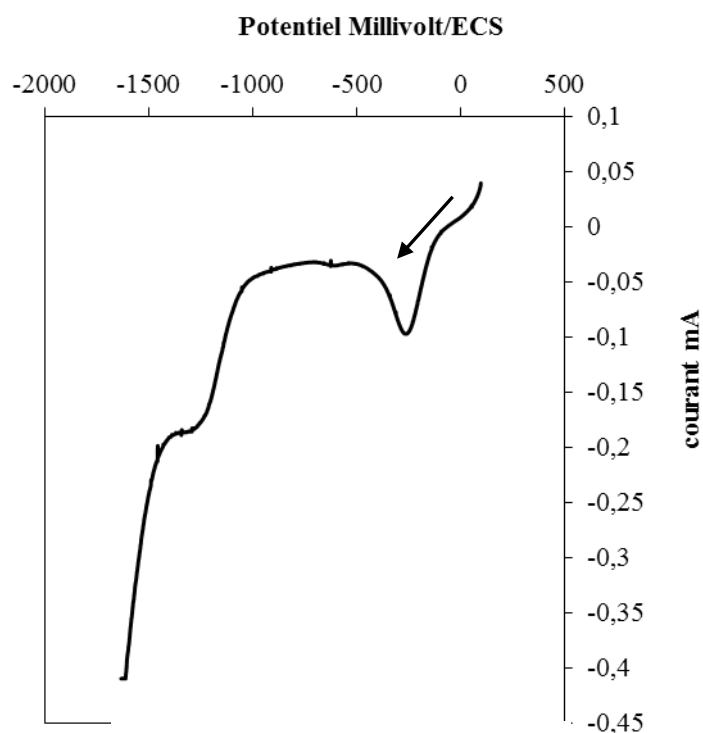


Figure V.53 : Voltamétrie linéaire d'électrode de graphite modifiée par des particules d'or ($E_{\text{imp}}=900\text{mV}/\text{ECS}$, $t_d=600\text{s}$) dans une solution de H_2SO_4 0.5M ,1h d'aération, $V_b=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le voltamogramme réalisé sur le graphite seul (sans dépôt d'or) est représenté par la figure V.52, la réduction de l' O_2 qui se fait à des potentiels respectivement -500 à -800mV/ECS pour la première vague et de -800 à -1300mV/ECS pour la deuxième vague. La première gamme de potentiel correspond à la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène et la deuxième gamme de potentiel représente la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau à partir de -1300mV/ECS. Au-delà, l'augmentation brusque du courant correspond au dégagement de H_2 . La figure V.53 montre un pic et un palier de réduction. Ce premier pic est d'un potentiel de $E=-200\text{mV}/\text{ECS}$ alors que le palier s'étend de $E=-1200$ à $E=-1300\text{mV}/\text{ECS}$. Le pic au potentiel -200mV peut représenter la première réaction de réduction de l' O_2 en H_2O_2 ou bien il peut être dû à la réduction de l'oxyde d'or (Au_2O_3). Le palier, quant à lui, correspond à la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau.

Les deux figures montrent une différence de comportement entre l'électrode de graphite et celle du graphite modifiée par le dépôt d'or. La gamme de potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène, en peroxyde d'hydrogène sur l'électrode de graphite chargée d'or, apparaît plus large. Elle présente un pic de réduction qui n'apparaît pas sur l'électrode de graphite. Ce résultat peut être attribuable au nombre et à la densité des particules électro-déposées à $E=900\text{mV}/\text{ECS}$ $t_d=600\text{s}$. Les

particules d'or électro-déposées sur le graphite peuvent être considérées comme une nano-électrode individualisée. Voir les imageries de la figure (V.15).

Les courbes de la figure V.54, montrent le comportement d'une électrode de graphite non modifiée et celle d'une électrode modifiée par Au sur graphite aux mêmes conditions de travail.

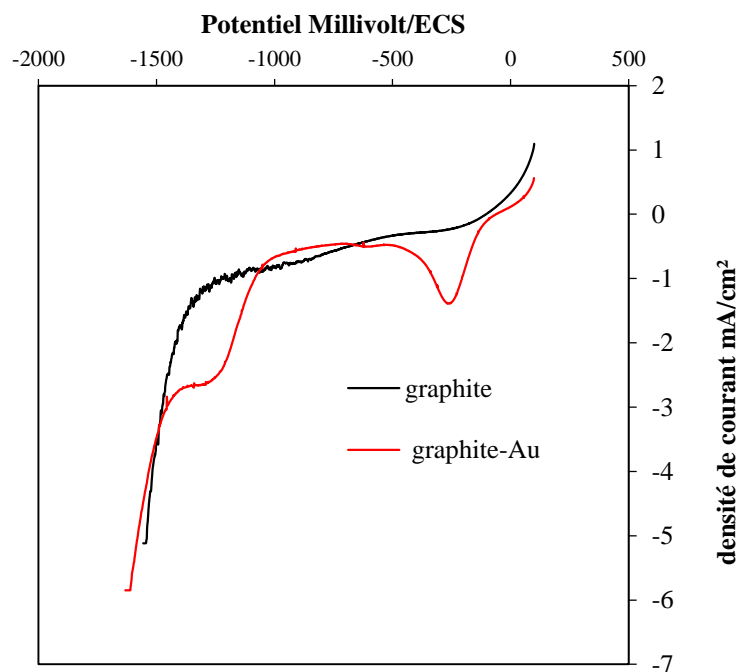


Figure V.54 : Superposition des courbes de polarisation cathodiques des 2 matériaux d'électrodes : particules de Au électro-déposé sur graphite, Graphite seul.

Les électrodes de graphite modifiées par électrodéposition d'or donnent des résultats très différents comparés à ceux obtenus sur l'électrode massive.

Les pics et paliers des 2 réductions de l'oxygène en H_2O_2 et H_2O_2 en H_2O apparaissent dans les domaines de potentiels très séparés. L'activité de l'électrode devient par conséquent, beaucoup plus remarquable en terme d'efficacité.

Les électro-dépôts, de par leur taille, confèrent à l'électrode modifiée des propriétés beaucoup plus intéressantes et semblent avoir une meilleure activité.

V.8.2.2 Réduction d'oxygène sur électrodes élaborée à $E=700\text{mV/ECS}$:

Le potentiel $E=700\text{mV/ECS}$ sur la courbe de polarisation représente le pic de réduction des ions $AuCl_4^-$ adsorbés sur l'électrode de graphite. La modification de l'électrode sur la réaction de réduction d'oxygène est représentée par la figure V.55.

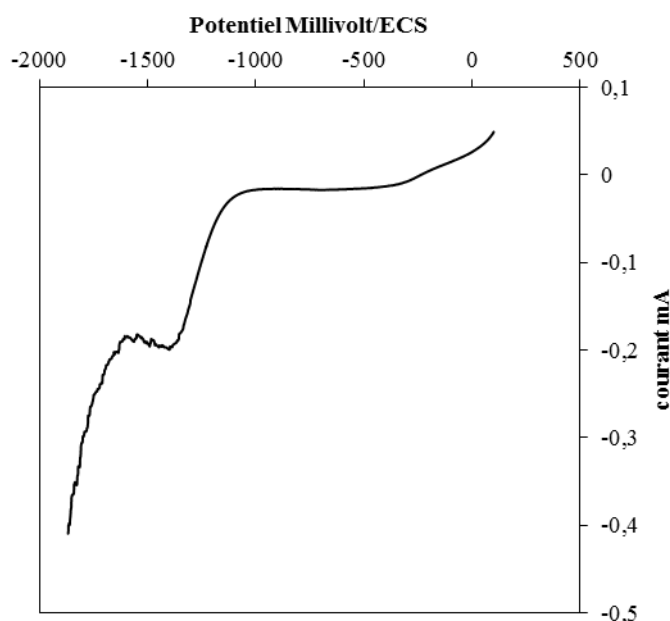


Figure V.55 : Voltamétrie linéaire d'électrode de graphite modifiée par des particules de Au ($E_{imp}=700\text{mV/ECS}$, $t_d=600\text{s}$) dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{M}$, 1h d'aération, $V_b=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,

Le voltamogramme de la figure V.55 présenté est différent de celui obtenu dans la figure V.53, correspondant à $E=900\text{mV/ECS}$. Le pic $E_p -200\text{mV/ECS}$ est remplacé par un palier de réduction de l'oxygène qui s'effectue dans le domaine de potentiel comparable à celui obtenu pour un potentiel imposé de $E=900\text{mV/ECS}$. Le 1^{er} palier se trouve à $[-200 -1077]$ mV/ECS et le 2^{ème} palier à $E [-1300 -1500]$ mV/ECS. La différence entre les deux courbes réside dans le fait que le courant obtenu au potentiel imposé $E=900\text{mV/ECS}$ est très supérieur, ceci étant dû, probablement, à la densité des particules électro-déposées qui sont différentes.

V.8.2.3 Réduction d'oxygène sur électrode élaborée à $E=500\text{mV/ECS}$:

Au potentiel imposé $E=500\text{mV/ECS}$, l'électrode élaborée pendant 600s, a été utilisée pour la réduction d' O_2 selon les conditions expérimentales précédentes (barbotage d'air pendant 1h)

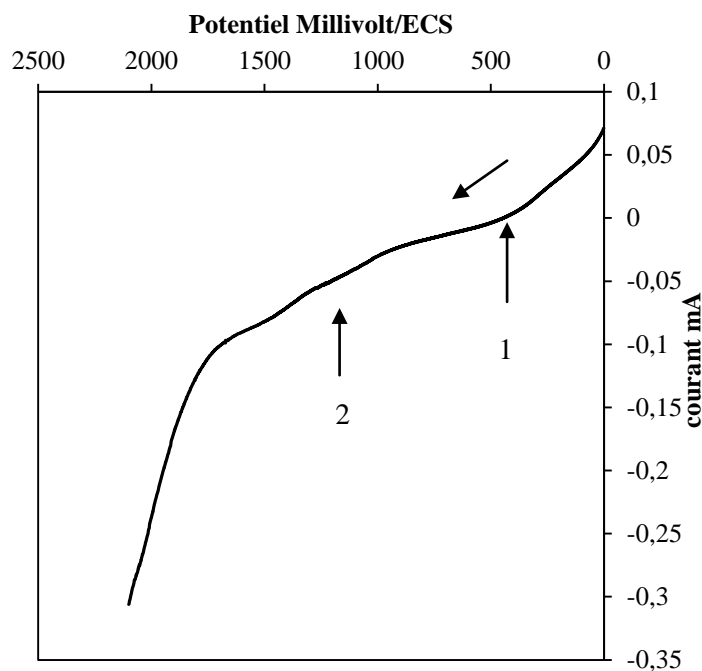


Figure V.56 : Voltamétrie linéaire d'électrode de graphite modifiée par les particules de Au. ($E_{imp}=500\text{mV/ECS}$, $t_d=600\text{s}$). Dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{M}$ 1h d'aération, $V_b=20\text{mV.s}^{-1}$

Au potentiel $E=500\text{mV/ECS}$ le domaine de réduction de l'oxygène n'apparaît pas aussi distinctement que pour les autres potentiels imposés $E=900\text{mV/ECS}$ et $E=700\text{mV/ECS}$. Cependant un double réduction de l'oxygène dans les domaines respectifs $[-300 \text{ à } -1080] \text{ mV/ECS}$ et $[-1300 \text{ à } -1500] \text{ mV/ECS}$ a été observée.

V.8.2.4 Réduction d'oxygène sur électrode élaborée à $E= -500\text{mV/ECS}$:

Le potentiel $E=-500\text{mV/ECS}$ a été testé à titre de comparaison. Ce potentiel est situé hors de la gamme de potentiel d'exploration de la réaction de réduction de HAuCl_4 . La réaction de réduction de l'oxygène est représentée dans la figure V.57.

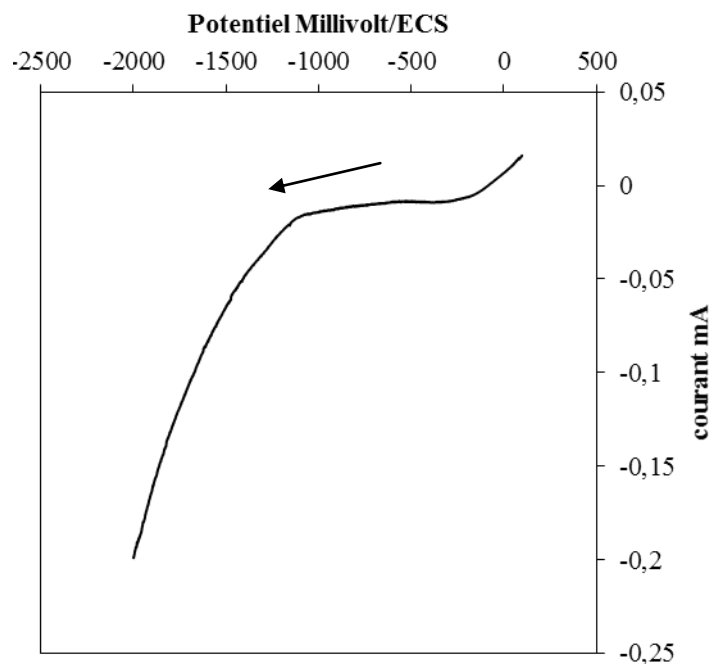


Figure V.57 : Voltamétrie linéaire dans une solution de H_2SO_4 0.5M 1hd'aération, $V_b=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dépôt de particule d'Or sur graphite ($E_{\text{imp}}=-500\text{mV}/\text{ECS}$, $t_d=600\text{s}$).

À ce potentiel $E=-500\text{mV}/\text{ECS}$ le courant de réduction de l'oxygène est plus faible que le potentiel imposé $E=900\text{mV}/\text{ECS}$. Par ailleurs, la réaction de réduction de l' O_2 en H_2O_2 s'effectue dans la même gamme de potentiel $[-200 -1000]$ et la réaction de réduction de H_2O_2 en H_2O se trouve dans la gamme de $[-1000 -1300]\text{mV}/\text{ECS}$.

Le comportement de l'électrode modifiée par des dépôts d'or selon les différents potentiels adoptés, (900, 700, 500, -500)mV/ECS est représenté par la figure V.58, où les différents voltamogrammes linéaires enregistrés ont été superposés. Les paliers (ou pics) représentatifs de la réduction de l'oxygène varient en potentiel et en intensité selon l'électrode.

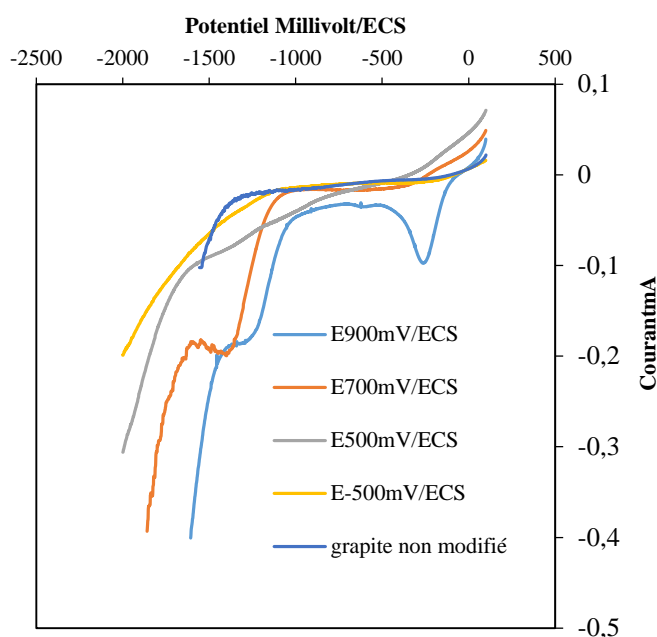


figure V.58 : Courbes de polarisation cathodiques des potentiels imposés avec temps de dépôt=600s

Le potentiel de dépôt $E=900\text{mV/ECS}$ et $E=700\text{mV/ECS}$ représente, selon nos conditions de travail, les meilleurs potentiels pour la réduction d'or sous forme de particules nanostructurées. Cette constatation est confirmée par les polarisations cathodiques de l'électrode modifiée dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{M}$ saturée d'air. La gamme de potentiel de réduction de O_2 en H_2O_2 , ayant été déterminée, il se situe à $[-200 \text{ à } -1000]$ mV/ECS. Ce domaine de potentiel apparaît plus large que ceux du graphite seul qui est limité à $[-500 \text{ à } -800]$ mV/ECS. Ces conclusions seront retenues pour la suite de ce travail. La confirmation de l'association du 2^{ème} palier à la réduction de l'eau oxygénée en eau a été réalisée par addition de H_2O_2 à la solution expérimentale utilisée pour la réduction de l'oxygène.

Le résultat de la figure V.59 met en évidence 2 paliers : le premier palier est attribué à la réduction de l'oxygène en H_2O_2 selon la réaction : $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, mais qui n'a pas été affecté par l'addition de l'eau oxygénée. Par contre, le deuxième palier correspondant à la réduction $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ a subi une grande modification [157]. Bien que le potentiel du début de réduction (début de la vague de réduction) n'ait subi aucune modification, le courant au contraire a augmenté considérablement de manière proportionnelle à la quantité d'eau oxygénée ajoutée.

Ces résultats confirment bien que les vagues voltampérométriques enregistrées concernent bien la réduction de l'oxygène et de l'eau oxygénée.

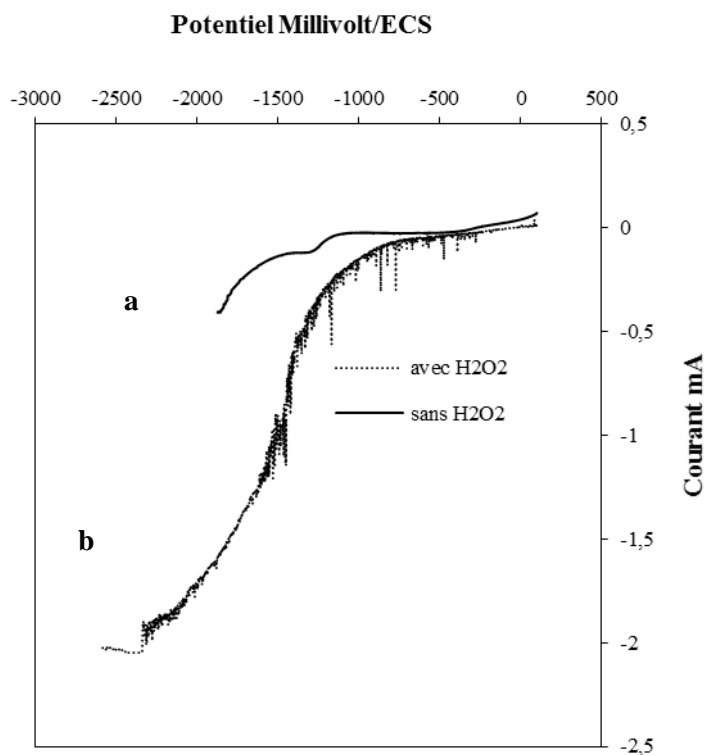


Figure V.59 : Courbe de polarisation cathodique de réduction de l'O₂ dans une solution H₂SO₄ 0.5M ,1h d'aération, électrode modifiée, E_{imp}=700mV, t_d=600s. **a**: en absence de H₂O₂, **b** : en présence de 1mM de H₂O₂

V.8.3 Étude de réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite industriel non modifiée et modifiée par électrodépôt d'or:

L'expérimentation sur la réaction de réduction d'oxygène a été réalisée sur l'électrode de graphite industriel anneau (36cm²) décrite dans le chapitre III.

V.8.3.1 Réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite industriel non modifiée :

La réaction de la réduction de l'oxygène dissous sur le graphite industriel tridimensionnel (représenté dans la figure III.3) non modifié est étudiée par polarisation dans une solution de Na₂SO₄ 0.5M, à pH 3 chargée d'oxygène par barbotage d'air pendant 1h avant la polarisation. (L'aération est maintenue durant la polarisation). La figure V.60 représente le résultat obtenu.

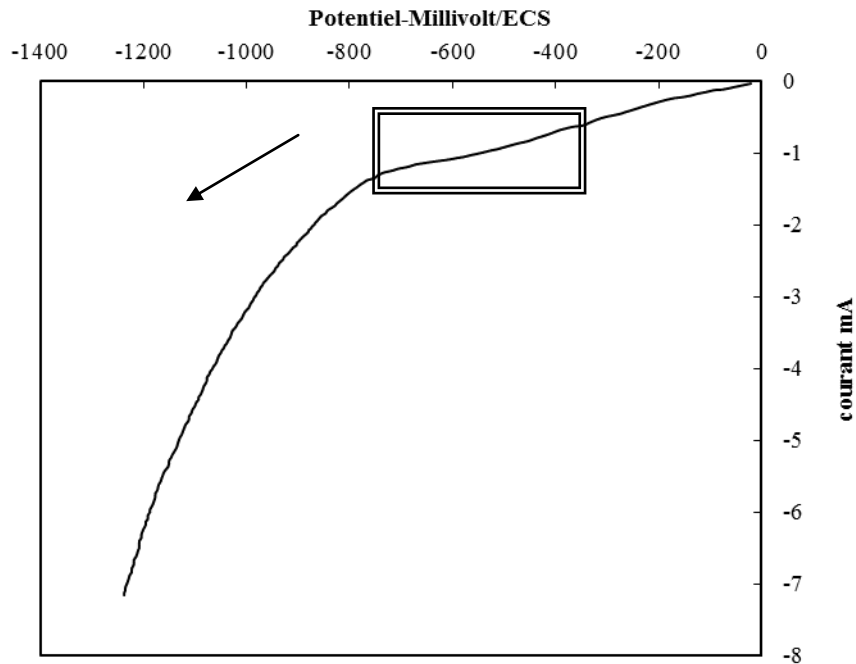
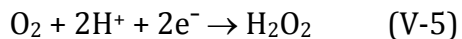
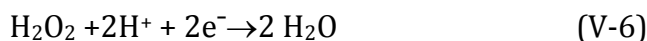


Figure V.60: Courbe de polarisation d'électrode de graphite anneau ($S=36\text{cm}^2$). Conditions expérimentales : agitation, 1h d'aération, vitesse de balayage = $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Electrolyte support = $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$; $\text{pH}=3$.

La zone encadrée de la courbe montre le domaine de réduction de l'oxygène dissous exploitable. La réaction recherchée étant la production de H_2O_2 :



Dans le milieu utilisé, deux réactions peuvent se produire à la cathode : (1) la réduction de H_2O_2 en H_2O due à l'accumulation du H_2O_2 à l'interface cathode-solution, et (2) le dégagement de l'hydrogène selon les réactions suivantes :



À l'anode, l'oxydation de l'eau produit de l'oxygène et des protons. Ces derniers peuvent participer à la synthèse de H_2O_2 [97].



La figure V.60 montre 2 paliers correspondant à la réduction de l'oxygène. La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène se déroule dans le domaine de $-300\text{mV}/\text{ECS}$ à $-500\text{mV}/\text{ECS}$. Aux potentiels plus négatifs, (inférieurs à $-600\text{mV}/\text{ECS}$) l'eau oxygénée produite se décompose pour former de l'eau.

Aux potentiels inférieurs à $-800\text{mV}/\text{ECS}$, l'augmentation très brusque du courant correspond au dégagement de l'hydrogène.

Dans le domaine des potentiels -300mV/ECS à -500mV/ECS correspondant au courant limite de la génération de H_2O_2 , le régime cinétique est contrôlé totalement par le transfert de masse de l'oxygène.

V.8.3.2 Réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite industriel modifiée par électrodépôt d'or :

L'électrode de graphite industriel modifiée par électro dépôt d'or (voir paragraphe V.5 : solution de HAuCl_4 $5.8 \times 10^{-4}\text{mol}$ + H_2SO_4 0.5M , $E=700\text{mV/ECS}$, $T_d=600\text{s}$) a été polarisée selon les mêmes conditions que celles adoptées lors de la polarisation de l'électrode non modifiée. La courbe de polarisation correspondante est représentée par la figure V.61

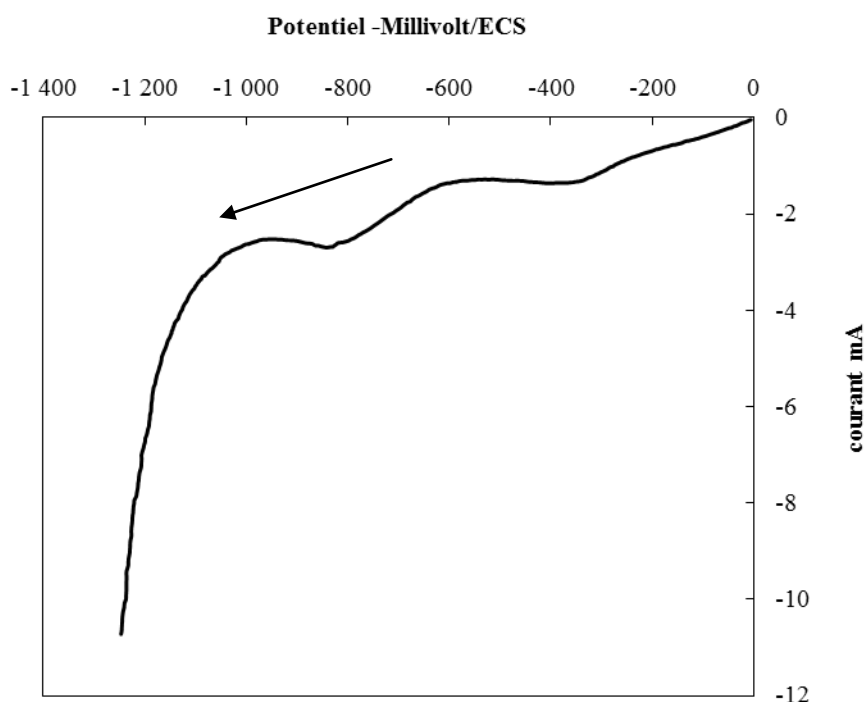


Figure V.61 : Courbe de polarisation d'électrode de graphite modifiée par dépôt d'or anneau ($S=36\text{cm}^2$).

Conditions expérimentales : agitation, 1h d'aération, vitesse de balayage = $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Électrolyte support = $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$; $\text{pH}=3$.

La courbe présente deux vagues successives distinctes attribuables à la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène suivie de celle du peroxyde d'hydrogène en eau. La première vague se situe aux potentiels $E=-50\text{mV/ECS}$ et s'étend jusqu'au potentiel -300mV/ECS . Elle représente la réduction de l'oxygène dissous en peroxyde d'hydrogène. La deuxième vague correspondant à la réduction de H_2O_2 en eau, débute à un potentiel voisin de -600mV/ECS et s'étend jusqu'au potentiel -800mV/ECS . Ce résultat concorde avec les potentiels trouvés dans la littérature [87] et avec les résultats déjà enregistrés (figure V.61). Au-delà de -800mV/ECS une forte augmentation du courant due à l'évolution de l'hydrogène se manifestant d'abord par un palier de diffusion au potentiel -800 à -1000mV/ECS , qui correspondrait à la

réduction des protons adsorbés sur l'or, puis par une augmentation très rapide du courant qui correspondrait à l'évolution normale de l'hydrogène.

Ce résultat présente un domaine de potentiel distinct d'où il est possible de produire de l'eau oxygénée sans perturbation par les autres réactions de réduction.

La polarisation d'une électrode d'or massif traitée dans les mêmes conditions est représentée par la figure V.62. La courbe obtenue présente ainsi des différences avec celles obtenues précédemment : la réaction de réduction de l'O₂ en H₂O₂ représentée par le premier palier, apparaît à des potentiels plus positifs. La vague correspondante à cette réaction qui débute au potentiel voisin de -50mV/ECS et est limitée au potentiel E=-300mV/ECS, où la décomposition de H₂O₂ débute.

Le résultat montre que la réaction de dégagement de l'H₂, se déroule en une seule étape, tandis que le pic de l'hydrogène adsorbé obtenu dans l'expérience précédente n'apparaît plus.

Il semble ainsi que la réaction de l'or est très différente selon la taille des microparticules déposées.

La comparaison de la courbe V.60 avec les courbes et V.61 et V.62, présente bien des différences.

Le dépôt d'or sur le graphite industriel tridimensionnel a bien modifié le comportement des électrodes obtenues vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

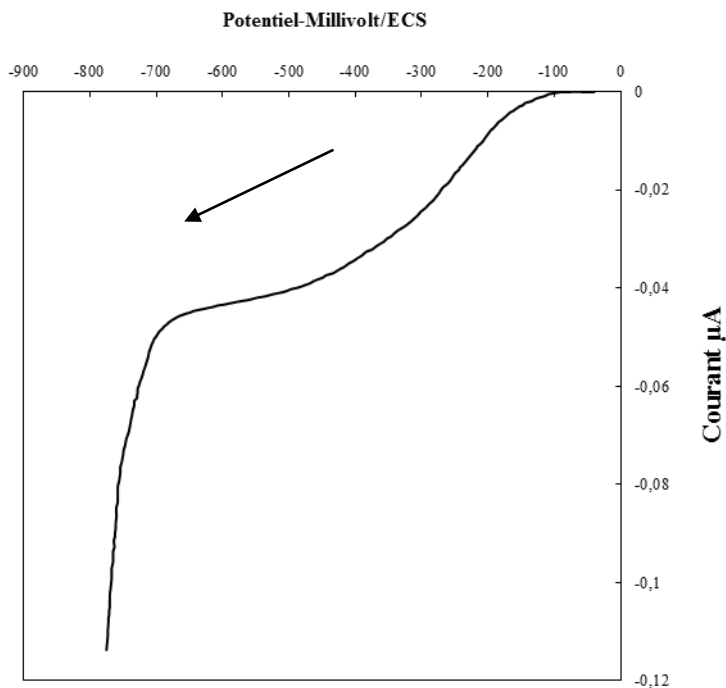


Figure V.62 : Courbe de polarisation cathodique d'électrode d'or massive diamètre 2mm. Conditions expérimentales : agitation, 1h d'aération, vitesse de balayage= 2mV.s⁻¹, Électrolyte support= 0.5M Na₂SO₄ ; pH=3.

La superposition des courbes de polarisation des 3 métaux est représentée par la figure V.63. En effet, sur la courbe du graphite industriel (**a**), la première réduction est observée à environ -500mV/ECS et la seconde est obtenue à -800mV/ECS . Sur la courbe Graphite industriel-Au (**b**) des potentiels successifs de -300mV/ECS et -600mV/ECS successifs sont observés avec une séparation très appréciable des deux vagues de la réduction électrochimique de O_2 . Cette courbe montre également une augmentation de la densité du courant de réduction par rapport à la courbe du graphite seul. La courbe (**c**) de l'or massif révèle un potentiel de réduction d' O_2 en H_2O_2 à $E = -300\text{mV/ECS}$ comparable où a lieu la première vague de réduction de O_2 sur graphite-Au. Ce qui laisse penser que la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène est due principalement par l'or électro-déposé sur le graphite. Ces résultats concordent avec ceux validés par certains chercheurs [87,155, 157].

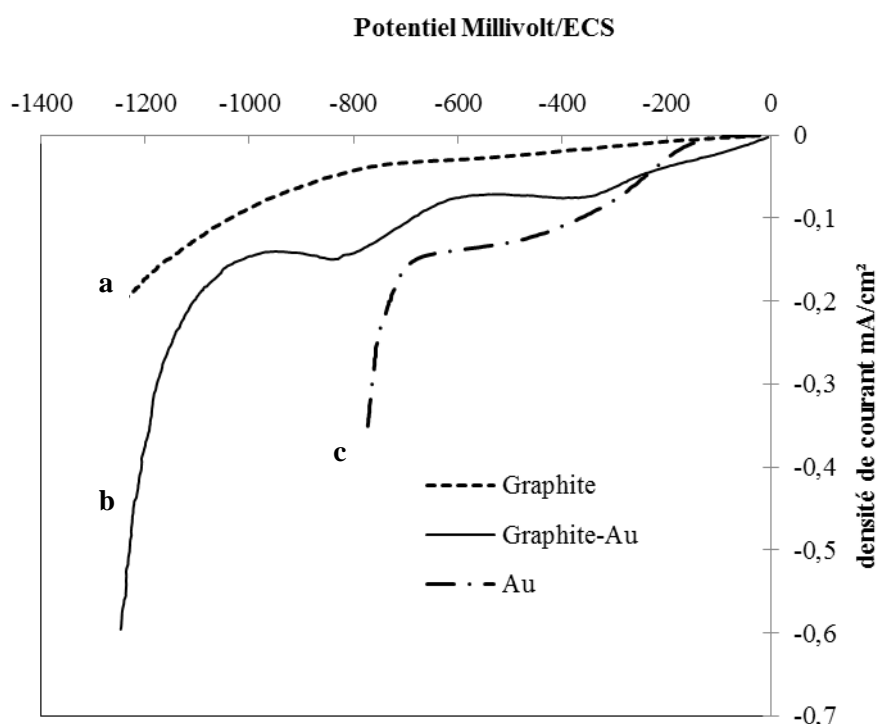


Figure V.63 : Courbes de polarisation cathodique.
a : graphite industrielle, **b** : graphite industrielle-Au :
 Au massif. Conditions expérimentales : agitation, 1h
 aération, vitesse de balayage = $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrolyte
 support Na_2SO_4 0.5M, pH 3.

La raison de l'électro-activité du graphite industriel chargé par les nanoparticules d'or s'explique par le fait que les nanoparticules d'or déposées sont considérées comme des microdisques de type réseau d'électrodes à laquelle les couches de diffusion individuelles des nanoparticules d'or se chevauchent les unes sur les autres pour former une région de diffusion d'expansion linéaire [155,158].

V.8.4 Étude de réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite modifiée par électro dépôt de palladium :

Les expériences précédentes ont montré l'efficacité des électrodes modifiées par électrodéposition de l'or, sur la réduction de l'oxygène dissous.

Les mêmes expériences ont été reproduites, avec cette fois-ci, des électrodes modifiées élaborées à partir d'électro dépôts de palladium. 6 potentiels, tirés du voltamogramme de la figure V.29 ont été utilisés pour l'électrodéposition du palladium : E (100, 300, 400, 700, -100, -400) mV/ECS, les durées des électrolyses ayant servi au dépôt, ont une durée identique de 600 secondes pour toutes les expériences, les micrographies des particules électro-déposées sont représentées dans les figures V.33 à V.37.

La réduction de l'oxygène a été réalisée dans des solutions de H_2SO_4 (0.5M), saturée en air par barbotage pendant 1 heure. Un balayage a été effectué de potentiel positif de 400 à 700 mV/ECS, cette gamme de potentiel anodique produit une sursaturation locale et additionnelle d'oxygène.

Les voltamogrammes linéaires, sont enregistrés dans les figures V.64

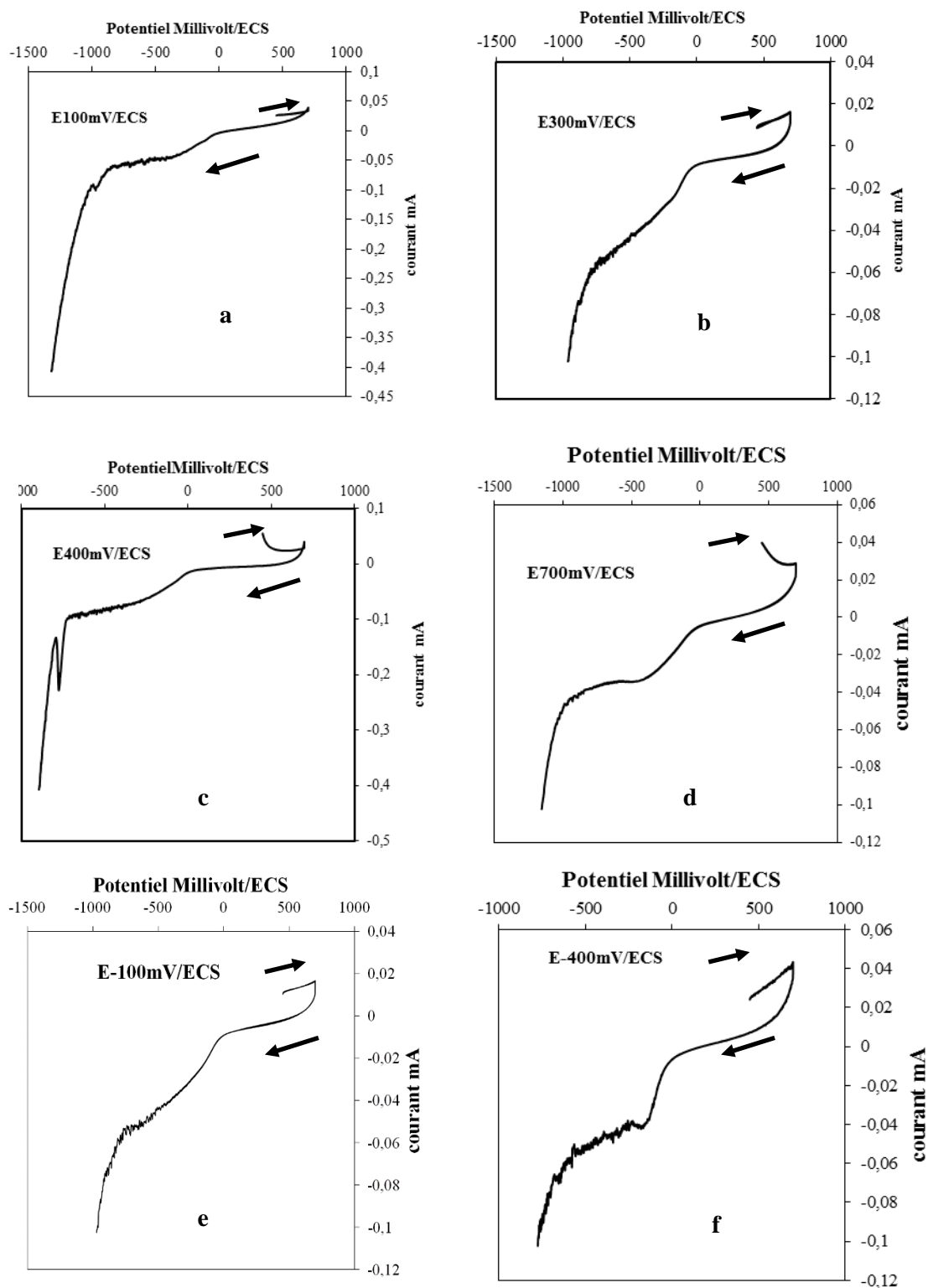


Figure V.64 : Courbes de polarisation cathodiques d'électrode modifiées de graphite/Palladium à différents potentiels de dépôt temps de dépôt 600s dans une solution H_2SO_4 .5M , 1h de d'aération $V_b=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $E_i=0.450\text{V}$ à 0.7V , $E_f=-1\text{V}$.

Pour le dépôt **E100mV/ECS(V.64a)** :deux vagues de réduction sont enregistrées, la première débute à $E=-39\text{mV/ECS}$ et se termine à -370mV/ECS , la seconde débute de $E=-400$ à -800mV/ECS .Les deux vagues correspondent à la double réduction d'oxygène par le processus à $2e^-$,au-delà de $E= -880\text{mV}$, la courbe met en évidence le dégagement d'hydrogène.

L'électrode élaborée au dépôt **E300mV/ECS**, montre aussi une double réduction d'oxygène à des potentiels plus positifs :la première réduction d' O_2 débute à 530mV/ECS et se termine à -152mV/ECS représentant ainsi le 1^{er}palier puis de -180mV/ECS à 760mV/ECS le second plateau.À partir de -850mV/ECS le dégagement d'hydrogène est remarqué.

Pour le dépôt **E400mV/ECS** deux paliers sont obtenus :au potentiel 470 à 0mV/ECS , ensuite de -20 à -600mV à -700 un pic d'adsorption d'hydrogène a été remarqué et le dégagement de ce dernier à partir de -900mV/ECS .

Au potentiel de dépôt **E-100mV/ECS** le premier palier débute à 53mV/ECS jusqu'à -560mV/ECS , le deuxième palier débute de -600 à -1000mV/ECS . A partir de -1000 le courant augmente subitement. Il correspond au dégagement d'hydrogène.

Comme pour les autres potentiels de dépôt **E700mV/ECS**, la courbe de polarisation cathodique offre une double réduction d'oxygène en 2 vagues de réduction : la première commence de 480 à -53mV/ECS et la seconde de -60 à -740mV/ECS . Le dégagement d'hydrogène est constaté à partir de -760mV/ECS .

Pour le potentiel de dépôt **E-400mV/ECS**un double paliera été enregistré, le premier commence de 100 à -100mV/ECS puis de -325 à -670mV/ECS représentant le deuxième palier, suivi du dégagement d'hydrogène à partir de -700mV/ECS .

Le tableau V.5 résume les résultats obtenus :

Tableau V.5 :Électrodes modifiées par les particules de palladium

E dépôt mV/ECS	Domaine de potentiel vague1 mV/ECS	Domaine de potentiel vague2 mV/ECS	courant mA vague1	courant mA Vague 2
100	[-39 -370]	[-400 -800]	[-0.01 - 0.04]	[-0.05 - -0.06]
300	[530 - -152]	[-180 - -760]	[-0.003- - 0.015]	[-0.025- - 0.055]
400	[470- 0]	[-20 -600]	[-0.002- - 0.015]	[-0.02 - - 0.09]
700	[480 - -53]	[-60 - -740]	[-0.0013- -0.013]	[-0.013- -0.053]
-100	[53 -560]	[-600 - -1000]	[-0.0073- - 0.03]	[-0.04- -0.05]
-400	[100 - - 100]	[-325 - - 670]	[-0.002 - -0.03]	[-0.045 - -0.07]
Palladium massif	[400 - 0]	[0- - 230]	[-0.007 - -0.009]	[-0.01- - 0.021]

La comparaison des différentes électrodes montrent que la réaction de réduction de l'oxygène dépend bien des conditions expérimentales d'électrodéposition.

Les électrodes modifiées ont un effet électro-catalytique sur la réaction de réduction de l'oxygène. Les deux vagues de réduction d' O_2 sont à des potentiels plus positifs, tandis que la gamme de production du peroxyde d'hydrogène se trouve plus élargie. Le deuxième domaine de la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau est également

plus étalé, de la même manière le courant de la première vague associé à la réduction de O_2 en H_2O_2 est plus grand que celui du palladium massif. Sur la courbe V.65 les différentes polarisations cathodiques sont représentées : des électrodes modifiées et celle du palladium massif. Nous constatons que le comportement du palladium massif est dominé par l'effet d'adsorption d'hydrogène atomique formant ainsi un pic aux alentours du potentiel $E = -400\text{mV/ECS}$, sur les électrodes modifiées la réduction d'hydrogène est au alentours de -800mV/ECS .

Il ressort également de cette étude que le potentiel de dépôt $E = -100\text{mV/ECS}$ présente des caractéristiques intéressantes : il offre d'une part, une gamme de réduction d'oxygène en peroxyde d'hydrogène plus large que les autres potentiels et une surtension de dégagement d'hydrogène très négatif d'autre part.

Les résultats expérimentaux montrent également que lorsque le potentiel de départ des courbes de polarisation cathodique est décalé vers des potentiels positifs, les vagues de réduction d'oxygène sont également déplacées vers le sens positifs des potentiels. Ce fait laisse suggérer que la molécule d'oxygène adsorbée augmente le pouvoir électrocatalytique de réduction d'oxygène [147,159].

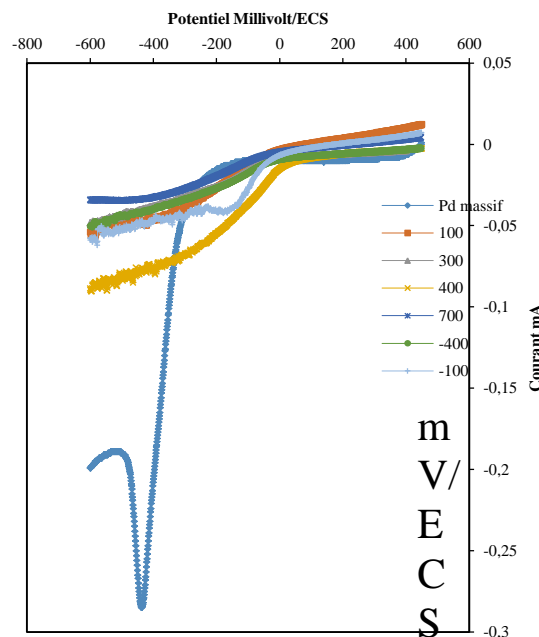


Figure V.65 : Courbes de polarisation cathodiques d'électrode modifiée de graphite/Palladium et Pd massif, dans une solution H_2SO_4 0.5M saturée en oxygène 1h de d'aération $V_b = 20\text{mV.s}^{-1}$

V.8.5 Étude de réaction de réduction d'oxygène sur électrode de graphite modifiée par électro-dépôt de platine :

Les performances électrochimiques des électrodes modifiées par électro-dépôts de Pt concernant la réaction de réduction d'oxygène ont été expérimentées selon les mêmes conditions que dans les 2 cas précédents : la solution considérée est de l'acide H_2SO_4 (0.5M) un barbotage d'air d'une durée de 1 heure à permis de charger la solution en oxygène.

Les résultats sont enregistrés dans la figure V.66 (a, b, c)

Nous avons effectué tout d'abord un balayage de potentiel de 400 à 700mV/ECS. Cette gamme de potentiel anodique produit une sursaturation locale et additionnelle d'oxygène

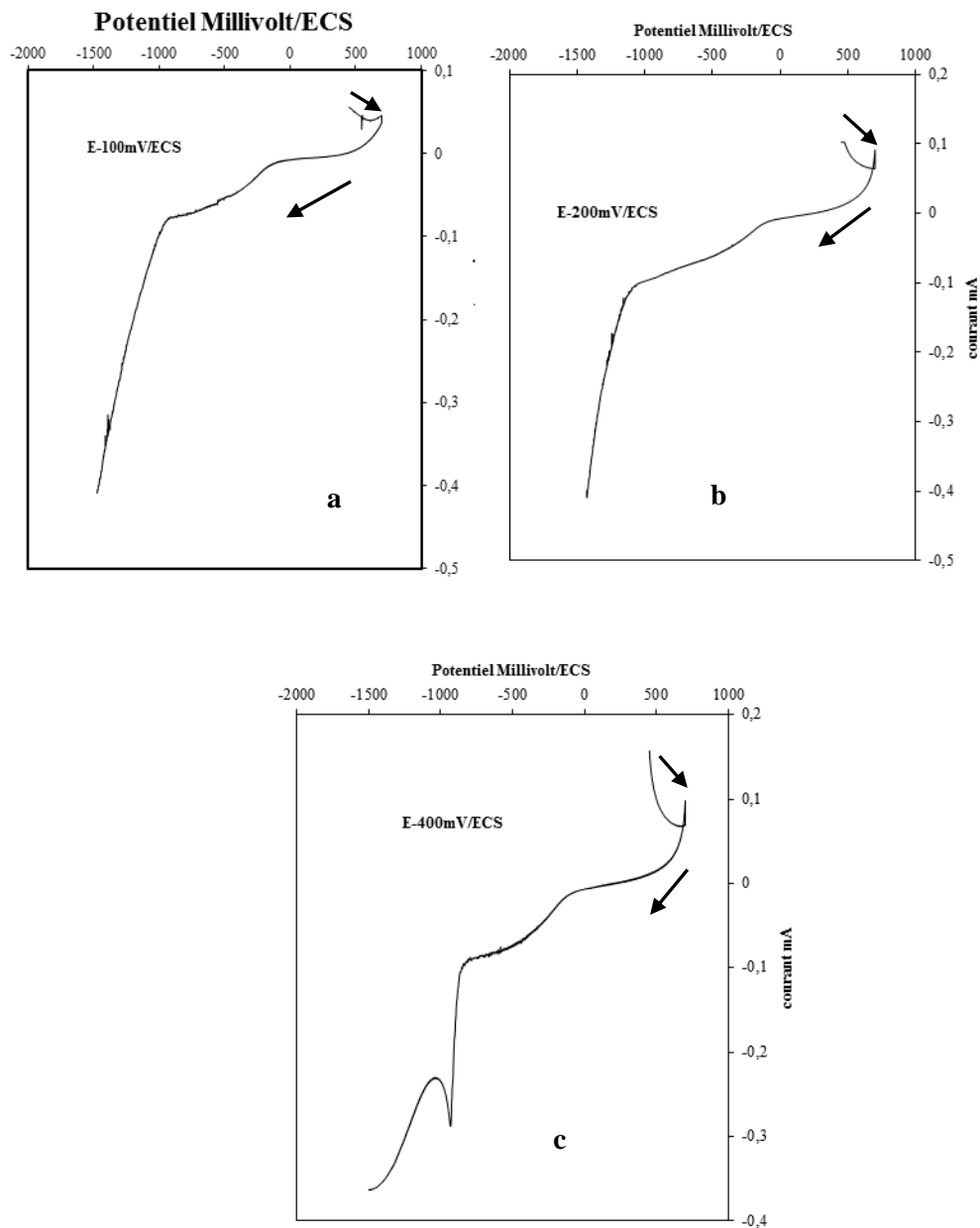


Figure V.66 : Courbes de polarisation cathodique d'électrodes modifiées de graphite/Platine à potentiels de dépôt : **a**-100 **b**-200,**c**-400mV/ECS, temps de dépôt 600s dans une solution H_2SO_4 0.5M , 1h de d'aération $V_b=20mV.s^{-1}$.

L'ensemble des résultats montrent une séparation des deux vagues de réduction de l'oxygène, correspondant aux mécanismes de réduction de l'oxygène à 2 étapes.

Le voltamogramme tracé par polarisation de l'électrode élaborée au potentiel $E = -100 \text{ mV/ECS}$, est représenté par la figure V.66a. Les deux vagues de réduction de l'oxygène sont bien distinctes.

La première vague se situe dans le domaine de potentiel $E = 300 \text{ mV/ECS}$ à $E = -115 \text{ mV/ECS}$; elle correspond à la réduction de O_2 en H_2O_2 .

La 2^{ème} vague occupe le domaine de potentiel $E = -400 \text{ mV/ECS}$ à $E = 923 \text{ mV/ECS}$, et elle correspondrait à la réduction de H_2O_2 en H_2O .

L'examen des voltamogrammes tracés par la polarisation des électrodes élaborées aux potentiels $E = -200 \text{ mV/ECS}$ et $E = -400 \text{ mV/ECS}$ (figures V.66b, c) montrent des résultats similaires. Les voltamogrammes présentent toujours 2 vagues distinctes, dont les domaines sont relativement identiques à ceux enregistrés dans l'expérience précédente.

Les caractéristiques des différents voltamogrammes sont regroupées dans le tableau V.6

Tableau V.6 : Électrodes modifiées par les particules de platines

E dépôt mV/ECS	Domaine de potentiel vague 1 mV/ECS	Domaine de potentiel vague 2 mV/ECS	Courant mA Vague 1	Courant mA Vague 2
-100	[350 - - 115]	[-400 - - 923]	[-0.0018 - -0.0114]	[-0.046 - -0.079]
-200	[177 - - 115]	[-120 - -911]	[-0.0021 - -0.014]	[-0.014 - -0.092]
-400	[-12 - -110]	[-115 - -778]	[-0.0074 - - 0.033]	[-0.0334 - - 0.088]
Pt massif	[-2 - - 200]	[-202 - -600]	[-0.086 - -0.237]	[-0.227 - -0.5]

Le tableau V.6 montre l'effet électrocatalytique de la réaction de réduction d'oxygène qui se traduit par des vagues de réduction plus élargie par rapport à l'électrode de platine massif. Pour les potentiels **$E = -100 \text{ mV/ECS}$** et **$E = -200 \text{ mV/ECS}$** , le potentiel de production de peroxyde d'hydrogène tend vers des valeurs positives, leurs surtensions de dégagement d'hydrogène est aux alentours de $\approx 900 \text{ mV/ECS}$ alors que 600 mV/ECS est enregistré pour l'électrode de platine massive, ce décalage de potentiel et l'augmentation des vagues cathodiques sont liés probablement à l'application d'un balayage anodique positif de 400 à 700 mV/ECS . Ce balayage initial produit une sursaturation locale supplémentaire d'oxygène.

Le potentiel **$E = -400 \text{ mV/ECS}$** présente des caractéristiques semblables au platine massif : un domaine de réduction d'oxygène réduit et une faible surtension de dégagement d'hydrogène. Ce qui indique qu'à ce potentiel le platine est massivement électro-déposé et est comparable à l'électrode massive de platine. L'électrode modifiée par les particules de platine au potentiel **$E = -100 \text{ mV/ECS}$** représente l'électrode propice à la production du peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus montrent que la présence d'électro-dépôt métallique de faibles tailles sur un substrat de graphite, modifie très fortement les performances des électrodes, et permet de produire de l'eau oxygénée nécessaire au procédé électro-Fenton dans de large gamme de

potentiel, sans interférences avec la réaction de réduction de H_2O_2 et de dégagement d'hydrogène.

La figure V.67, montre la polarisation d'une électrode de platine massive. Le résultat obtenu montre là encore un processus à 2 étapes, dont les potentiels sont décalés vers des valeurs positives ; cependant, les deux paliers sont moins étendus.

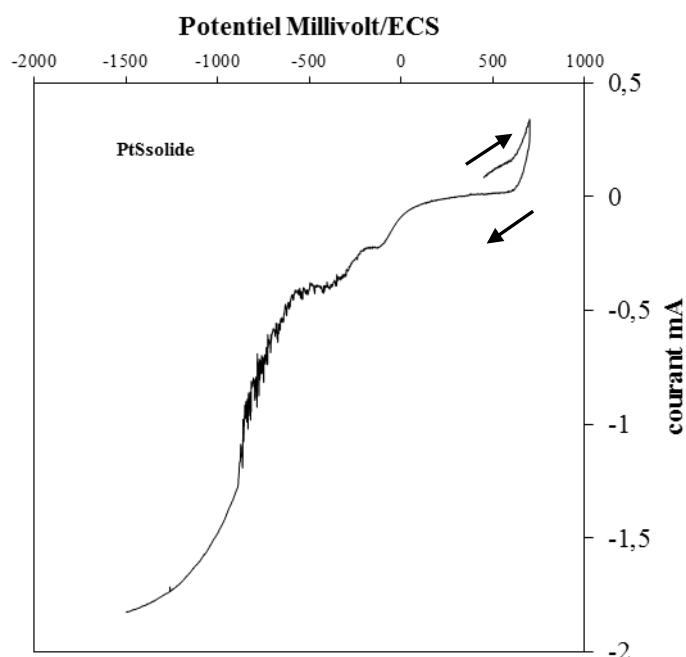


Figure V.67 : Courbes de polarisation cathodiques d'électrode de Platine massive à dans une solution H_2SO_4 0.5M , 1h de d'aération $V_b=20mV.s^{-1}$.

V.9 Conclusion

L'étude bibliographique réalisée sur les processus de réduction de l'oxygène indique que la réaction est très sensible à la nature du matériau, cela est d'autant plus évident lorsque les matériaux d'électrode sont modifiés. L'électrodéposition des particules de métaux est très influencée par les conditions dans lesquelles elle est élaborée ce qui lui confère des caractéristiques particulières (effet de taille, structure...), de même que des répercussions sur la réaction de réduction de l'oxygène à la surface de l'électrode modifiée.

L'objectif de cette partie était d'explorer les mécanismes de la réaction de réduction de l'oxygène en fonction de différents métaux électro-déposés à différents potentiels sur la surface de graphite.

L'étude électrochimique de la réduction de l'oxygène sur électrode de graphite chargée de particules d'or montre que les processus de réduction sont différents d'un métal noble à un autre. Selon le potentiel d'électrodéposition, les potentiels $E=900mV$

et $E=700\text{mV/ECS}$ représentent les potentiels d'électrodéposition de particules d'or à échelle nanométriques sur le substrat de graphite. L'efficacité de ces électrodes est confirmée par la réduction d' O_2 nécessitant deux électrons dans des gammes de potentiels plus étalés que le graphite seul ou l'électrode d'or massive, la réduction à 2 étapes est bien distincte par la formation de 2 paliers. La raison est due au dépôt de nanoparticules d'or à la surface du substrat qui réagit comme des micro-électrodes pour réduire l'oxygène en peroxyde d'hydrogène. Cette dernière réaction est importante pour le procédé électro-Fenton.

Le dépôt de nanoparticules d'or sur le graphite industriel tridimensionnel influe sur son comportement car la courbe de polarisation se distingue par rapport à celles obtenues sur l'électrode non modifiée. En effet les deux vagues de réduction d'oxygène représentant la double réduction sont décalées vers les potentiels plus positifs que ceux du graphite industriel non modifié où un potentiel de -300mV/ECS a été enregistré alors que sur l'électrode non modifiée un potentiel de -500 à -600mV/ECS est obtenu. Ce gain énergétique peut être exploité à une échelle industrielle.

La réaction de réduction d'oxygène sur l'électrode de graphite est également affectée par les modifications provoquées par les particules de palladium électro-déposées qui ont eu un effet électro-catalytique sur la réduction d' O_2 . On n'y retrouve une réduction à 2 étapes, en passant par la formation de H_2O_2 ainsi qu'une augmentation de la surtension de dégagement d'hydrogène. Des surtensions respectives $\eta=-400\text{mV}$ ont été notées pour le palladium solide et en moyenne une surtension de $\eta=-800\text{mV}$ sur les électrodes de graphite modifiées par les particules de palladium. Le potentiel de dépôt -100mV/ECS semble présenter des caractéristiques qui favorisent la production du peroxyde d'hydrogène car la vague de production de ce dernier est beaucoup plus large par rapport au autre potentiel de dépôt ainsi qu'une grande surtension de dégagement d'hydrogène.

La réduction de l' O_2 sur l'électrode de graphite modifiée par les particules de platines se manifeste par la présence de 2 paliers de réductions ainsi qu'une augmentation de la surtension de dégagement d'hydrogène. Une surtension de $\eta=-600\text{mV}$ est observée pour électrode de platine solide et environ de $\eta=-900\text{mV}$ pour l'électrode modifiée par les particules de platine. Le potentiel de dépôt $E=-100\text{mV/ECS}$ donne le meilleur résultat en terme de vague de réduction d'oxygène en peroxyde d'hydrogène, car elle est plus étendue que pour les autres potentiels.

Globalement, les effets de dépôt de particules de métaux noble Au, Pd, Pt ont eu des conséquences remarquables sur le mécanisme de réduction d'oxygène où les paliers de la double réduction sont distincts et bien séparés. Ce qui permet de cibler la réaction de réduction d'oxygène en peroxyde d'hydrogène ainsi qu'une augmentation non négligeable de la surtension de dégagement d'hydrogène. La figure V.68 montre que le dépôt par les particules d'or sur le graphite exhibe de meilleurs résultats pour la réaction de réduction d'oxygène : séparation des deux paliers de réduction sans interférer avec celle de dégagement d'hydrogène et une grande surtension de dégagement d'hydrogène. Ces résultats sont suffisants pour envisager l'utilisation d'une électrode de graphite tridimensionnelle modifiée par les particules d'or à échelle nanométrique dans le procédé électro-Fenton pour l'élimination de molécule organique réfractaire.

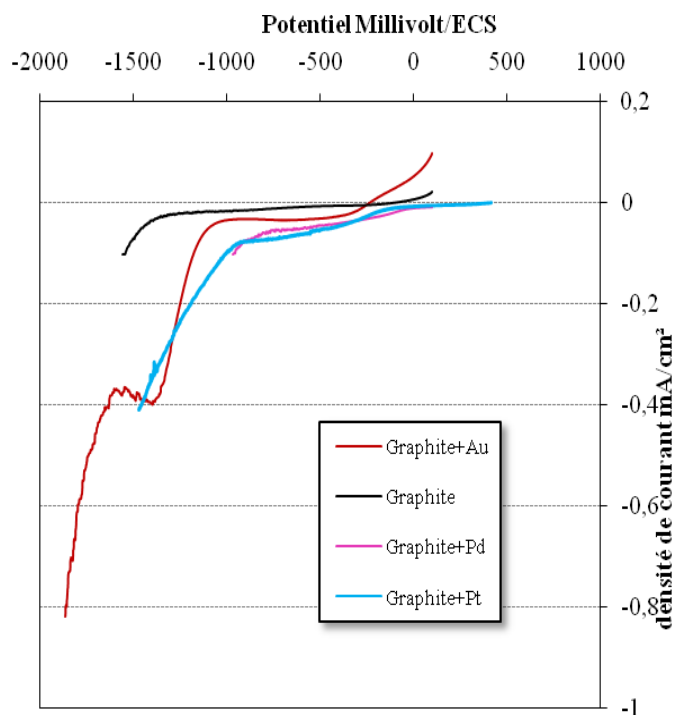
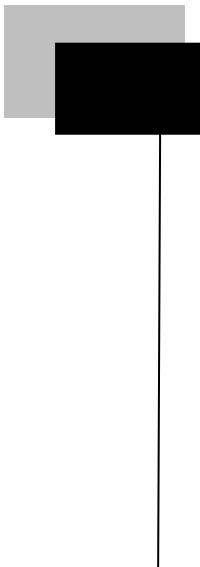


Figure V.68 : Courbes de polarisation cathodique de différents métaux, pH 3, Na₂SO₄ (0.5M)

CHAPITRE VI



Production électrochimique de réactifs de Fenton et dégradation de molécules organiques

VI.1 Introduction :

L'objet de ce chapitre consiste à dégrader les molécules organiques utilisées par l'industrie pétrochimique et récupérer, dans certains, cas leurs eaux résiduaires par le procédé électro-Fenton.

Ce chapitre se subdivise en deux parties

La première partie est consacrée à la production des réactifs de base du procédé Fenton par réduction d'oxygène dissous dans l'eau en eau oxygénée.

Les quantités de peroxyde d'hydrogène nécessaires au fonctionnement du procédé sont produites par électrolyse d'eau aérée et contrôlées par les conditions expérimentales des électrolyses.

La deuxième partie concerne l'incinération par le procédé électro-Fenton de deux molécules issues de l'industrie : le N,N Méthylènebismorpholine & le sel de sodium d'acide polycarboxylique.

VI.2 Production et analyse du peroxyde d'hydrogène :

La production du peroxyde d'hydrogène est réalisée dans une cellule à 2 compartiments représentée par la figure (III.4).

La cathode en graphite industrielle est représentée dans la figure III.4 en forme d'anneau cylindrique d'une surface de travail de 36cm^2 . Une grille de platine de 1cm^2 et une électrode au calomel saturé ont été utilisées respectivement comme anode et comme électrode de référence.

Une solution de Na_2SO_4 (0.5M) dont le pH a été ajusté à 3 par addition de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte expérimental.

Cette solution est aérée pendant 1 heure avant le début des électrolyses.

La durée des électrolyses est fixée à 2 heures, pour toutes les expériences.

Les quantités de peroxyde d'hydrogène produites sont analysées après chaque électrolyse

Trois types d'analyses ont été utilisés : titrimétrique, électrochimique et colorimétrique.

VI.2.1 Analyse titrimétrique

Deux techniques d'analyse ont été expérimentées, l'analyse manganométrique et l'analyse iodométrique. Cependant ces deux méthodes n'ont pas donné de résultats qui permettent d'apprécier quantitativement le peroxyde d'hydrogène à cause de la faible concentration en H_2O_2 produit dans la cellule (leurs sensibilités sont limitées à 1mM.L^{-1}).

VI.2.2 Analyse électrochimique

La fidélité de cette méthode a été testée par l'analyse de quantités connues de peroxyde d'hydrogène. Une solution de Na_2SO_4 (0.5M) à (pH 3), à laquelle ont été additionnées des quantités variant de 0.1 à 10mM.L^{-1} en peroxyde d'hydrogène.

Une électrode de platine a été polarisée anodiquement entre les potentiels -0.4 à +0.9V/ECS, avec une vitesse de balayage de 4mV.s^{-1} . Les courbes de polarisation obtenues présentent un palier, dont le courant est proportionnel à la concentration en peroxyde d'hydrogène.

La figure VI.1 montre les courbes de polarisation obtenues pour des concentrations de H_2O_2 variant de 0.1 à 10mM.L^{-1} .

La figure VI.2 montre la dépendance du courant limite de diffusion et de la concentration en H_2O_2 . Cette dépendance est linéaire dans le domaine de concentrations expérimenté dans ce travail.

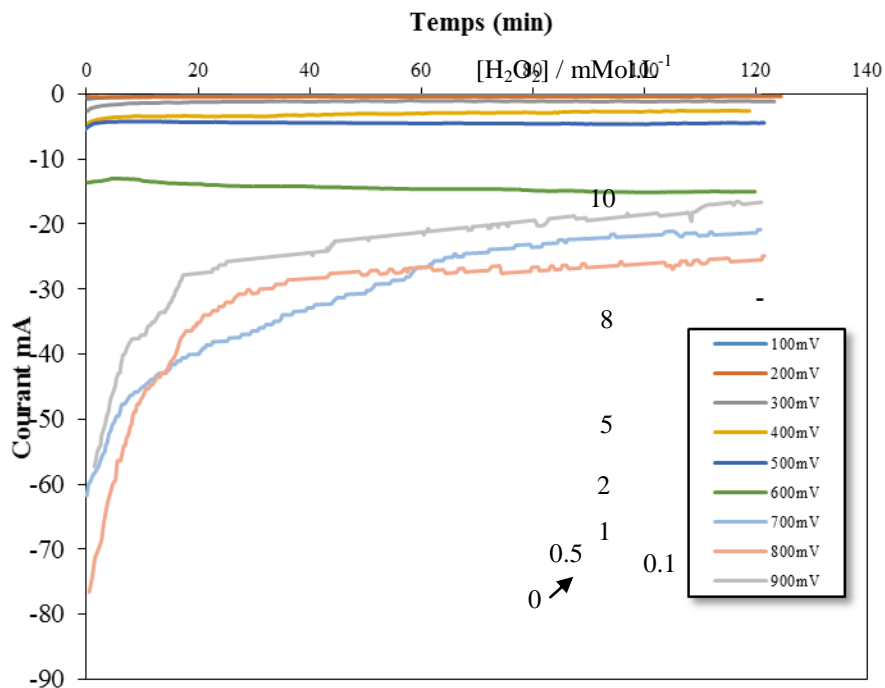


Figure VI.1 : Oxydation de H_2O_2 sur une électrode de platine ($2cm^2$) en solution Na_2SO_4 ($0.5M$) H_2SO_4 ($pH\ 3$), pour différentes concentrations en H_2O_2 . ($0, 0.1, 0.5, 11, 2, 5, 8\ mM.L^{-1}$)

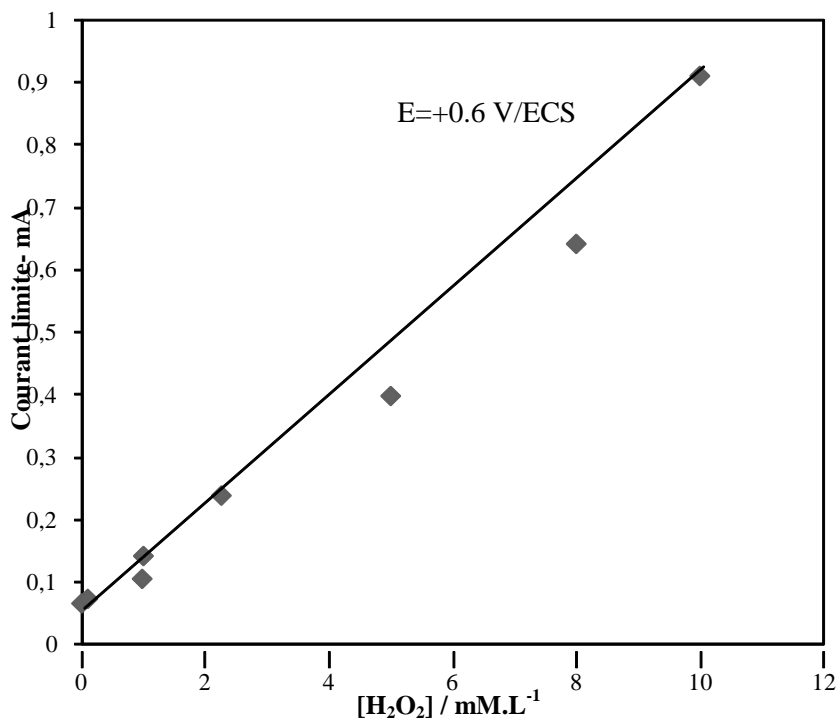


Figure VI.2 : Variations du courant limite d'oxydation en fonction de la concentration en H_2O_2 .

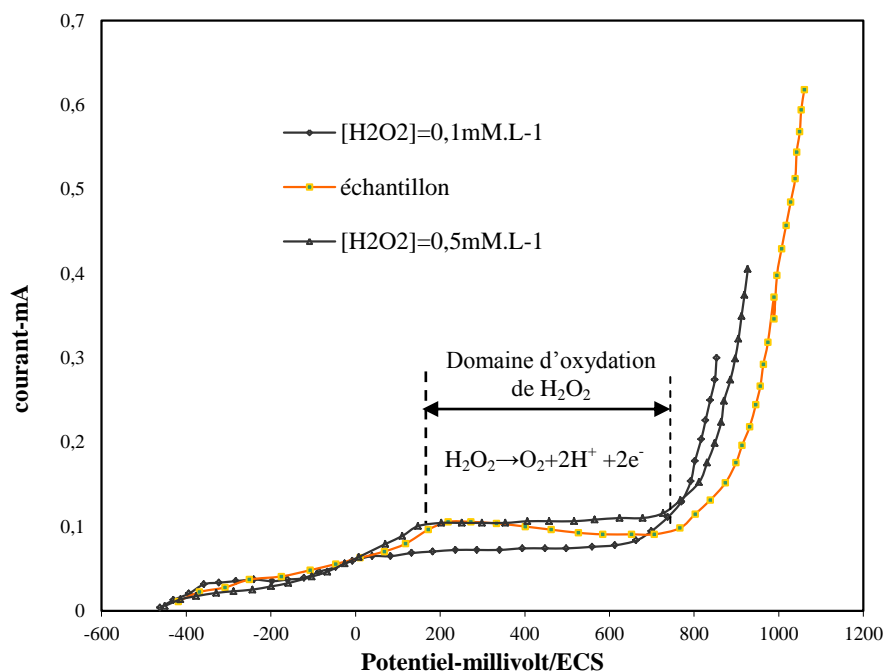


Figure VI.3 : Courbes d'oxydations de H_2O_2 de concentrations : 0.1mM.L^{-1} , 0.5mM.L^{-1} et H_2O_2 produit durant l'électrolyse. $V_b = 4\text{mV.s}^{-1}$, sur une électrode de platine (2cm^2) en solution Na_2SO_4 (0.5M) H_2SO_4 ($\text{pH } 3$).

Les courbes de polarisation (figure VI.3), après une électrolyse de 2heures,présentent un palier de diffusion caractéristique de l'oxydation de H_2O_2 qui apparaît dans le domaine de potentiel compris entre $+0.1$ à $+0.7\text{V/ECS}$ approximativement, les courbes correspondant aux concentrations 0.1mM.L^{-1} , 0.5mM.L^{-1} , ayant servi à l'étalonnage, ont été superposées à la courbe obtenue et ont permis de faire une comparaison et d'évaluer les quantités de H_2O_2 produites.

L'évaluation des courants limites de diffusion permet de conclure que dans les conditions opératoires utilisées, la production en peroxyde d'hydrogène est de l'ordre de 0.5mM.L^{-1} , soit une quantité de 17mg.L^{-1} après 2h d'électrolyse.

L'expérience a été reproduite à plusieurs reprises et la reproductibilité des résultats permet de conclure que cette méthode peut être utilisée pour le dosage du peroxyde d'hydrogène produit par réduction d'oxygène pour des taux de production supérieurs à 0.1mM.L^{-1} .

VI.2.3 Méthode colorimétrique

La méthode décrite dans le paragraphe III.8.4, a été utilisée pour le dosage du peroxyde d'hydrogène.

Comparée aux autres méthodes de détection du peroxyde d'hydrogène, la méthode d'Eisenberg[113] offre une meilleure précision de l'ordre de 0.06mM.L^{-1} , pour la détermination de la concentration du peroxyde d'hydrogène produit dans la cellule électrochimique et d'éviter les complications instrumentales rencontrées dans

l'application de la méthode électrochimique. Cette méthode a été adoptée pour la suite de l'étude.

VI.3 Génération du peroxyde d'hydrogène :

Ce sous chapitre est consacré à la production électrochimique du peroxyde d'hydrogène sur 2 types d'électrodes : le graphite industriel sans modification et le graphite industriel modifié par électro-dépôt de métaux précieux.

La production est réalisée par électrolyse potentiostatique : potentiel imposé à l'électrode, constant.

VI.3.1 Électrolyse à potentiel imposé :

L'électrolyse à potentiel imposé consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail durant toute la durée de l'expérience.

Le potentiel choisi doit permettre le déroulement de la réaction recherchée et dans le cas d'une réaction gouvernée par des phénomènes de diffusion, ce potentiel doit se situer sur le palier de diffusion qui est déterminé à partir des courbes de polarisation.

Le courant enregistré est donné par la relation VI-1, il est proportionnel à l'espèce diffusante, l'oxygène dissous dans ce cas.

Le courant limite est donné par l'équation suivante [97] :

$$I_L = k_m n F A_e C^* \quad (\text{VI-1})$$

I_L représente le courant limite, k_m est le coefficient de transfert de masse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), n est le nombre d'électrons transférés, F est la constante de Faraday ($96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), A est la surface d'électrode (m^2), et C^* est la concentration d'oxygène dans la solution (M). Le coefficient de transfert de masse k_m , peut être déterminé par l'équation VI-2.

$$K_m = D/\delta \quad (\text{VI-2})$$

Avec D le coefficient de diffusion d'oxygène ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et δ est l'épaisseur de la couche de diffusion (m).

VI.3.2 Efficacité du courant

L'efficacité du courant (η), est définie comme le ratio de la quantité d'électricité consommée par la réaction de la molécule électroactive sur la quantité d'électricité totale qui traverse le circuit. Elle peut être calculée par l'équation VI-3 [97].

$$\eta = \frac{nFC_{\text{H}_2\text{O}_2} V}{\int_0^t I dt} \times 100\% \quad (\text{VI-3})$$

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ représente la concentration de H_2O_2 dans la solution (M), V est le volume de l'électrolyte (L).

Au cours de l'électrolyse, le courant limite a tendance à diminuer par la consommation d'oxygène, l'apport constant d'oxygène devient nécessaire pour

maintenir un taux de réaction acceptable. Ceci est réalisé par une aération continue de la solution d'étude.

Le maintien du courant de production nécessite un débit d'oxygène injecté supérieur au taux de consommation de celui-ci de manière à maintenir la cellule dans des conditions de saturation en oxygène. Ceci est difficilement contrôlable et la courbe courant-temps $I(t)$ représentée par la figure III.11 permet de suivre le déroulement de l'électrolyse et d'évaluer la quantité d'électricité consommée. Cette courbe sera enregistrée systématiquement.

VI.3.3 Conditions expérimentales :

Les électrolyses à potentiel imposé ont été réalisées dans une cellule à 3 électrodes de contenances 100mL, selon la figure (III.4)

- L'électrode de référence :ECS
- L'électrode auxiliaire :Pt
- L'électrode de travail : graphite industriel modifié et non modifié
- Un enregistreur $I(t)$ permet de suivre l'évolution du courant d'électrolyse avec le temps.
- Un compresseur d'air, permet un barbotage durant l'expérience afin de maintenir un niveau élevé de l' O_2 dissous.
- Les paramètres pris en considération sont :
 - o Le potentiel imposé à l'électrolyse
 - o La durée de l'électrolyse
 - o La durée d'insufflation de l'air avant le début des électrolyses
 - o La concentration en sels indifférents
 - o Le pH

VI.4 Génération du peroxyde d'hydrogène sur électrode de graphite industriel non modifiée :

VI.4.1 Effet du potentiel imposé

La génération du peroxyde d'hydrogène sur électrode non modifiée a été étudiée en utilisant un dispositif à montage potentiostatique (figure III.4). Un domaine de potentiels de -100 à -900 mV/ECS a été expérimenté avec un pas de 50 à 100 mV ce, pour déterminer le potentiel le plus adapté à l'électro-génération du peroxyde d'hydrogène.

La solution utilisée est une solution agitée de Na_2SO_4 (0,5M) à (pH 3). Le chargement de la solution en oxygène est réalisé par insufflation d'air comprimé pendant 1 heure avant chaque début d'électrolyse, l'insufflation est maintenue durant toute la durée de l'expérience.

Après des électrolyses d'une durée de 2 heures, la concentration en peroxyde d'hydrogène est analysée selon la méthode décrite au chapitre III.8.4.

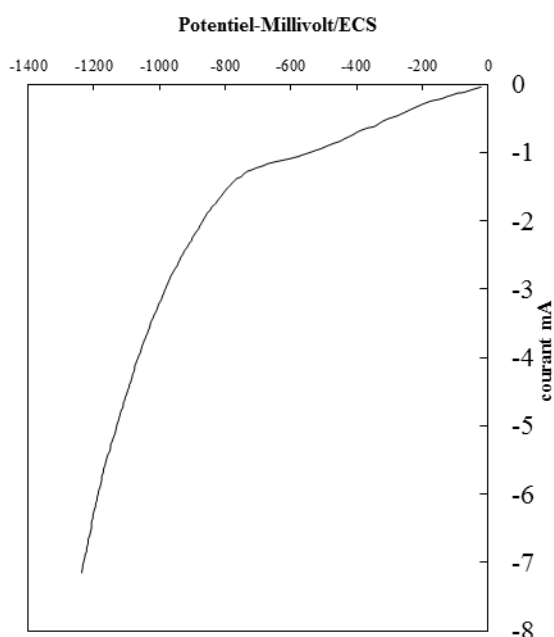


Figure VI.4: Courbe de polarisation d'électrode de graphite anneau ($S=36\text{cm}^2$).

Conditions expérimentales : agitation, 1h d'aération, vitesse de balayage = $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Electrolyte support Na_2SO_4 0.5M, (pH 3).

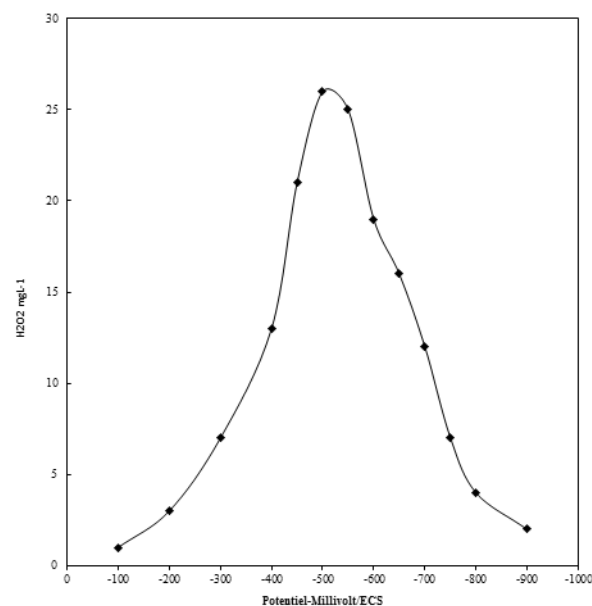


Figure VI.5 : Concentration en peroxyde d'hydrogène pour différents potentiels appliqués. Conditions expérimentales : agitation, 1h aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, (pH 3).

La courbe de polarisation cathodique VI.4 a été utilisée pour déterminer les potentiels à imposer lors des électrolyses (2h d'électrolyses).

L'accumulation de H_2O_2 , en fonction de différents potentiels est représentée dans la figure VI.5, dans laquelle la courbe présente un maxima aux potentiels voisins de -500mV/ECS , ce qui correspondrait à la première vague de réduction d'oxygène en peroxyde d'hydrogène sur la courbe de polarisation (Figure VI.4).

L'accumulation du peroxyde d'hydrogène diminue très fortement pour les potentiels plus négatifs (inférieurs à -600mV/ECS). Cette diminution s'explique par la réduction très rapide de H_2O_2 en H_2O .

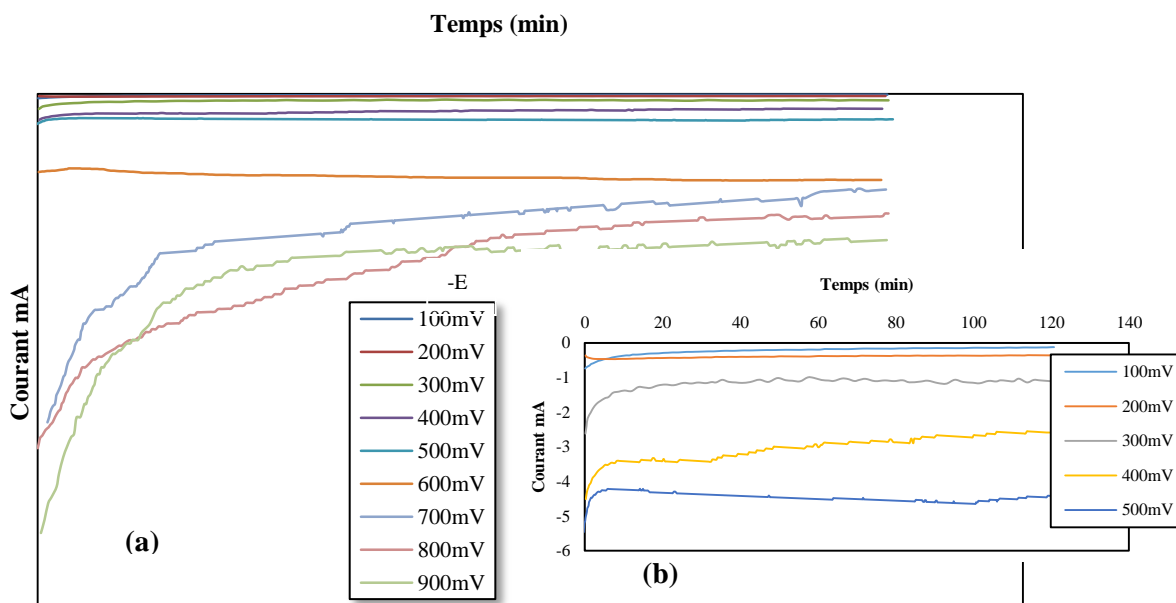


Figure VI.6: Courbe courant-temps pour différents potentiels appliqués, Conditions expérimentales : 1h agitation, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, (pH 3)(a), agrandissement des courbes courant-temps pour $E=100, 200, 300, 400, 500\text{mV/ECS}$ (b)

La figure VI.6 représente les courbes courant-temps enregistrées lors de la réduction d'oxygène, pour différentes tensions appliquées. Le courant I évolue puis se stabilise 10mn après le début de l'électrolyse, la stabilité du courant correspond à un contrôle par diffusion de l'oxygène dissous dans la solution. La figure VI.6 montre également une légère augmentation du courant I avec le temps de réaction au potentiel -600mV/ECS. Cependant une augmentation plus remarquable de I est observée aux potentiels de -700 à -900mV/ECS. À ces valeurs de potentiels correspond une plus grande consommation d'électricité due aux réactions secondaires qui régissent le système.

Le tableau VI.1 résume les quantités d'électricité réellement consommées pour les différents potentiels imposés et les charges nécessaires à la production du peroxyde calculé selon la loi de Faraday ainsi que l'efficacité en courant du processus qui en découle.

Tableau VI.1 : Charge totale, charge de H₂O₂ produit, efficacité du courant en fonction du potentiel appliqué

Potentiel mV/ECS	Charge totale coulombs	Charge de H ₂ O ₂ coulombs	Efficacité en courant η%
-100	6	0.84	14
-200	14	3	18
-300	21	5	21
-400	28	7	23
-500	74	22	29
-600	105	17	16
-700	202	4	2
-800	170	3	2
-900	150	2	1

Les résultats du tableau VI.1 indiquent que pour des potentiels inférieurs à -500mV/ECS la concentration en H₂O₂ et l'efficacité du courant diminuent de façon significative. Cette diminution s'explique par la réaction de dégagement de l'hydrogène et par la destruction du peroxyde qui se réduit en eau.

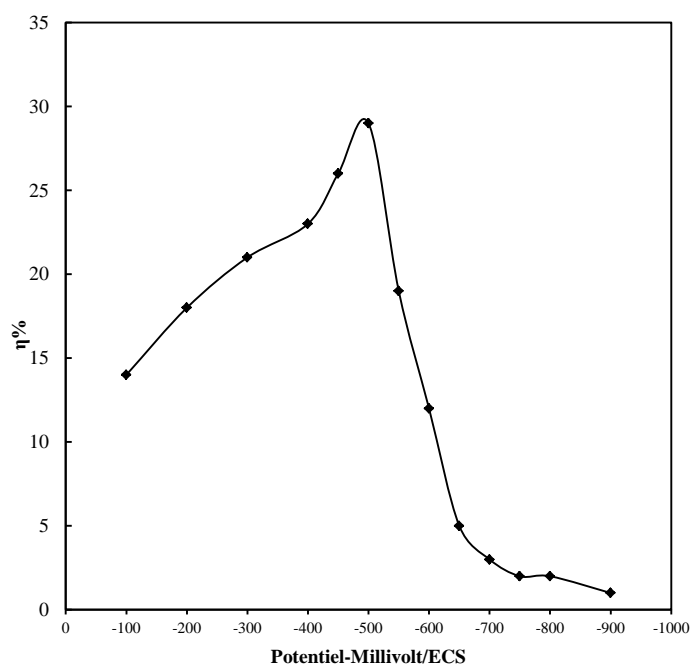


Figure VI.7 : Rendement en courant en fonction du potentiel appliqué. Conditions expérimentales : agitation, 1h d'aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support 0.5M, (pH 3) (H₂SO₄).

La production maximale en H₂O₂ est obtenue pour le potentiel -500mV/ECS et de 26 mg/l après 2h d'électrolyse. Ce résultat concorde avec les résultats des recherches effectuées par [97,160-162] et confirment celles enregistrées sur les courbes de polarisations.

VI.4.2 Effets des durées d'électrolyse et d'aération avant électrolyse :

Les effets des durées d'électrolyse et du chargement de la solution en oxygène avant l'électrolyse sur la production du peroxyde d'hydrogène, pour un potentiel fixé à -500mV/ECS, ont été expérimentées.

La solution utilisée est identique à la précédente.

Les résultats de l'accumulation de H₂O₂ selon la variation de la durée d'aération avant l'électrolyse pour des temps d'électrolyse de 1, 2 et 3 heures sont résumés dans les tableaux VI.2 à VI.4 .

Tableau VI.2 : Charge, concentration en H₂O₂, rendement en fonction du temps d'aération
Durée d'électrolyse **1 heure**.

Temps d'aération/heures	Charge/coulombs	Concentration de H ₂ O ₂ mg.L ⁻¹	Rendement η%
Sans aération	12	6	19
1	30	17	22
2	27	21	31
3	26	23	35
4	30	24	38
5	40	27	42

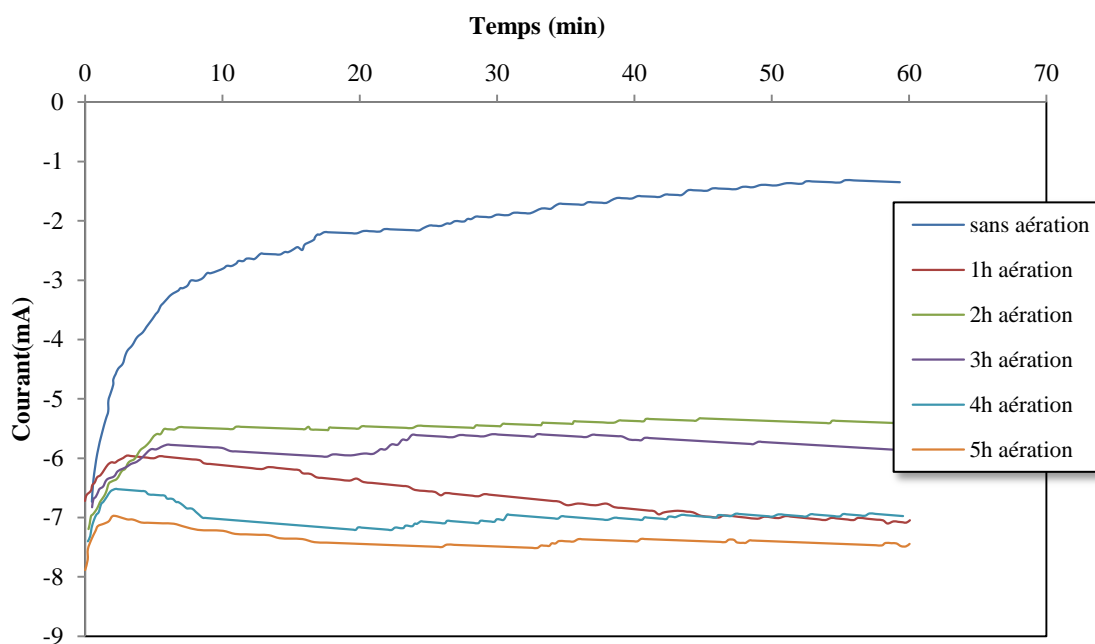


Figure VI.8 : Courbe courant -temps .Conditions expérimentales : agitation, **différents temps d'aération** ,1h d'électrolyse, électrolyte support Na₂SO₄ 0.5M, pH 3

Tableau VI.3 : Charge, concentration en H₂O₂, rendement en fonction du temps d'aération
Durée d'électrolyse **2 heures.**

Temps d'aération/heures	Charge/coulombs	Concentration de H ₂ O ₂ mg.L ⁻¹	Rendement η%
Sans aération	17	5	12
1	57	22	21
2	49	28	22
3	50	34	27
4	57	47	30
5	71	43	33

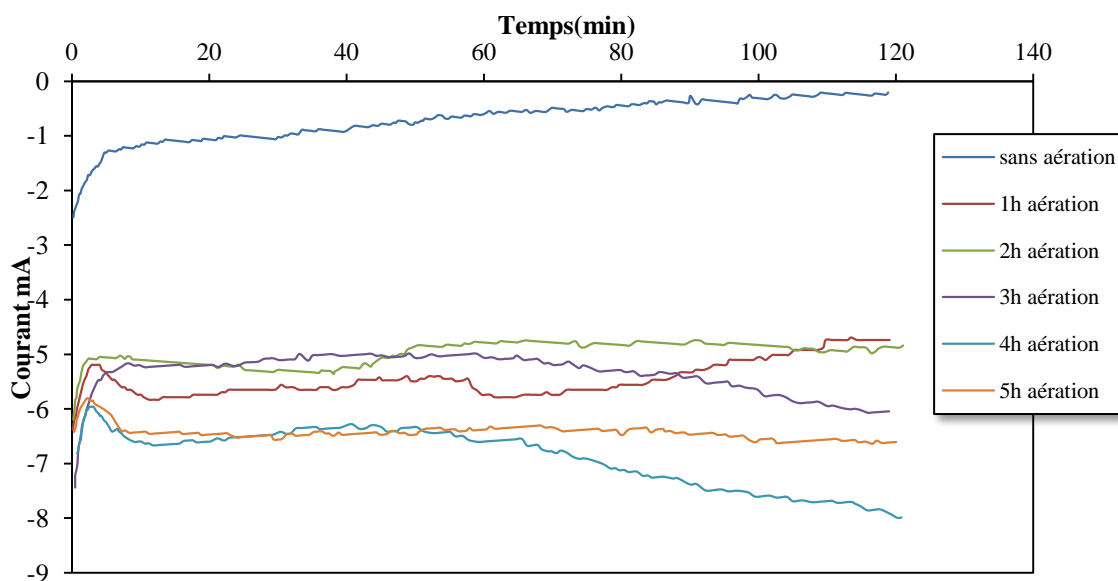


Figure VI.9 : Courbe courant –temps .Conditions expérimentales : agitation, différents temps d'aération ,2h d'électrolyse, électrolyte support Na₂SO₄ 0.5M, pH 3

Tableau VI.4 : Charge, concentration en H₂O₂, rendement en fonction du temps d'aération
Durée d'électrolyse **3 heures**.

Temps d'aération/heures	Charge/coulombs	Concentration de H ₂ O ₂ mg.L ⁻¹	Rendement η%
Sans aération	19	5	10
1	85	28	13
2	94	36	15
3	101	47	18
4	110	50	16
5	119	56	20

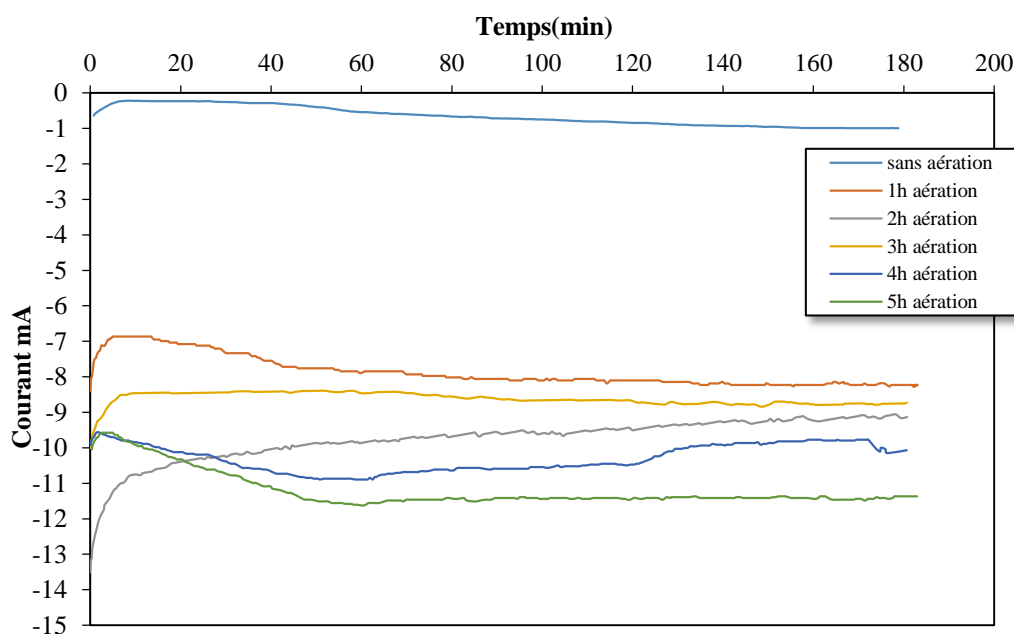


Figure VI.10 : Courbe courant –temps .Conditions expérimentales : agitation, **différents temps d'aération** ,3h d'électrolyse, électrolyte support Na₂SO₄ 0.5M, pH 3

Les tableaux VI.2 , 3 et 4 représentent les quantités de H₂O₂, les quantités d'électricités consommées et les rendements en courant correspondants pour des durées d'aération de 1 à 5h et pour des durées d'électrolyses 1, 2 et 3h.

Les courbes courant-temps des figures VI.8 à 10 montrent que le courant augmente dans les 10 premières minutes puis diminue lentement jusqu'à sa stabilisation.

L'augmentation du courant I peut être expliquée par la pré-saturation de l'oxygène à la surface de la cathode ;et sa stabilité est due à l'apport continu en oxygène par diffusion durant l'électrolyse, le système se trouve ainsi contrôlé uniquement par la diffusion.

En l'absence d'aération le courant diminue et tend vers un minima, et seul l'oxygène atmosphérique alimente la solution .Pour des durées d'aération supérieures à 2 heures, le courant enregistré n'évolue pas, ce qui est, très probablement, dû à la saturation de la solution en oxygène.

La figure VI.11, représentant les variations des quantités de H₂O₂ produites, montre une augmentation croissante de la concentration H₂O₂ avec les durées d'aération et d'électrolyse.

Cependant, les pentes des courbes ne changent pas au-delà de 2h d'aération.

Les quantités de H₂O₂ augmentent linéairement avec la durée d'électrolyse pour une durée d'aération fixée à 1heure. (Figure VI.12).

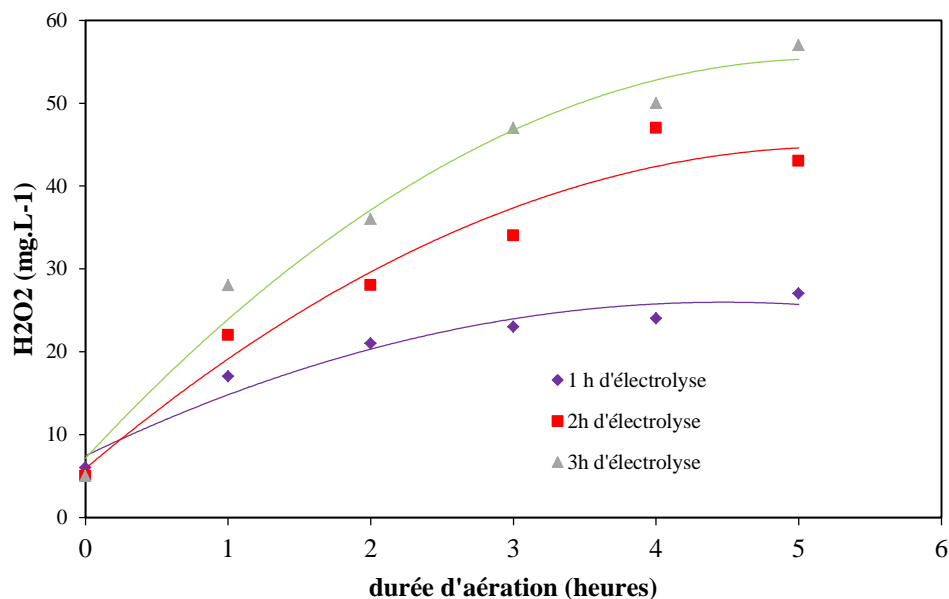


Figure VI.11 : Courbes de production du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps d'aération pour différentes durées d'électrolyses.

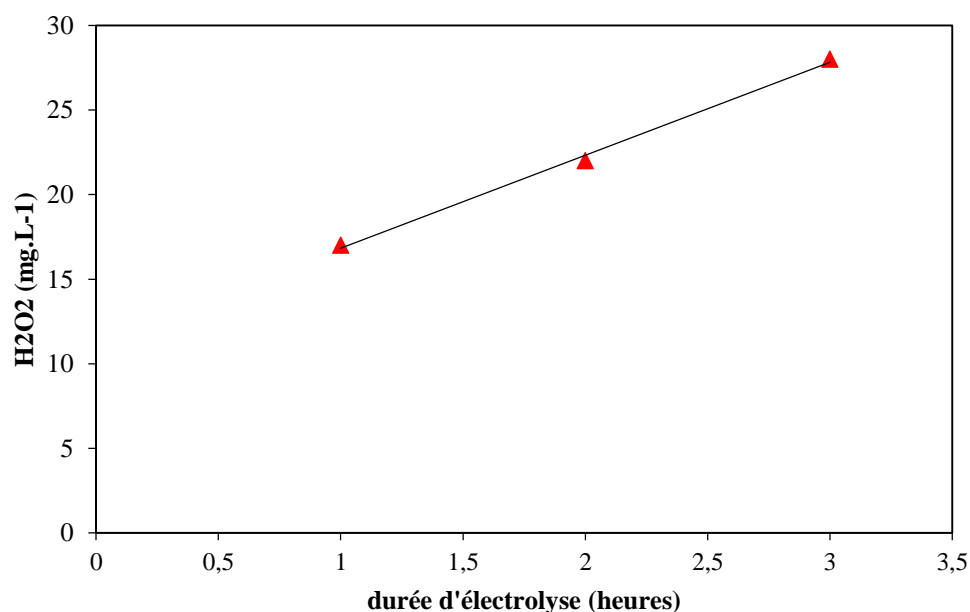


Figure VI.12 : Concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps d'électrolyse pour un temps d'aération d'une heure.

VI.4.3 Effet de l'électrolyte support Na_2SO_4 :

La concentration de l'électrolyte support (sulfate de sodium) expérimentée a été variée de 0.05 à 0.9M.

Les conditions expérimentales fixées sont :

- Les solutions ont été aérées pendant 1 heure avant le début des électrolyses,
- l'aération est maintenue durant toute la durée de l'électrolyse (2heures), le pH a été ajusté à 3, et le potentiel appliqué à -500mV/ECS.

Le courant est systématiquement enregistré en fonction du temps et la quantité électrique consommée évaluée par l'intégration de la courbe $I=f(t)$, figure VI.13.

La concentration en peroxyde d'hydrogène produite a été analysée après chaque expérience. Les résultats obtenus sont représentés par le tableau VI.5.

Tableau VI.5: Charge, concentration en H₂O₂ et rendement en fonction de la concentration en Na₂SO₄.

Concentration Na ₂ SO ₄ M	Charge/coulombs	Concentration de H ₂ O ₂ mg.L ⁻¹	Rendement η%
0.05	24	15	24
0.1	30	16	21
0.2	21	16	30
0.3	21	16	30
0.4	29	16	22
0.5	21	16	32
0.6	19	15	31
0.7	22	14	26
0.8	18	15	33
0.9	20	16	30

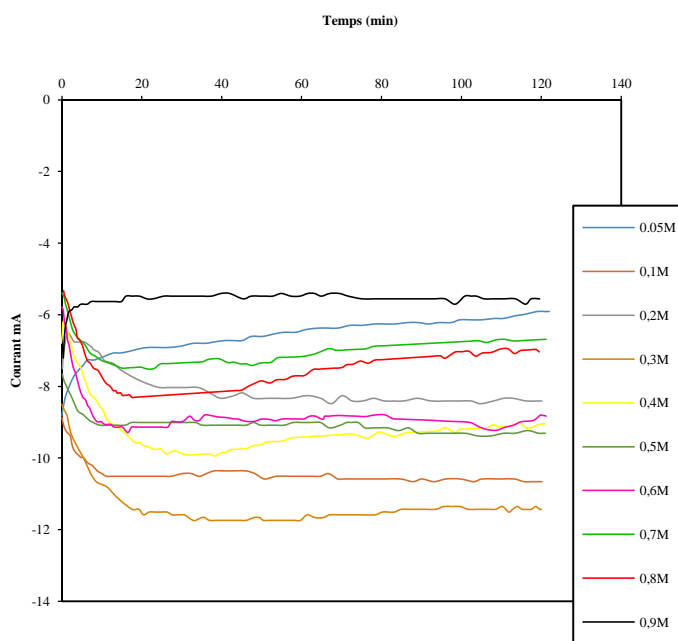


Figure VI.13: Courbe courant -temps Conditions expérimentales : agitation, 1h d'aération, 2h d'électrolyse, concentration d'électrolyte support Na₂SO₄:0.05M à 0.9M

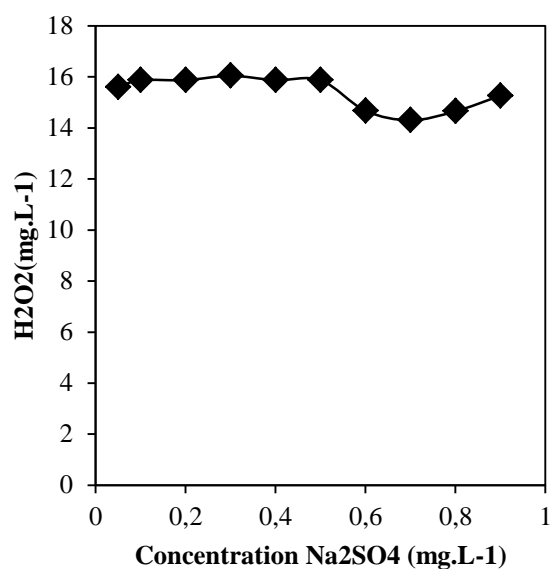


Figure VI.14: Génération de H₂O₂ en fonction de la concentration Na₂SO₄. Conditions expérimentales : agitation, 1h d'aération, 2h d'électrolyse, concentration d'électrolyte support Na₂SO₄:0.05M à 0.9M

Les courbes $I(t)$ de la figure VI.13 montrent la stabilisation des courants après 5 minutes d'électrolyse ceci est dû à de l'apport constant en oxygène par aération.

Les résultats de la figure VI.14 montrent que l'influence de l'électrolyte support dans les conditions de travail (solution acidifiée à pH 3) sur la production du peroxyde d'hydrogène n'est pas très perceptible, ceci est confirmé par l'étude effectuée par Daneshvar et al. [36].

L'électrolyte support ayant pour rôle de diminuer la résistance ohmique de la solution et de supprimer le courant migratoire I_m , le courant global étant $I = I_m + I_d$, ce courant est éliminé par le caractère très acide de la solution (pH 3) et les phénomènes de transport par migration électrique sont assurés essentiellement par les protons dont la mobilité électrique est très supérieure à celle des ions sodium. Néanmoins l'addition de l'électrolyte support participe à l'amélioration des caractéristiques conductrices de la solution.

Une concentration de 0.5 mole par litre le Na_2SO_4 a été utilisée dans cette étude. Cette valeur a, elle-même, été utilisée par différents chercheurs [162-165].

VI.5 Génération électrochimique du peroxyde d'hydrogène sur électrode de graphite industriel modifiée :

La génération du peroxyde d'hydrogène a été réalisée sur une électrode en graphite cylindrique de 36 cm^2 de surface géométrique, cette électrode a été modifiée par électro-dépôt d'or à partir d'une solution de d'acide chloraurique $\text{HAuCl}_4 = 5.8 \times 10^{-4}$ mol à potentiel imposé de $E = 700 \text{ mV/ECS}$, la durée de déposition a été fixée à 600s.

Les conditions expérimentales appliquées au graphite non modifié ont été reproduites

VI.5.1 Effet du potentiel imposé :

Le potentiel à imposer a été déterminé par une étude de la polarisation de l'électrode modifiée dans une solution agitée de Na_2SO_4 (0.5M) à pH 3. La courbe de polarisation est donnée par la figure VI.15 a.

La saturation en oxygène est réalisée par insufflation d'air comprimé pendant 1 heure avant chaque début d'électrolyse, l'insufflation d'air est maintenue durant toute la durée de l'expérience.

Après des électrolyses d'une durée de 2 heures, la concentration en peroxyde d'hydrogène est analysée.

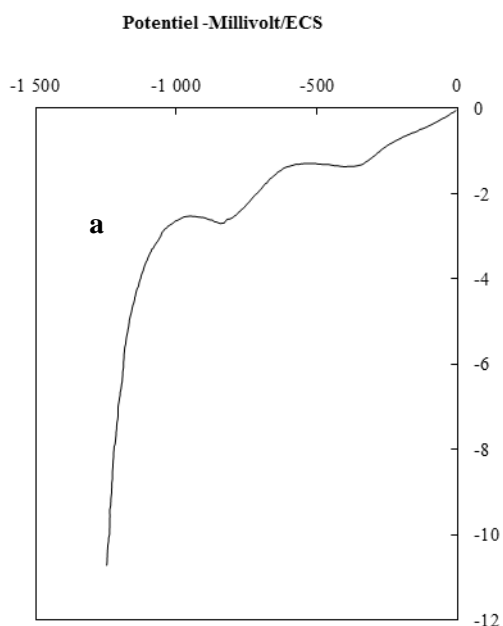


Figure VI.15 : Courbe de polarisation cathodique de l'électrode de graphite industrielle modifiée par les nanoparticules d'or, vitesse de balayage = $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Electrolyte support Na_2SO_4 0.5M, (pH 3).

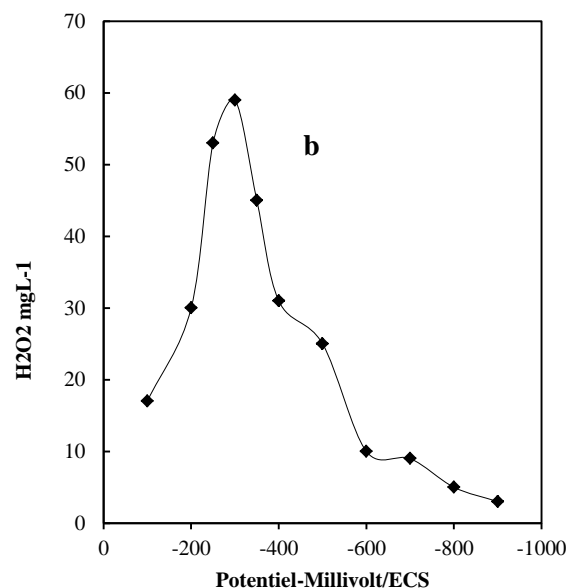


Figure VI.16 : Génération du peroxyde d'hydrogène en fonction du potentiel appliqué. Conditions expérimentales : agitation, 1h aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, (pH 3)

La courbe de polarisation sur cathode en graphite industrielle modifiée par l'or (VI.15a) révèle trois zones de réductions bien distinctes : le domaine de $[-50 - -300]\text{mV}/\text{ECS}$ représente la première zone et correspond à la réduction de O_2 en H_2O_2 , la deuxième zone qui est délimitée au domaine de $[-400 - -1000]\text{mV}/\text{ECS}$ correspond à la réduction du H_2O_2 en H_2O , la troisième zone correspondant aux potentiels inférieurs à $-1000\text{mV}/\text{ECS}$ est attribuée à la réduction de l'hydrogène.

Des potentiels de $[-100 \text{ à } -900]\text{mV}/\text{ECS}$ avec un pas de 50 à 100 mV/ECS ont été imposés, ils correspondent aux différentes zones enregistrées lors de la polarisation.

La concentration du peroxyde d'hydrogène est analysée, après des électrolyses de 2heures.

L'accumulation du peroxyde d'hydrogène reportée sur la figure (VI.16b) indique également 3 parties représentatives des trois zones trouvées dans la courbe de polarisation, un maxima de production de H_2O_2 ($60\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) aux environs du potentiel de $E = -300\text{mV}/\text{ECS}$ indiquant la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, au potentiels inférieurs à $-300\text{mV}/\text{ECS}$ la production du H_2O_2 diminue significativement ceci est dû à la réaction de réduction de H_2O_2 en H_2O qui consomme

le peroxyde d'hydrogène formé. La troisième pente est fortement dominée par les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et la réduction d'hydrogène d'où la très faible production de H₂O₂.

La double réduction bien distincte de l'O₂ sur l'électrode industrielle modifiée, rappelle celle retrouvée sur les électrodes de graphite industrielles planes (3mm). L'étude de génération de H₂O₂ sur électrode modifiée par l'or confirme donc la forte production de peroxyde d'hydrogène sur la première vague de réduction (environ -300mV/ECS).

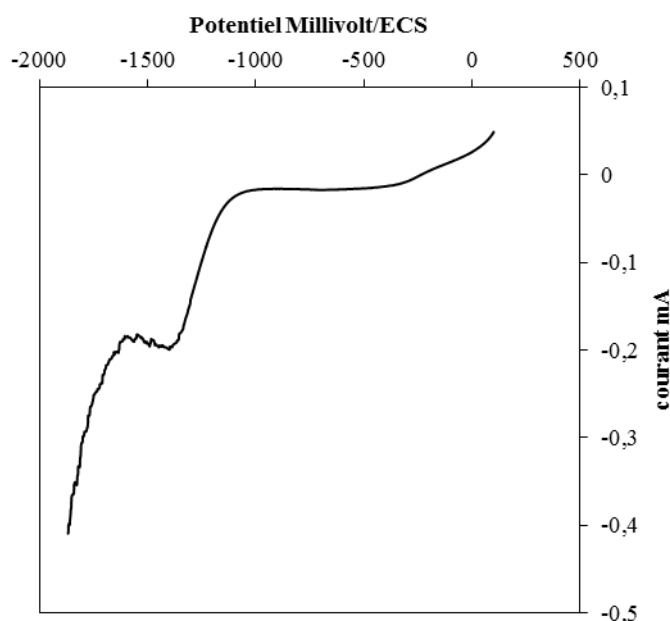


Figure VI.17 : Voltamétrie linéaire d'électrode de graphite modifiée par des particules de Au ($E_{imp}=700\text{mV/ECS}$, $t_d=600\text{s}$) dans une solution de H₂SO₄ 0.5M, 1h d'aération, $V_b=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (électrode plane).

La comparaison des courbes de génération du peroxyde d'hydrogène sur électrode modifiée et non modifiée est représentée par la figure VI.18. L'accumulation du peroxyde d'hydrogène apparaît beaucoup plus importante sur l'électrode modifiée, qui représente une concentration de 60mg.L⁻¹, alors, qu'il n'est que de 25mg.L⁻¹ dans le graphite seul, dans les mêmes conditions expérimentales. Le dépôt d'or sur le graphite améliore les performances de l'électrode. Cette influence sur les performances de l'électrode peut s'expliquer par un effet électrocatalytique sur la réduction d'O₂ et par conséquent sur la génération de H₂O₂.

Un déplacement du potentiel de réduction de l'oxygène vers les potentiels plus positifs sur électrode modifiée est observé. Ce potentiel se situe à $E=-300\text{mV/ECS}$ et à -500mV/ECS pour l'électrode non modifiée.

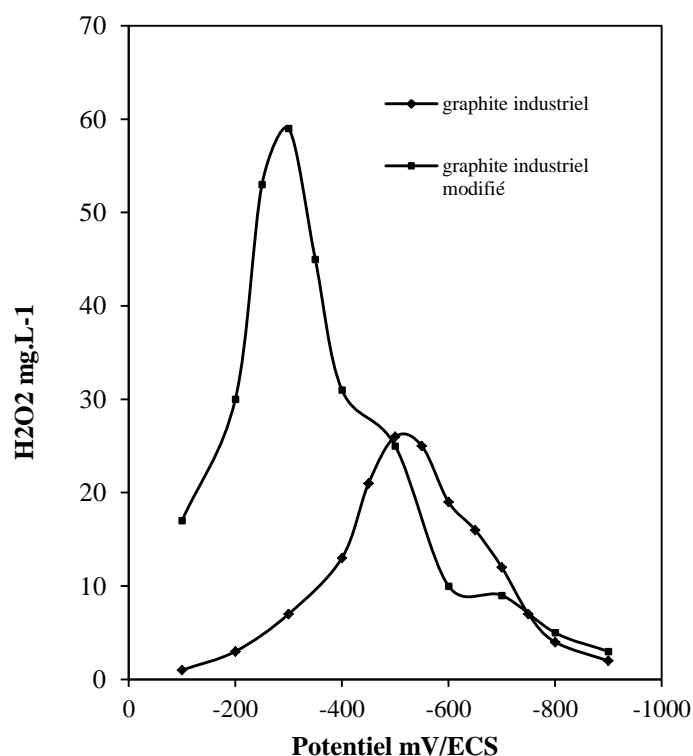


Figure VI.18 : Accumulation du peroxyde d'hydrogène en fonction du potentiel appliqué sur graphite industriel et graphite industriel modifié.

Les résultats du tableau VI.6 montrent une efficacité de 60%, pour un potentiel $E = -300$ mV/ECS. Celle-ci est attribuable à l'influence des dépôts d'or sur le graphite.

Tableau VI.6 : Charge totale, charge de H₂O₂ produit, efficacité du courant en fonction du potentiel appliqué

Potentiel mV/ECS	Charge totale coulombs	Charge de H ₂ O ₂ coulombs	Efficacité en courant
---------------------	---------------------------	---	--------------------------

			$\eta\%$
-100	15	4.5	30
-200	33	13	40
-300	50	30	60
-400	26	13	50
-500	21	5	24
-600	8.5	1.7	20
-700	8	1.2	15
-800	4	0.4	10
-900	2.5	0.15	6

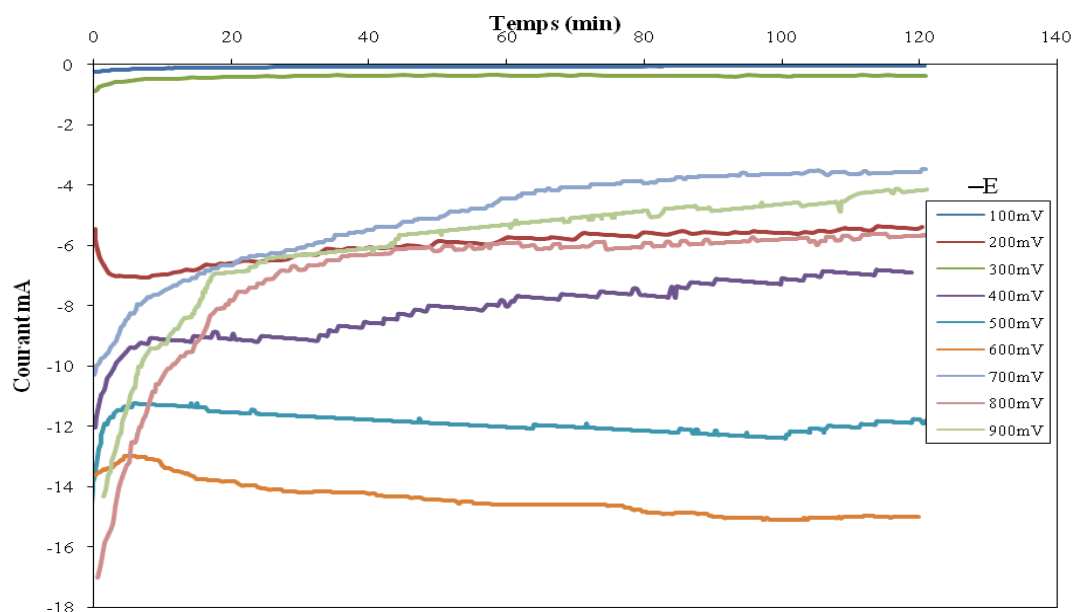


Figure VI.19: Courbes courant -temps pour différent potentiel appliqués
Conditions expérimentales : agitation, 1h aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, pH 3

Les courbes courant-temps représentées dans la figure VI.19 montrent que selon le potentiel appliqué, les courants de la réaction de réduction d'oxygène évoluent, ils réagissent différemment avec le temps d'électrolyse. Le courant se stabilise après les

10 premières minutes d'électrolyse à cause de la concentration constante de l'oxygène dissous maintenue dans la solution.

VI.5.2 Influence du pH

L'influence du pH sur les performances de la production du peroxyde d'hydrogène sur le graphite industriel modifié a été étudiée et 4 valeurs du pH ont été expérimentées : 2,3,5 et 9.

Les conditions opératoires sont :

- Une solution agitée de Na_2SO_4 (0,5M) avec ajout de H_2SO_4 ou de NaOH selon le pH d'étude.
- Saturation en oxygène est réalisée par insufflation d'air comprimé pendant 1 heure avant chaque début d'électrolyse, l'insufflation de l'air est maintenue durant toute la durée de l'expérience.
- Potentiel appliqué est de $E = -300$ mV/ECS.

Après chaque électrolyse d'une durée de 2 heures, la concentration en peroxyde d'hydrogène est analysée.

La figure VI.20 montre l'évolution des concentrations en peroxyde d'hydrogène obtenue au cours de l'électrolyse selon le pH expérimenté.

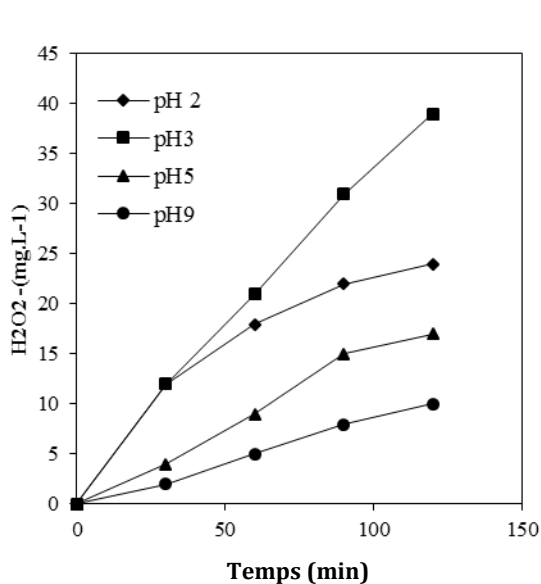


Figure VI.20 : Influence du pH sur la production du peroxyde d'hydrogène

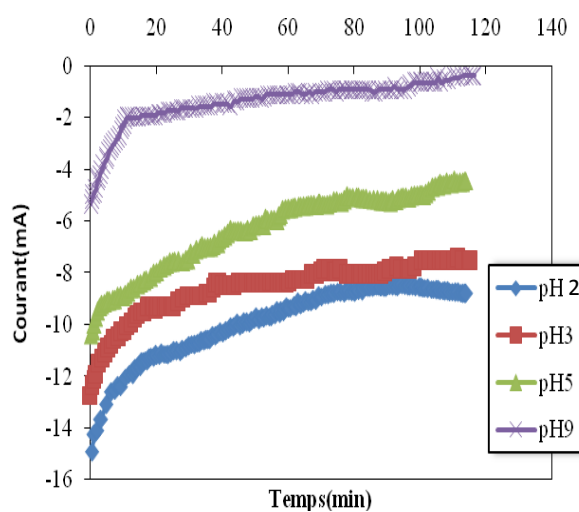
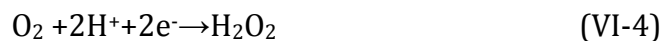


Figure VI.21 : Courbe courant - temps pour différents pH, Conditions expérimentales : agitation, 1h aération, 2h d'électrolyse, électrolyte support Na_2SO_4 0.5M, pH 3.

La production du peroxyde d'hydrogène est élevée pour les faibles pH, particulièrement pour le pH3, cette étude peut être comparée à ce qui fut observé par

Sheng et al [166] lors de leurs essais de production de H₂O₂ à différents pH [67,167,168]. Ces auteurs ont montré une forte dépendance du pH sur la production de H₂O₂ qui est optimale à (pH 3), la concentration diminue ensuite aux pH plus basiques. Certains auteurs expliquent cette dépendance en se basant sur la réaction de réduction cathodique de l'oxygène, en milieu acide :



Selon cette réaction, la production du peroxyde d'hydrogène est favorisée lorsque le pH diminue.

La figure VI.21 montre que le courant se stabilise rapidement après le début d'électrolyse car la concentration d'oxygène dissous est maintenue constante dans la solution.

VI.6 Dégradation de pollution organique : N,N Méthylènebismorpholine & le sel de sodium d'acide polycarboxylique :

L'application des résultats obtenus à la dégradation a été réalisée sur 2 molécules utilisées dans l'industrie pétrolière algérienne.

Les molécules expérimentées sont le N,N Méthylènebismorpholine dont le nom commercial (Biozid ST-1) et sel de sodium d'acide polycarboxylique de nom commercial (Belgard EV 2030). Ces deux produits sont utilisés respectivement comme additif dans la fabrication des huiles de coupe et comme antitartre pour éviter l'entartrage des colonnes de distillation multflash pour le dessalement de l'eau.

Ils sont de nature non biodégradable et ne peuvent, par conséquent, être traités par les techniques conventionnelles (procédé biologique). Le traitement par un procédé d'oxydation avancée peut être envisagé comme solution à ce type de préoccupation.

Bien que le Belgard ne soit pas, en lui-même, un polluant toxique pour l'environnement à faible dose, mais mélangé à d'autres produits, il peut induire des problèmes de pollution.

Des polluants organiques, comme l'atrazine, le phénol et ses dérivés, les différents insecticides et pesticides, ont bénéficié de nombreuses publications qui font état de leur dégradation par procédé Fenton et par les techniques qui en dérivent, tandis que l'oxydation du N, N Méthylènebismorpholine et sel de sodium d'acide polycarboxylique par un procédé d'oxydation avancée n'ont pas été étudiés. Nous n'avons pas trouvé de données, relatives à ce sujet, dans la littérature.

Ces molécules paraissent bien adaptées à une application du procédé Electro-Fenton.

VI.7 Propriétés du Biozid ST-1 (N,N Méthylènebismorpholine)

VI.7.1 Utilisation dans l'industrie

Le N,N Méthylènebismorpholine dont la formulation chimique est donnée par la figure VI.22 est un additif pour l'huile de coupe à une fonction « Biocide » et est utilisé à la raffinerie d'Arzew dans les ateliers mécaniques, il est ajouté à l'émulsion d'huile de coupe à un pourcentage de 1.2 %. Il est notamment classé comme substance dangereuse selon la directive européenne 91/155/EEC (Fiche de donnée de sécurité Biozid ST-1).

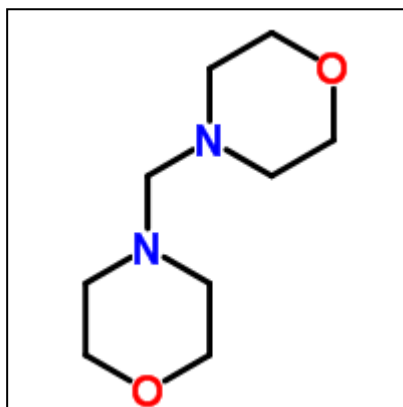


Figure VI.22 : Structure du N,N Méthylènebismorpholine

VI.7.2 Toxicité envers l'environnement

Toxicité poissons le LC 50 aigu est de 100-1000mg.L⁻¹ selon des données réelles

Toxicité invertébrée dans l'eau le LC 50 aigu est de 10-1000mg.L⁻¹ selon des données réelles

Toxicité algues LC 50 aigu est de 1-10mg.L⁻¹ selon des données réelles

Toxicité bactéries LC 50 aigu est de 100 – 1000mg.L⁻¹ selon des données réelles

VI.7.3 Considérations relatives à son élimination

Cette substance, mise au rebut est considérée comme un déchet dangereux conformément aux lois européennes.

VI.8 Utilisation du Belgard EV 2030 :

VI.8.1 Utilisation dans l'industrie :

Le sel de sodium d'acide poly carboxylique noté (Belgard EV2030) est un antitartre utilisé pour le contrôle des entartrages des colonnes de distillation multflash des eaux de mer pour la production des eaux potables. Ce produit est utilisé dans la plupart des usines de dessalement d'Algérie. Sa formule chimique est montrée dans la figure VI.23.

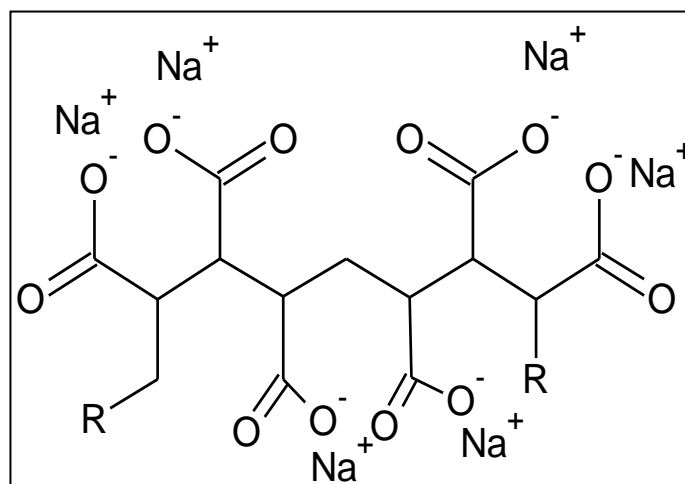


Figure VI.23 : Structure du sel de sodium d'acide polycarboxylique

VI.8.2 Toxicité envers l'environnement :

A partir des résultats d'analyses de toxicité poussée, le Belgard EV 2030 est considéré comme non toxique envers l'environnement selon les certifications de ANSF « American National Sanitation Foundation »(Fiche de donnée de sécurité Belgard® EV2030).

VI.9 Comportement électrochimique du N, N Méthylènebismorpholine & sel de sodium d'acide polycarboxylique

Les essais d'oxydation de ces molécules par procédé électro-Fenton exigent la connaissance, dans une première approche, de leurs comportement électrochimique.

Ces deux produits étant très solubles dans l'eau, une solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,5M) a été utilisée pour étudier leur électroactivité électrochimique.

Une cellule conventionnelle à trois électrodes (Figure III.1) de contenance 60ml, un disque de carbone vitreux monté sur le port d'une électrode à disque tournant (EDT), une électrode au calomel saturé (ECS) comme référence, une contre électrode de platine ont été utilisés pour cette expérience.

Des quantités de 1 ml de Biocide et de Belgard pur ont été ajoutées à la solution.

VI.9.1 Comportement cathodique

Les électrodes ont été polarisées cathodiquement dans un domaine de potentiel de 0 à -1300 mV/ECS pour le Biocide et un domaine de 0 à -1500mV/ECS pour le Belgard. La vitesse de balayage adoptée est de 2 mV.s⁻¹ pour le Biocide et 20mV.s⁻¹ pour le Belgard et la rotation de l'électrode est de 4000 tr.mn⁻¹.

Les courbes de polarisation obtenues sont représentées par les figures VI.24 et VI.25.

La courbe **a** relative à une polarisation sans Biocide a été tracée comme courbe de référence et la courbe **b** montre l'effet de l'addition du Biocide et du Belgard sur le comportement électrochimique du système.

Le résultat de la courbe VI.24 montre qu'en présence du Biocide le palier de diffusion de l'oxygène devient plus large et le potentiel de dégagement de l'hydrogène s'est déplacé vers des potentiels plus négatifs : -550 mV/ECS dans le cas de la solution sans Biocide et -1000 mV/ECS en présence de Biocide.

Le comportement cathodique du Belgard n'affecte que très légèrement la courbe a de la figure VI.25 avec un courant très faible de l'ordre du microampère à cause de son caractère peualcalin, le Belgard réagit faiblement cathodiquement.

L'addition de Biocide a pour effet de modifier le pH, il a augmenté de 3 à 7, ce qui pourrait expliquer le déplacement du potentiel de dégagement de l'hydrogène vers les valeurs négatives.

L'apparition marquée du palier de diffusion de la réduction de l'oxygène permet de suggérer que le régime cinétique, qui était mixte, devient très dépendant du transfert de masse en présence du Biocide, la réaction de transfert d'électrons devenant plus rapide.

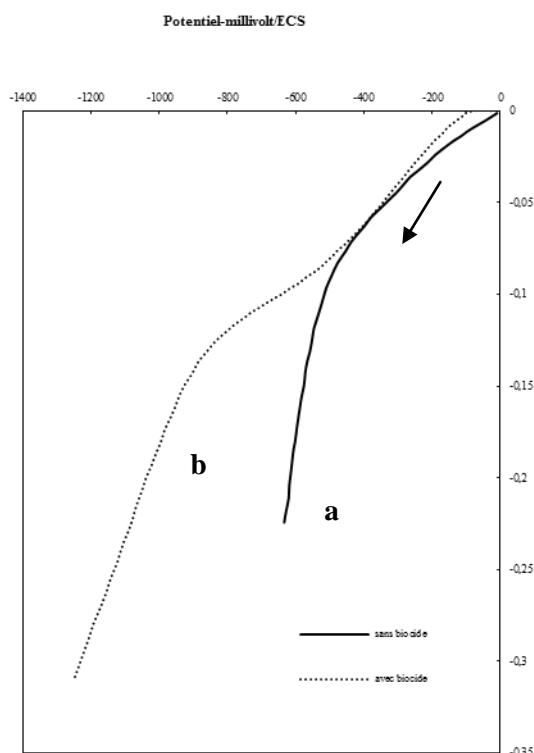


Figure VI.24 : Influence du biocide sur la polarisation cathodique EDT dans une solution de Na_2SO_4 0.5M, H_2SO_4 pH=3. $V_b=2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $N_r = 4000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$
a : sans biocide, **b:** avec biocide pur 1ml

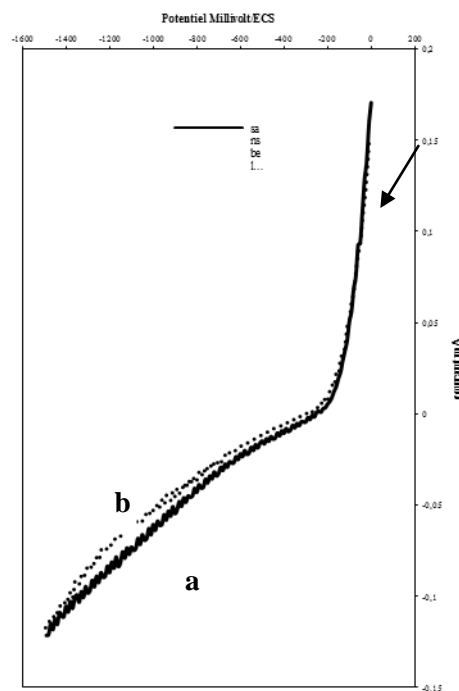


Figure VI.25 : Influence du Belgard sur la polarisation cathodique EDT dans une solution de Na_2SO_4 0.5M, H_2SO_4 pH=3. $V_b=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $N_r = 4000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$
a : sans Belgard, **b:** avec Belgard pur 1ml

VI.9.2 Comportement anodique

Les figures VI.26 et VI.27 montrent le résultat obtenu lors d'une polarisation anodique de 0 à 1400 mV/ECS pour le Biocide et 0 à 1500 mV/ECS pour le Belgard. La courbe **a** de la figure VI.25, montre un seul palier dû à l'oxydation de l'eau en peroxyde d'hydrogène :



Le dégagement de l'oxygène n'est observé, qu'aux potentiels + 800 mV /ECS dans le cas des 2 composés expérimentés.

L'addition du Biocide à la solution expérimentale à un effet remarquable (courbe **b**) on constate l'apparition de deux paliers de diffusion dans les domaines de potentiels respectifs :

E=70 mV/ECS à E= 400 mV/ECS pour le premier palier et de 400 mV/ECS à 600 mV/ECS pour le deuxième palier. Le potentiel de dégagement de l'oxygène est déplacé de 200 mV environ vers des potentiels plus positifs.

Les courants de diffusion du premier et du deuxième palier sont respectivement de 5 et 12 microampères.

Le premier palier de diffusion s'attribue à la réduction de l'eau en peroxyde d'hydrogène et est comparable au résultat enregistré précédemment. Le deuxième palier, peut être attribué à la présence du Biocide, il correspondrait à un processus d'oxydation limitée par un transfert de masse.

Dans le cas du Belgard, on remarque cependant une augmentation du courant de dégagement d'oxygène ce qui peut s'expliquer par une oxydation probable de la molécule.

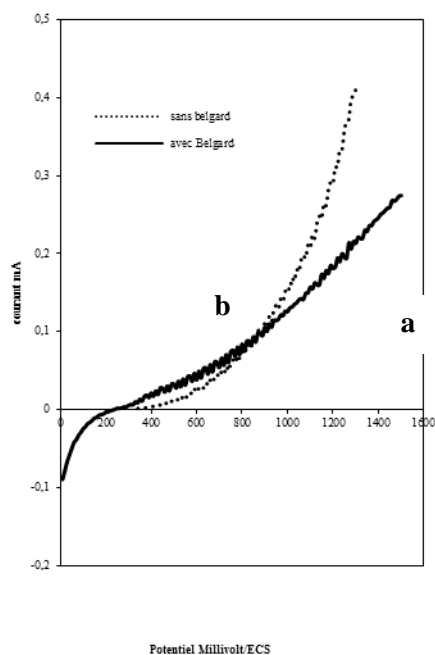


Figure VI.26 : Influence du Biocide sur la polarisation anodique EDT dans une solution de Na_2SO_4 0.5M, H_2SO_4 pH=3. $V_b = 2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $N_r = 4000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. **a**: sans biocide, **b**: avec biocide pur 1ml.

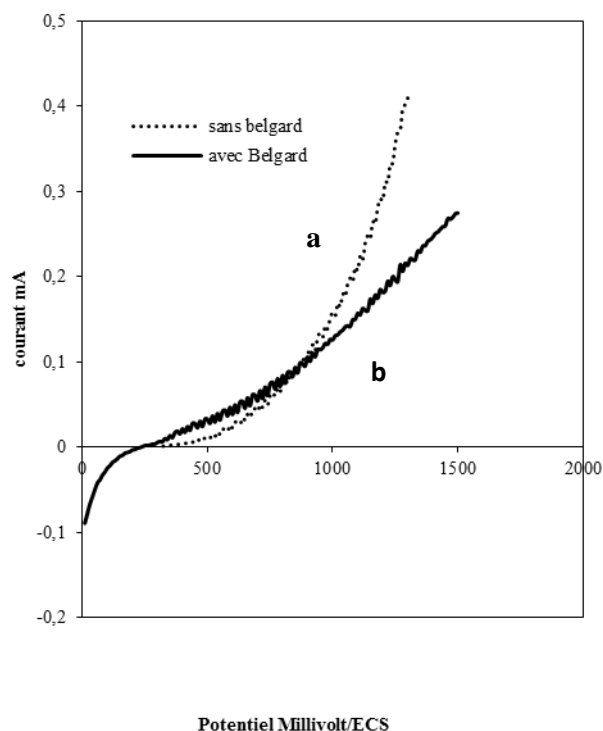


Figure VI.27 : Influence du Belgard sur la polarisation anodique EDT dans une solution de Na_2SO_4 0.5M, H_2SO_4 pH=3. $V_b = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $N_r = 4000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. **a**: sans biocide, **b**: avec Belgard pur 1ml.

les comportements électrochimiques du N,N-Méthylènebismorpholine et du sel de sodium d'acide polycarboxylique dépendent du potentiel appliqué et de sa polarité.

Dans les domaines cathodiques, la présence du Biocide influe sur la réponse électrochimique enregistrée.

Le déplacement des potentiels des paliers de diffusion et du dégagement de l'hydrogène, peut être attribué au caractère fortement alcalin du Biocide alors que pour le Belgard l'influence cathodique n'est pas très apparente.

L'augmentation des courants et l'absence de pics réactionnels permettent de suggérer que la molécule du Biocide subit un processus de réduction gouverné, probablement, par un transfert de masse.

La réduction électrochimique du Biocide et du Belgard influera, certainement, sur les rendements de la dégradation par le procédé Electro-Fenton.

L'effet neutralisant du Biocide, doit être également pris en considération lors de l'application du procédé électro-Fenton, où l'ajustement du pH après l'addition du Biocide doit être fait systématiquement.

Dans les domaines anodiques, l'effet de son addition est beaucoup plus remarquable, car, dans ce cas, il s'oxyde dans un domaine de potentiel situé entre 400 et 600 mV/ECS. Le courant limite lié à sa présence à une valeur deux fois supérieure, ce qui démontre sa forte réactivité à l'oxydation.

Ce résultat apparaît important dans la mesure où une oxydation directe du Biocide est possible, elle peut être intégrée aux techniques électrochimiques de dégradation.

VI.10 Dégradation du N,N Méthylènebismorpholine par procédé Electro-Fenton sur électrode de graphite industriel non modifiée:

La dégradation du Biocide a été réalisée sur une électrode cylindrique représentée par la figure III.5, sa surface géométrique est de 36 cm²

Les paramètres expérimentés sont : le courant appliqué, la concentration des ions ferriques.

Deux types de cellules d'électrolyse ont été utilisés: une cellule à un seul compartiment et une cellule à deux compartiments.

VI.10.1 Dispositif expérimental

Le montage du dispositif d'électrolyse est galvanostatique et est représenté par la figure III.5.

Il comprend un générateur à courant continu 15V /2A ;

Une cellule d'une contenance de 100 ml ;

Une électrode de travail (cathode) constituée d'un anneau cylindrique de graphite industriel de 36 cm² de surface, une anode constituée d'une grille de platine de 1cm².

La solution a été saturée d'oxygène par insufflation d'air pendant 1 heure avant le début des électrolyses, l'aération a été maintenue durant les expériences.

Du sulfate ferrique a été additionné à la solution avant le début des électrolyses.

L'électrolyte support utilisé est du sulfate de sodium (0.5M). La solution est agitée par un barreau magnétique.

Le pH est ajusté à 3 pour éviter la précipitation des hydroxydes ferriques Fe (OH)₃ et la perte du catalyseur. Les pH ont été ajustés à 3 après addition du Biocide et pour toutes les expériences.

Des intensités de 1mA, ont été imposées à l'électrode de travail. Cette valeur correspond, sensiblement, au potentiel de -500mV/ECS et sa variation est contrôlée régulièrement.

Des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers et leur DCO résiduelle analysée.

Les paramètres pouvant influencer la dégradation ont été étudiés : aération, addition des ions Fe³⁺, courant, séparation des compartiments de la cellule d'électrolyse.

VI.10.2 Effet du dispositif expérimental utilisé

L'oxydation électrochimique du Biocide a été testée en présence d'une insufflation d'air dans les deux types de cellules :

- a) cellule à un compartiment,
- b) cellule à deux compartiments.

Cette manipulation permet de déterminer l'influence des produits électro-générés dans les zones anodiques sur la réaction recherchée et la nécessité de faire une séparation entre les zones anodiques et cathodiques.

1 ml du Biocidedont la DCO associée est de 950 à 1000ppm a été additionné à 100 ml d'une solution de Na_2SO_4 (0.5 M) dont le pH est ajusté à 3 par addition de H_2SO_4 .

L'intensité imposée à l'électrode de travail est de $I = 1 \text{ mA}$,

La température est ambiante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Des échantillons sont prélevés toutes les heures et leur DCO analysée.

Les résultats représentés dans la figure VI.28, ne montrent pas un abaissement de la DCO, que la cellule soit ou non compartimentée, ce qui est en désaccord avec les courbes de polarisations obtenues précédemment. En effet, les réponses électrochimiques ont bien révélé des modifications du courant, que nous avons attribuées à la réduction électrochimique du Biocide.

Cette contradiction peut encore s'expliquer par la formation de composés intermédiaires dont la DCO est comparable à celle de la molécule de base.

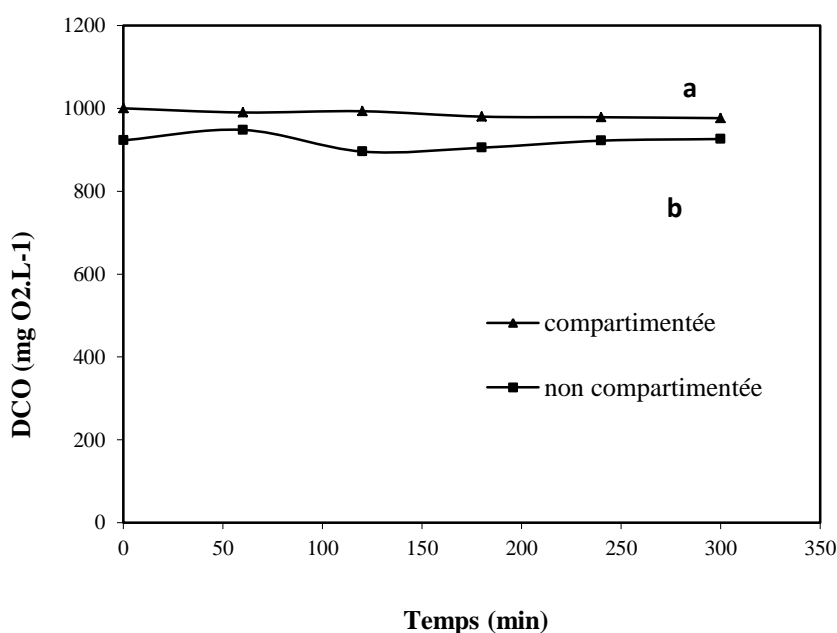


Figure VI.28 : DCO en fonction du temps. $I = 1 \text{ mA}$.
a : cellule compartimentée, b : cellule non compartimentée.

VI.10.3 Effet de l'addition du sulfate ferrique

Le taux de fer(III) additionnée a été choisi à partir d'un ratio optimisé $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fer(III)}] = 2$ inspiré des résultats trouvés par certains auteurs [169]. Les résultats précédents (VI.4.1) ont montré une production de l'ordre de 24 mg.L^{-1} de peroxyde d'hydrogène après 2h d'électrolyse et 1heure d'aération avant l'électrolyse.

Cette donnée a permis de calculer la quantité de fer(III) à injecter dans la solution qui est de l'ordre de 12 mg.L^{-1} ,

Le courant imposé est maintenu à 1 mA, la cellule à 1 seul compartiment a été retenue dans cette 2^{ème} expérience,

La solution est aérée pendant 1 heure avant le début de l'électrolyse elle est maintenue durant toute la durée de l'expérience (5h),

La figure VI.29 montre la variation de la DCO enregistrée toutes les heures,

La courbe **a** représente les résultats obtenus sans l'addition du fer, la courbe **b** montre l'effet de l'addition du fer (III) sur l'abaissement de la DCO.

On observe une diminution continue de la DCO résiduelle en fonction du temps. Ce résultat est attribuable à une disparition du Biocidepar l'action des oxydants (OH^\bullet) générés par la réaction de Fenton, le peroxyde d'hydrogène étant généré en continu par réduction de l'oxygène dissous.

L'abattement de la DCO obtenue est de l'ordre de 32 %, après 5 heures d'électrolyse.

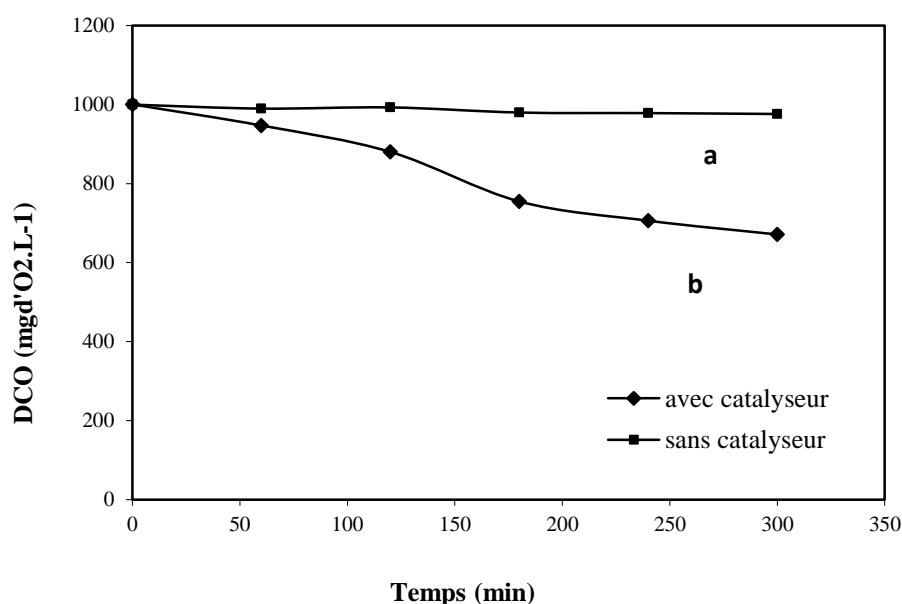


Figure VI.29 : Abattement de la DCO en fonction du temps.
a : sans catalyseur **b** : avec catalyseur $[\text{Fe}^{3+}] = 12 \text{ mg.L}^{-1}$. $I = 1 \text{ mA}$.

VI.10.4 Effet du courant appliqué

Des intensités de courant de 0.5, 1, 1.5, 2 et 5 mA correspondent à des densités de courant de 0.0014, 0,027, 0.041, 0.055 et 0.14 mA.cm^{-2} ont été expérimentées.

Les autres conditions expérimentales adoptées sont similaires à celles de l'expérience précédente, les courbes $\text{DCO} = f(t)$ obtenues sont représentées par la figure VI.30.

Les résultats montrent des DCO diminuant selon une régression presque linéaire en fonction du temps d'électrolyse.

Les pentes de ces droites sont un indicateur de la vitesse de dégradation. Elles deviennent plus accentuées quand la densité de courant augmente, elles se stabilisent

pour des densités de courant de l'ordre de 0.041 mA.cm^{-2} , correspondant à une intensité de 1.5 mA.

Pour les densités de courant supérieures à 0.041 mA.cm^{-2} , le courant est consommé par le dégagement d'hydrogène. Le rendement ne s'améliore pas.

La figure VI.31 représente les rendements calculés par rapport à l'abattement de la DCO, on note une augmentation très sensible du rendement pour des densités de courants inférieures à 0.041 mA.cm^{-2} . Au-delà de cette valeur le rendement se stabilise.

La valeur maximale obtenue est de l'ordre de 65%. Celle-ci est très satisfaisante comparativement aux résultats habituellement rencontrés dans des procédés traditionnels.

Les potentiels mesurés au cours des électrolyses pour les différentes densités de courant varient entre -400 mV/ECS et -800 mV/ECS . La valeur correspondant à la densité de courant de 0.041 mA.cm^{-2} est de -510 mV/ECS , ce qui correspond, sensiblement, au potentiel de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène déterminé par les courbes de polarisation. Pour les densités de courant plus négatives, les potentiels relevés deviennent eux même plus négatifs et favorisent la

décomposition de H_2O_2 et le dégagement de l'hydrogène.

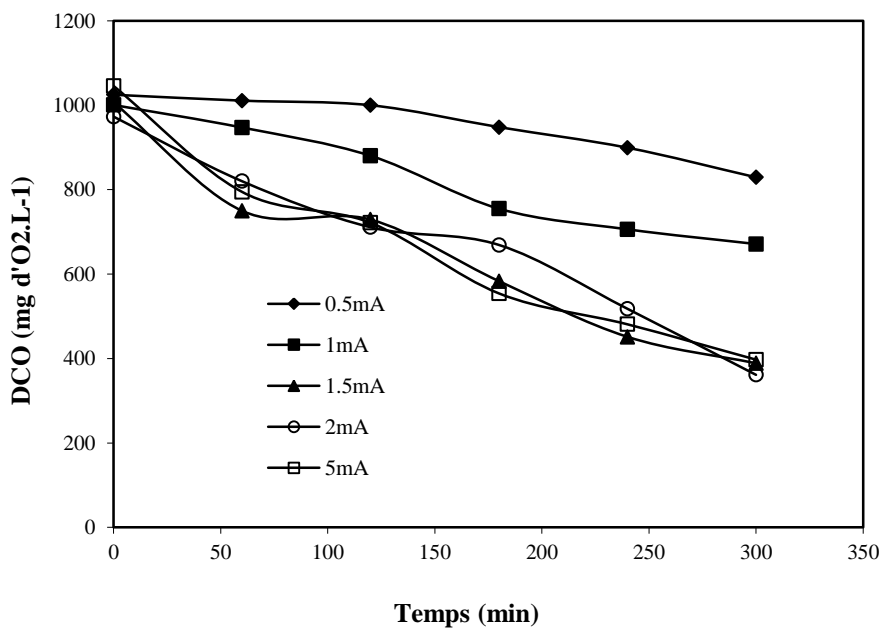


Figure VI.30 : Effet de l'intensité de courant appliqué sur la dégradation du Biocide
[Fe³⁺]=12 mg.L⁻¹

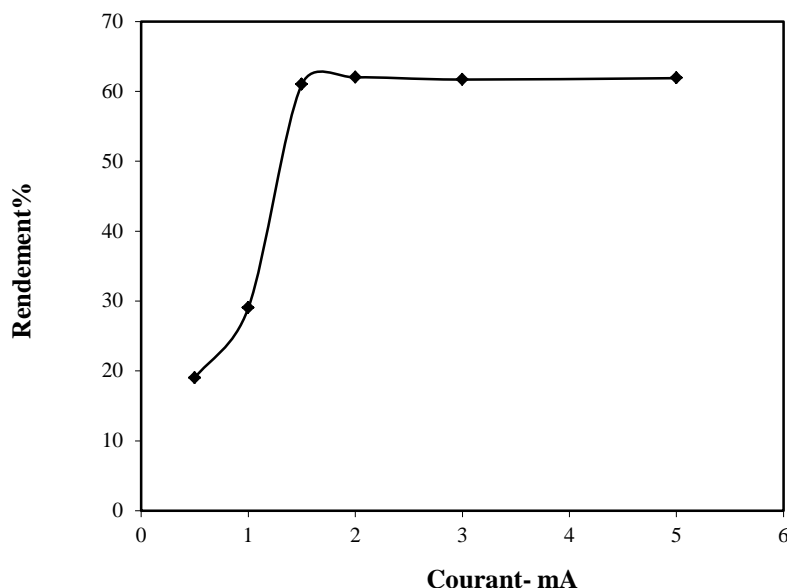


Figure VI.31 : Rendements de dégradation en fonction du courant appliqué

Les cinétiques de dégradation augmentent avec l'intensité du courant appliqué. Ce comportement est dû à l'augmentation de la vitesse de production de H₂O₂ sous l'effet du courant et l'accélération du cycle catalytique Fe³⁺/ Fe²⁺. La formation de radicaux hydroxyles est ainsi améliorée et par conséquent la vitesse de dégradation du Biocide. Ce résultat est observé pour une augmentation de courant de 1.5 à 5mA. Pour les valeurs de courants supérieurs à 2mA, la vitesse de dégradation n'évolue plus et atteint un stade stationnaire, où on observe même une légère diminution pour des courants de 5mA. Ceci favorise le choix d'un courant de 1.5mA comme valeur optimale à la dégradation du N, N Méthylènebismorpholine.

VI.10.5 Effet de la concentration initiale du catalyseur (FeIII)

Des durées d'électrolyses de 3h ont été adoptées, avec un courant imposé de 1.5mA et un pH de 3. La cellule est non compartimentée. Le profil du rapport DCO/Fe(III) et le rendement de dégradation correspondant sont représentés par le tableau VI.7 et la figure VI.32.

Tableau VI.7 : Détermination du rapport DCO/Fe³⁺ et rendement de dégradation

DCO <small>initiale</small> mgd'O ₂ .L ⁻¹	Fe ³⁺ mg.L ⁻¹	DCO/ Fe ³⁺	Rendement %
	902	3322	28
	803	6143	28
768	11	69	30
885.45	28	32	56
751.6	56	13	56
910	112	8	26
920	168	5	26
960	224	4	16

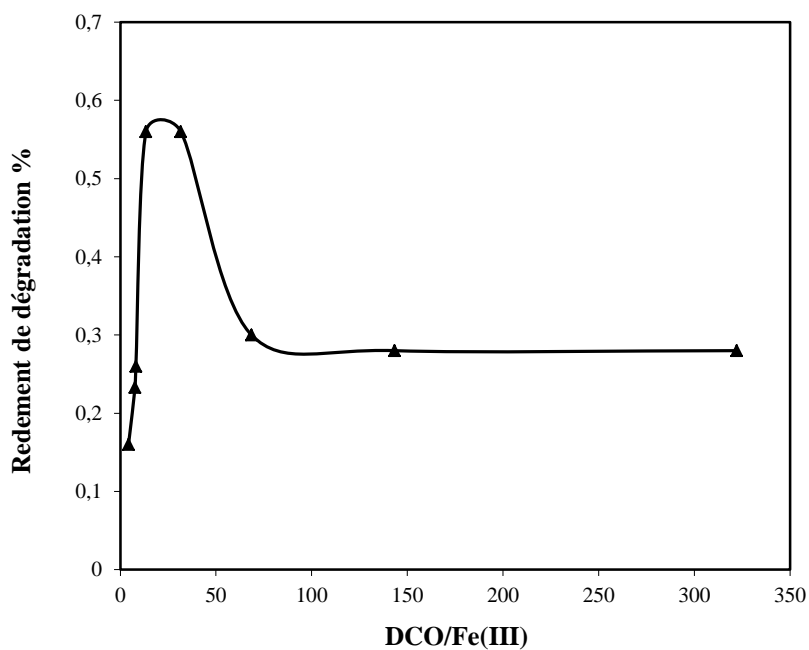
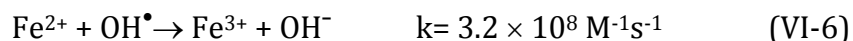


Figure VI.32 : Effet de la concentration en Fe³⁺ sur l'efficacité du procédé Electro- Fenton

La courbe de la figure VI.32 montre une augmentation du rendement de la dégradation du Biocide pour des rapports DCO/Fe inférieurs à 50, pour les ratios supérieurs on observe au contraire une diminution du rendement puis sa stabilisation pour des rapports DCO/Fe très élevés.

La diminution du taux de dégradation du Biocide par augmentation de la concentration du Fe^{3+} est reliée à une réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles [58,62].

L'oxydation des ions ferreux Fe^{2+} par les radicaux hydroxyles



Elle devient une réaction de compétition pour la consommation des radicaux hydroxyles, ce qui influe sur la vitesse de dégradation du Biocide.

Le ratio DCO/Fe le plus intéressant se situe entre les valeurs 15 et 30.

La concentration optimale pour la dégradation du Biocide se situe entre 28 et 56 mg.L⁻¹ pour une intensité en courant de 1.5 mA et une DCO initiale de l'ordre de 900 mg.L⁻¹.

VI.10.6 Incinération du N, N Méthylènebismorpholine sur électrode de graphite industriel non modifiée :

Les résultats obtenus ont été appliqués à l'incinération du Biocide N, N **Méthylènebismorpholine**. Le courant retenu est de 1.5mA et la concentration en Fe(III)= 28mg.L⁻¹ pour une DCO initiale de l'ordre de 850 L⁻¹ ce qui correspond à un ratio de 30. La courbe de la figure VI.33 résume les résultats obtenus pour des durées d'électrolyse variant de 0 à 6h

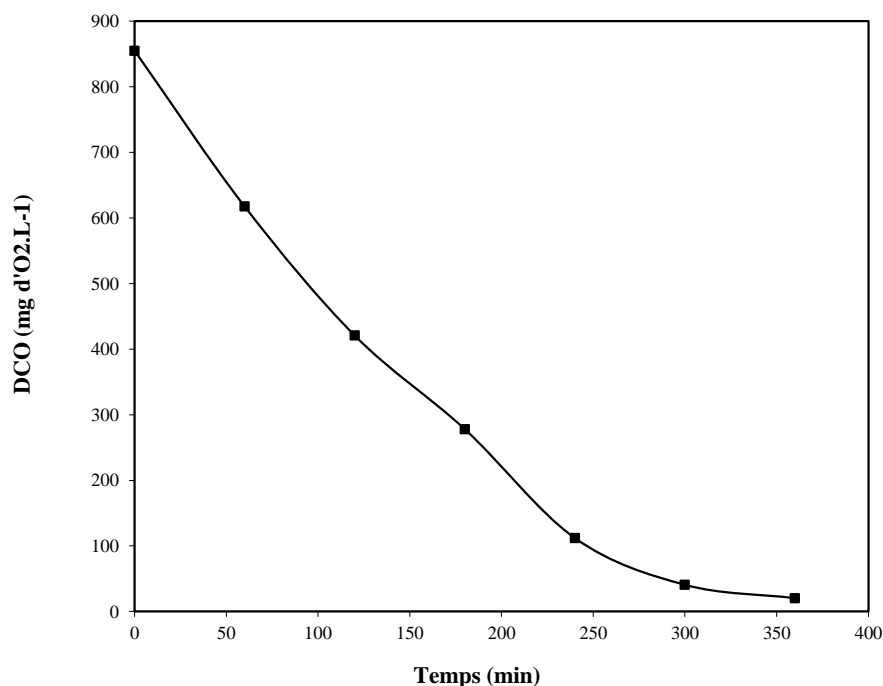


Figure VI.33 : Abatement de la DCO du Biocide en fonction du temps dans les conditions optimisées. Courant 1.5mA, concentration de Fer (III) 28mg.L⁻¹

La courbe présente une diminution régulière presque linéaire et rapide jusqu'à des valeurs de DCO de l'ordre de 100 ppm après 5 heures d'électrolyse et le rendement obtenu atteint 97% après 6h de traitement.

Ce résultat apparaît très satisfaisant et montre que la molécule étudiée se prête bien à une incinération par le procédé Electro-Fenton.

VI.11 Incinération du sel de sodium d'acide polycarboxylique par procédé Electro-Fenton sur électrode de graphite industriel non modifiée :

La 2^{ème} molécule étudiée est un polymère carboxylique, Belgard 2030 utilisé comme antitartre pour la protection des chaudières, se retrouvant souvent dans les rejets des unités pétrochimiques.

Le dispositif utilisé pour cette incinération est identique à celui utilisé dans les expériences précédentes.

L'électrode de travail est en graphite industriel brut, sans aucun traitement.

Une électrolyse à courant constant de 1.5mA, une concentration en fer de 28mg.L⁻¹ pour une concentration en DCO associée au Belgard de 1000 ppm correspondant à un ratio de 36, une durée de traitement de 20 heures ont été utilisées.

La figure VI.34 montre le résultat obtenu où on observe une légère diminution de la DCO associée au Belgard.

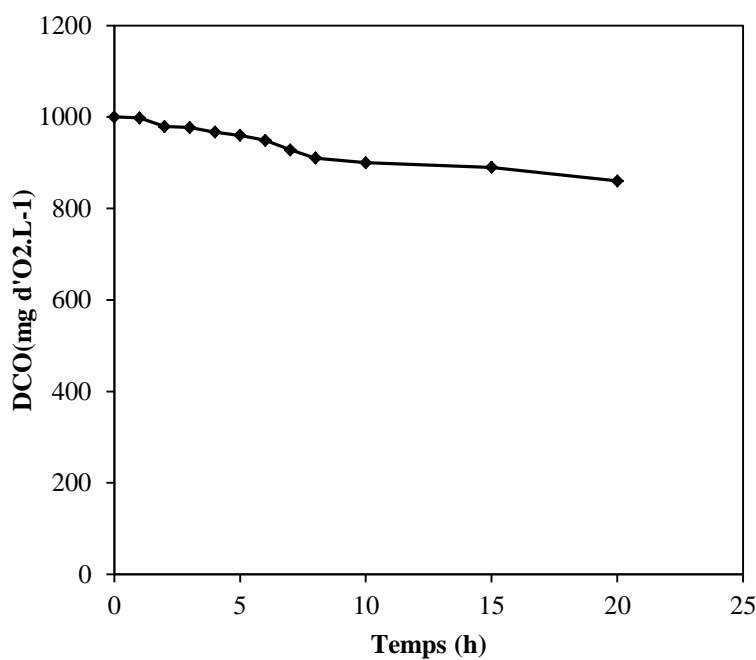


Figure VI.34 : Abattement de la DCO associé au Belgard en fonction du temps dans les conditions optimisées Courant 1.5mA, concentration de Fer (III) 28mg.L⁻¹. Electrode de graphite industriel brut.

Dans ce cas, la dégradation du sel d'acide polycarboxylique s'avère plus difficile comparée aux résultats obtenus avec N, N Méthylènebismorpholine.

Le Belgard est un polymère polycarboxylique et les radicaux hydroxyles présentent une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation [70] d'où la faible dégradation même après 20h d'électrolyse.

VI.12 Dégradation du sel de sodium d'acide polycarboxylique par procédé Electro-Fenton sur électrode de graphite industriel modifiée :

L'expérience précédente est reproduite en utilisant une électrode de graphite industriel modifiée par dépôt d'or (dépôt cathodique à un potentiel $E = 700\text{mV/ECS}$ temps de dépôt 600s, solution de chlorure aurique 5.8×10^{-4} mol et $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{M})$)

- Le courant imposé $I = 0.5\text{mA}$, correspondant au potentiel optimal $E = -300\text{mV/ECS}$ de production de H_2O_2
- Cellule compartimentée de la figure (III.5)
- Le pH 3
- Température ambiante
- Insufflation continue d'air
- Solution d'électrolyte support $\text{Na}_2\text{SO}_4(0.5\text{M})$
- Concentration initiale du Belgard en DCO : 1066 à 1100mg.L^{-1}

VI.12.1 Influence de la concentration initiale en Fer III :

La concentration du fer III de 5.6mg.L^{-1} , 11.2mg.L^{-1} , 56mg.L^{-1} , 112mg.L^{-1} , 168mg.L^{-1} et 224mg.L^{-1} correspondant à des ratios DCO/Fe de 196, 98, 20, 6.5, 5 ont été expérimentées.

La solution a été électrolysée pendant 3h à courant imposé 0.5mA et pH 3,

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau VI.8 et les courbes de la figure VI-35.

Tableau VI.8 : Détermination du rapport DCO/Fe³⁺ et rendement de dégradation

	DCO <small>initiale</small> mgd'O ₂ .L ⁻¹	Fe ³⁺ mg.L ⁻¹	DCO/ Fe ³⁺	Rendement %
1066	5.6190	8		
106611.2	95	9		
1066	56	19	12	
1066	112	9.5	20	
11001687		35		
1066	224	5	13	

La cinétique de dégradation du Belgard varie avec la concentration initiale en fer ferrique.

On observe une diminution de la dégradation du Belgard avec l'augmentation de la concentration en ferIII. Le meilleur résultat est enregistré pour une concentration en fer III de 168mg.L⁻¹ correspondant à un ratio de 7. Au-delà de cette valeur, le rendement de dégradation diminue. Ceci peut s'expliquer par les réactions parasites consommant les radicaux hydroxyles (réaction VI-6).

Les rendements de la dégradation obtenus après 3 heures d'électrolyse sont résumés dans le tableau VI.8.

Le meilleur rendement est de 35% après 3h d'électrolyse en mode intensiostatique (I= 0.5mA) et un ratio DCO/Fe de 7 par procédé d'électro-Fenton sur électrode modifiée.

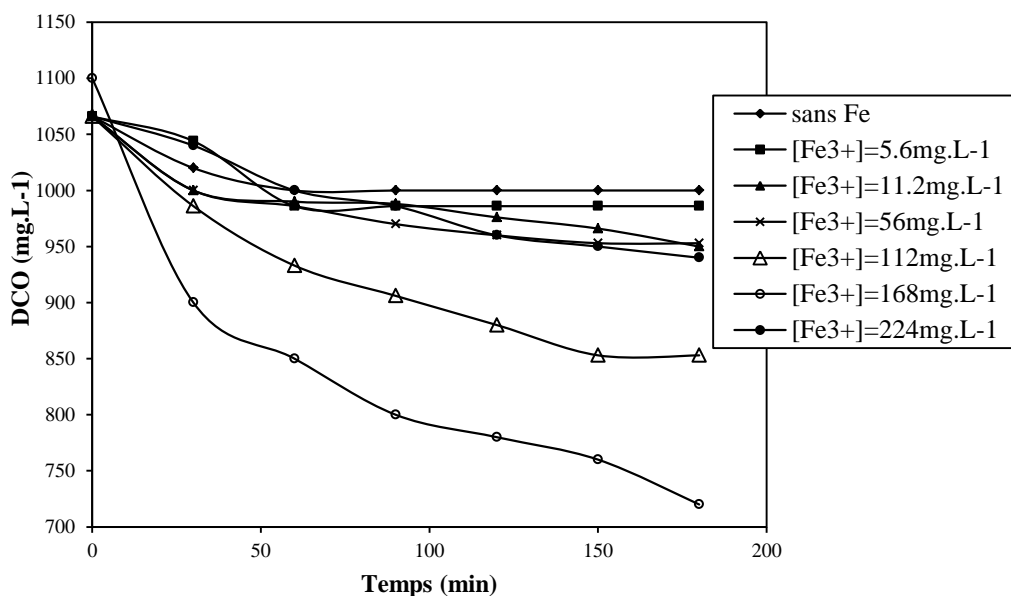


Figure VI.35 : Effet de la concentration en Fe^{3+} (catalyseur) sur la cinétique de dégradation du Belgard par procédé Electro-Fenton sur électrode modifiée. $[DCO]_0 = 1100 \text{ mgd}'O_2.L^{-1}$.

VI.12.2 Incinération du sel de sodium d'acide polycarboxylique sur électrode modifiée

Cette partie est consacrée à l'incinération du Belgard sur électrode de graphite modifiée par dépôt d'or.

Les conditions d'électrolyses sont : (pH 3), concentration initiale de fer ferrique $[Fe^{3+}] = 168 \text{ mg.L}^{-1}$ et le courant imposé $I = 0.5 \text{ mA}$, les concentrations en DCO sont de 1100 ppm, la durée des électrolyses varie de 1 à 10 heures

Les résultats obtenus sont représentés par la courbe de la figure VI.36.

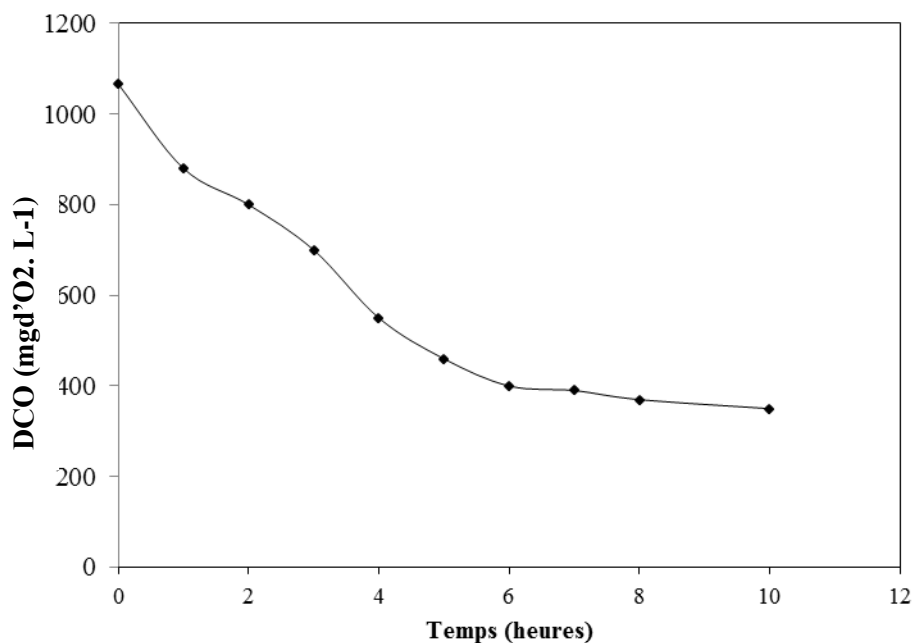


Figure VI.36 : Abattement de la DCO associée au Belgard en fonction du temps dans les conditions optimisées Courant 0.5mA, concentration de Fer (III) 168mg.L⁻¹ sur électrode modifiée. [DCO]₀=1100mgd'O₂.L⁻¹.

Les résultats représentés par la figure VI.36 permettent de conclure que la dégradation du Belgard sur électrode de graphite modifiée par les particules d'or à un rendement de 67% après 10h d'électrolyse, comparée sur l'électrode non modifiée ou un taux de 14% a été enregistré après 20h de traitement, la dégradation du Belgard est meilleure sur l'électrode modifiée.

L'incinération sur l'électrode modifiée est beaucoup plus efficace et apparaît nettement lors de l'incinération du Biocide (N,N Méthylènebismorpholine) qui est traité dans les mêmes conditions expérimentales que celle du Belgard : pH 3, concentration initiale de fer ferrique [Fe³⁺]=168mg.L⁻¹ et courant imposé I=0.5mA, la courbe de dégradation enregistrée dans la figure VI.37 montre une élimination totale de 99% après 3 heures d'électrolyse.

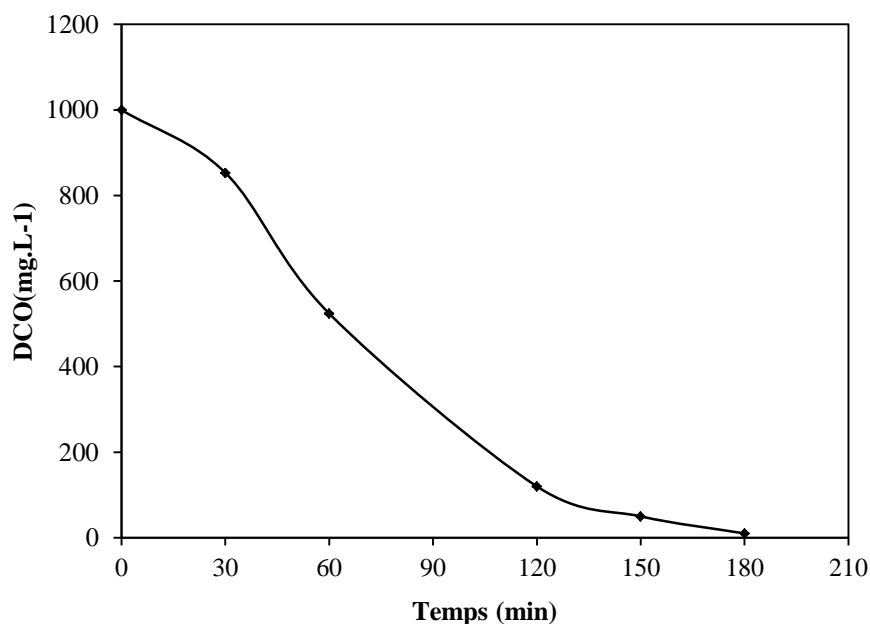


Figure VI.37 : Abattement de la DCO du Biocide en fonction du temps dans les conditions optimisées Courant 0.5mA, concentration de Fer (III) 168mg.L⁻¹ sur électrode modifiée. [DCO]₀=1000mgd'O₂.L⁻¹.

L'efficacité du procédé dépend de la molécule traitée. Le (N,N Méthylènebismorpholine) s'avère être plus facilement dégradable car les radicaux hydroxyles OH• réagissent plus rapidement sur les aromatiques que ceux présentant des fonctions carboxyliques [70].

VI.13 Conclusion

La première partie de ce chapitre concerne la production du peroxyde d'hydrogène et montre que celle-ci dépend du potentiel appliqué, des potentiels de l'ordre de -500 à -600mV/ECS donnent une meilleure production sur le graphite brut. Ces résultats sont en accord avec les potentiels signalés par plusieurs auteurs [63,64,97]. L'aération de la solution et la présence de l'électrolyte support n'influent pas sur les quantités produites. Les rendements en courant obtenus semblent faibles comparés aux rendements enregistrés par Qiang et al [97].

La faiblesse de rendements enregistrés dans ces conditions peut être liée à des déperditions en peroxyde d'hydrogène durant les électrolyses, ceci est dû à son instabilité.

Le dépôt de nanoparticules d'or sur le graphite influence la réactivité de l'électrode modifiée, les courbes de polarisation se distinguent par rapport à celle obtenue sur électrode de graphite brut.

On enregistre bien deux vagues de réduction d'oxygène décalées vers des potentiels plus positifs, un potentiel de -300mV/ECS a été enregistré. Ce gain de potentiel est très intéressant car il peut être exploité à une échelle industrielle.

L'efficacité du courant obtenue est de 60% dans nos conditions expérimentales, cette efficacité est satisfaisante, elle est due, principalement, à la morphologie des dépôts sur l'électrode modifiée, où les cristallites jouent le rôle de nano-électrodes qui confèrent au graphite des propriétés différentes.

Les nanodépôts d'or influent par leur sélectivité vis-à-vis de la réduction d'O₂ en H₂O₂ et par conséquent sur la production du peroxyde d'hydrogène.

L'électrolyte support n'apporte pas de modification dans la concentration du peroxyde d'hydrogène. Cependant le pH acide est fortement favorable à la production de H₂O₂.

La seconde partie concerne la dégradation proprement dite, de molécules industrielles et démontre l'applicabilité du procédé Electro-Fenton pour la dépollution d'eaux contenant des molécules organiques toxiques et réfractaire à la biodégradation issue de l'industrie pétrochimique. Les résultats obtenus permettent d'affirmer que le procédé présente beaucoup d'intérêt.

Le comportement électrochimique des deux molécules considérées a permis de déceler une électroactivité du Biocide dans les domaines cathodiques et anodiques ce qui permettrait d'envisager une oxydation directe, tandis que le Belgard montre une stabilité électrochimique.

L'efficacité du procédé est liée à la présence du catalyseur Fe³⁺ nécessaire à la réaction de Fenton. L'ajustement de la concentration du catalyseur par rapport à la DCO associée à la molécule à traiter permet d'améliorer les performances du procédé.

Une forte concentration diminue le taux de dégradation et augmente les réactions de compétition en consommant les radicaux hydroxyles.

Dans le cas de ce travail, les concentrations optimales en [Fe³⁺] variant de 28 à 56mg.L⁻¹ pour le Biocide et 168mg.L⁻¹ pour le Belgard, sont nécessaires pour leur dégradation.

Des taux d'abattement de la DCO de 97% ont été enregistrés avec des paramètres expérimentaux optimisés : électrode de graphite non modifiée, courant appliqué I=1.5mA, une aération continue, un régime hydrodynamique vigoureux, et une concentration en Fe³⁺ de 28mg.L⁻¹ pour des DCO de l'ordre de 800 à 900mg.L⁻¹.

L'incinération totale du N, N Méthylènebismorpholine a nécessité des durées d'électrolyse de 6h.

La dégradation du sel de sodium d'acide polycarboxylique atteint un abattement de 14% au bout de 20h de traitement dans les mêmes conditions d'étude, ce faible taux de dégradation est attribué à la nature de la molécule et sa fonction carboxylique difficilement dégradable.

Sur l'électrode de graphite modifiée par les particules d'or, la dégradation du Belgard est meilleure et offre une dégradation de 67% au bout de 10h

d'électrolyse. Encore une fois ce taux de dégradation est faible par rapport au temps de traitement (10h) ceci peut encore s'expliquer par les groupements carboxylique qui représentent généralement des sous produits de dégradation. Par ailleurs une incinération complète du Biocide avec un taux de dégradation de 99% est obtenue sur l'électrode modifiée après seulement 3h de traitement, ceci est dû à la forte production de H_2O_2 sur les particules d'or.



Conclusion

S'Inscrivant dans un cadre général de la dépollution des eaux résiduaires industrielles, cette étude a pour objet d'expérimenter une méthode électrochimique d'oxydation avancée (procédé Electro-Fenton) pour la dégradation de molécules difficilement oxydables issues essentiellement de l'industrie pétrochimique. La technique basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles à partir d'eau oxygénée électrochimiquement produite par réduction d'oxygène dissous, a été appliquée à la dégradation du biocide N,N méthylènebismorpholine et du Belgard (sel d'acide polycarboxylique) utilisé comme inhibiteur de tartre dans l'industrie pétrochimique.

Les objectifs fixés étaient dans, un premier temps, de définir les meilleures conditions pour produire le peroxyde d'hydrogène à partir de l'oxygène dissous et ensuite d'étudier l'efficacité du procédé pour le traitement de polluants issus de l'industrie pétrochimique.

La 1^{ère} partie de l'étude a été consacrée à l'optimisation des paramètres électrochimiques qui sont à la base du procédé. Le tracé des courbes de polarisation, selon diverses conditions expérimentales, renseigne sur la nature des matériaux d'électrodes adaptées à cette technique et les paramètres électrochimiques à adopter : courant et potentiel d'électro-génération du peroxyde d'hydrogène, élément essentiel du procédé. Les matériaux comme le graphite, le mercure et le plomb expérimentés présentent de bonnes aptitudes à ces applications car le domaine de réduction de l'oxygène sur ces matériaux présente une plage de potentiels assez large, de l'ordre de -800 à -1000 mV/ECS environ et une surtension d'hydrogène élevée.

Pb = -1180 mV/ECS, **Hg** = -820 mV/ECS, **C** = -850 mV/ECS (dans les conditions d'application du procédé Electro-Fenton) mais, dans ce cas, les considérations de respect de l'environnement et, au vu de la toxicité du Plomb et du Mercure, le graphite a été retenu comme matériau de base pour ce procédé.

La réactivité des électrodes à base de graphite modifiées par électrodéposition de particules de métaux nobles (**Au, Pt, Pd**) a été expérimentée et a constitué une partie importante de cette thèse, notamment les conditions de déposition.

Les résultats ont montré que la taille et la structure des particules électrodéposées dépendent fortement du potentiel de dépôt. Ainsi le dépôt d'or sur le graphite montre des particules à échelle nanométrique de 50-100 nm, pour des potentiels plus positifs à environ $E = 700$ mV/ECS. Dans le cas du palladium, les nanoparticules sont favorisées dans des domaines de potentiel précédant le dégagement d'hydrogène, les potentiels de 400 mV/ECS, 100 mV/ECS sont retenus. Dans le cas du platine les particules nanostructurées sont observées à un potentiel de $E = -100$ mV/ECS.

L'effet de la modification de l'état de surface du graphite par les dépôts Au, Pt, Pd sur la réaction de réduction d'oxygène a été suivie par le tracé des courbes de polarisation. L'électrodéposition de particules d'or sur le graphite a eu des conséquences sur la courbe de polarisation, une meilleure séparation de la double réduction de l'oxygène a été observée dans une gamme de potentiel plus étalée et offre une plus grande surtension de dégagement d'hydrogène. La réduction d'oxygène en 2 étapes est favorisée quand les particules sont à l'échelle nanométrique. Cette constatation est très importante pour l'utilisation de ce type d'électrode dans le procédé Electro-Fenton car elle permet d'utiliser de faibles quantités de métal noble en imposant le potentiel adéquat, elle peut efficacement contrôler la production du peroxyde d'hydrogène sans être interférée par la réduction de H_2O_2 en eau. La présence des nanoparticules de Palladium a le même effet sur le mécanisme de réduction d'oxygène car les 2 vagues de la réduction de l'oxygène ont été enregistrées sur les courbes de polarisation, un gain sur la surtension de dégagement d'hydrogène est enregistré, des surtensions de l'ordre de $\eta = -200$ mV pour le Palladium solide, devient $\eta = -800$ mV sur l'électrode modifiée par les Palladium. L'effet du dépôt de platine sur la réduction d'oxygène a conduit également à une réduction

biélectronique avec une augmentation de la surtension de dégagement d'hydrogène ou on obtient une surtension de $\eta = -500\text{mV}$ sur l'électrode massive de Pt et environ $\eta = -900\text{mV}$ pour l'électrode de graphite contenant les microparticules de platine.

Cette étude révèle combien la modification de la surface du graphite par les électro-dépôts métalliques nobles peut présenter un intérêt dans l'application du procédé Electro-Fenton et la dégradation de molécules organiques. Les particules de métaux nobles à l'échelle nanométrique favorisent un mécanisme de réduction d'oxygène en 2 étapes en produisant le peroxyde d'hydrogène et en augmentant la surtension de dégagement d'hydrogène. Le dépôt de nanoparticules d'or sur le graphite offre une séparation des 2 vagues de réduction d'oxygène et la réaction de production de H_2O_2 peut être mieux maîtrisée. Cette électrode a été retenue pour application dans le procédé Electro-Fenton dans le cadre de cette étude.

La production du peroxyde d'hydrogène dépend essentiellement des conditions expérimentales. Un rendement maximal de 36% en courant a été obtenu sur une électrode de graphite industriel non modifiée après 2h d'électrolyse. Cette faiblesse des rendements signalée par plusieurs auteurs est due principalement à l'instabilité de H_2O_2 ; les quantités produites sont de l'ordre de 34mg.L^{-1} après 3h d'électrolyse, pour une surface d'électrode de graphite non modifiée de 36cm^2 . La production effectuée sur l'électrode de graphite industriel modifiée par dépôt d'or offre un meilleur résultat, une production de H_2O_2 de l'ordre de 60mg.L^{-1} à un potentiel de réduction estimé à $E = -300\text{mV/ECS}$ après 2h d'électrolyse, le rendement en courant a été de 60% dans ces conditions.

La dégradation des 2 composés considérés : N,N Méthylènebismorpholine et le sel de sodium d'acide polycarboxylique, par le procédé Electro-Fenton sur les 2 types d'électrodes a montré un résultat satisfaisant dans le cas du N,N Méthylènebismorpholine, où une dégradation supérieure à 97% a été obtenue après 6h d'électrolyse ; alors que la dégradation du Belgard s'est avérée plus délicate car une dégradation de 14%, seulement, a été obtenue après 20h d'électrolyse.

Les résultats obtenus par l'utilisation du graphite industriel modifiée par dépôt d'or se sont avérés plus satisfaisants, car une élimination totale de N,N Méthylènebismorpholine a été réalisée après seulement 3h d'électrolyse. Dans le cas du sel de sodium d'acide polycarboxylique, le résultat s'est avéré meilleur que dans le cas précédent : 66% de dégradation après 10h d'électrolyse. Toutefois ce résultat reste médiocre, ceci est dû, probablement au caractère très résistant des groupements carboxyliques

En conclusion cette étude a montré qu'une modification de l'électrode pour la production du peroxyde d'hydrogène nécessaire au procédé Electro-Fenton pouvait améliorer le rendement de dégradation des molécules organiques, ceci en élaborant des matériaux ayant une fenêtre de potentiel de réduction d'oxygène et un dégagement d'hydrogène plus adapté.

Ce sont des pistes à retenir pour favoriser la réaction de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène ainsi que l'utilisation de ce type d'électrode dans le procédé Electro-Fenton dans le but d'éliminer des molécules organiques de plus en plus difficilement biodégradables.



Conclusion Générale

C E travail a permis de contribuer à mettre en relief l'apport des procédés électrochimiques dans la dégradation de certaines molécules organiques difficilement biodégradables.

L'étude s'est focalisée, particulièrement, sur les matériaux d'électrode utilisables dans les procédés Electro-Fenton, où la réaction la plus recherchée vise la réduction de l'oxygène en eau oxygénée évitant ainsi sa réduction en eau et sans décomposition de celle-ci en hydrogène.

Les matériaux d'électrodes qui répondent à ces exigences comme le Plomb, le Mercure...sont incompatibles avec les exigences de l'environnement et sont donc à éviter.

Le graphite est un des matériaux qui répond à ces exigences lorsque sa surface subit des modifications par l'électrodéposition des matériaux nobles (Pb, Au, Pt) selon des tailles nanométriques.

La dégradation de deux molécules industrielles par l'utilisation de graphite modifié a permis dans le cas du N,N Méthylènebismorpholine une élimination totale après 3h de traitement et une amélioration appréciable dans le cas du Belgard.

Le développement futur de ce travail nécessite le recours à d'autres techniques électrochimiques aux dépôts par l'utilisation des courants pulsés ou des doubles

électrolyses ou bien alors une modification des structures du graphite support par traitement thermique avant et après électrodéposition.

Ce travail peut être, aussi, complété par des analyses poussées de la surface du carbone modifiée par électrodéposition de métaux avec des techniques d'analyse d'imagerie AFM microscope à force atomique ou par le microscope à effet tunnel STM qui permettraient de mieux connaître l'organisation des atomes à la surface, la taille des particules, la morphologie ainsi que la topographie. De la même manière que pourrait se faire l'étude de la cinétique de croissance des cristallites. Une autre modification de l'électrode de graphite par des molécules organiques tels que les Métalloporphyrines (CoTPP) tétraphénylporphyrine de cobalt qui est connu pour réduire l'oxygène seulement en peroxyde d'hydrogène sans se rendre jusqu'à l'eau peut être également envisagée.



Bibliographie

1. Coeuret F., Storck A., "Éléments de génie électrochimique", Technique et Documentation Lavoisier, (1984).
2. Frank, Walsh, "A First Course in Electrochemical Engineering", the Electrochemical Consultancy, (1993).
3. Pletcher D., Walsh, F.C., "Industrial Electrochemistry", second edition, Chapman and Hall, (1990).
4. Bard A.J., Faulkner L.R., "Electrochimie : Principes, méthodes et applications", Masson, Paris, (1983).
5. Langlois S., Coeuret F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. I .Material characterization", *J. Appl. Electrochem.* (1989), V. 19, 43-50.
6. Langlois S., Coeuret F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. II .Diffusion-convection mass transfer between the electrolyte and the foam", *J. Appl. Electrochem.* (1989), V.19, 51-60.
7. Langlois S., Coeuret F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part III: theoretical electrode potential distribution in the flow-by configuration", *J. Appl. Electrochem.* (1990), V .20, 740-748.
8. Langlois S., Coeuret F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part IV: experimental electrode potential distributions in the flow-through and in the flow-by Configurations", *J. Appl. Electrochem.* (1990), V.20, 749-755.
9. Alkire R., Ng P.K., "Studies on Flow-By Porous Electrodes Having Perpendicular Directions of Current and Electrolyte Flow", *J. electrochem. Soc: Electrochem. Sci. Technol.* (1977), V. 124, N°8, 1220-1227.
10. Roy E., "Élaboration électrochimique et caractérisations de Nanofils d'Antimoine et d'Or", thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2002).
11. Mahé E., "Étude de la formation et des propriétés électrochimiques locales de structures Métal1Oxyde/Métal2", thèse de doctorat, Université Paris V Pierre et Marie Curie, Paris (1999).
12. Benabdallah H.C., "Étude de l'évolution de la texture cristallographique des couches minces de cuivre et de tellure de Bismuth en fonction des conditions d'électrodéposition", thèse de doctorat Université de Metz, (1995).
13. Bockris J., Razumney G.A., "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York, (1967), 27.
14. Bockris J., Conway B.E, "On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition", *Electrochim. Acta.*(1961), V.3,340.
15. Guerrero E. M., "Elaboration en épitaxie par jets moléculaires de Nitrures d'éléments III en phase cubique", thèse de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2002).
16. Noel N., "Dépôt partiellement nanostructures par projection plasma convectionnelle et forte puissance de Zircone Yttriee", thèse de doctorat de l'université de Limoges (2006).
17. Wautelet M et coll, "les Nanotechnologies", 2^{ème} édition, Dunod, (2003).

18. Aiken III.J.D., Finke R.G., "A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis", *J. Mol. Catal. A: Chem.* (1999), V.145, 1.
19. Widegren J.A., Finke R.G., "A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions", *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2003), V.198, 317.
20. Durán Pachón L., Rothenberg G., "Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue", *Appl. Organometal. Chem.* (2008), V.22, 288.
21. Schmid G., "Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state", *Chem. Rev.* (1992), V. 92, 1709.
22. Schmid G., Chi L.F., "Metal Clusters and Colloids", *Adv. Mater.* (1998), V.10, 515.
23. Caseri W., "Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties", *Macromol. Rapid Commun.* (2000), V.21, 705.
24. El-Sayed M.A., "Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes", *Chem. Res.* (2001), V.34, 257.
25. Kim J.H., Lee S., Kim K., Jeon H.R.W., Park I.S., Kim, K., Choi I., Kwon C., "Polymeric nanoparticles for protein kinase activity", *Chem. Commun.* (2007), V.13, 1346.
26. Kohler M., Fritzsche W., "Nanotechnology, An Introduction to nanostructuring techniques", Weinheim, Germany, *Wiley-VCH*, (2004), 272.
27. Royal Society – Science Council of Japan. "Report of a joint Royal Society – Science Council of Japan workshop on the potential health, environmental and societal impacts of nanotechnologies". (2005), 15.
<http://www.royalsoc.ac.uk/displaypagedoc.asp?id=17357>.
28. ICON. "Towards Predicting Nano-Biointeractions: An International Assessment of Nanotechnology Environment, Health and Safety Research Needs", *International Council on Nanotechnology*, (2008), N°4, 80.
29. Hansen S. "Regulation and Risk Assessment of Nanomaterials – Too Little, Too Late?" Thèse de doctorat Université technique du Danemark, (2009).
30. Fourcade F., Delaward M., Guihard L., Nicolas S., Amrane A. "Electrochemical reduction prior to Electro-Fenton oxidation of Azo Dyes: Impact of pretreatment of biodégradability", *water Air Soil Pollut.* (2013), V.224, 1385.
31. Martinez-Huitle C.A., Brillas E., "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review", *Appl. Catal. B: Environ.* (2009), V.87, 105-145.
32. Brillas E., Sirés I., Oturan M.A., "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry", *Chem. Rev.* (2009), V.109, n°12, 6570-6631.
33. Oturan N., Brillas E., Oturan M.A., "Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode", *Environ Chem Lett.* (2012), V.10, 165-170.
34. Panizza M., Ignasi S., Cersola G. "Anodic oxidation of mecoproc herbicide at lead dioxide", *J. Appl. Electrochem.* (2008), V.38, 329-329.

35. Juttner K., Galla U., Schmieder H. "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry", *Electrochem. Act.* (2000), V.45, 2575-2594.
36. Daneshvar N., Aber S., Vatanpour V., Rasoulifard M.O. " Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational", *J. Electroanal.Chem.* (2008), V. 615, 165-174.
37. Ruiz E.J., Arias C., Brillas E., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J M. "Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode" ,*Chemosphere.* (2011).V.82, n°4,495-501.
38. Skoumal M., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Garrido JO., Rodriguez MR., Brillas E "Mineralisation of biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes", *Chemosphere.* (2008), V. 118, n°71, 1718-1729.
39. Bard A.J., Parsons R., Jordan J., "Standard Potentials in Aqueous Solution, International union of Pure and Applied Chemistry", Marcel Dekker, INC, (1985).
40. Hamann C., Hamnett A., Vielstich W., "Electrochemistry", *Wiley-VCH*, (1998).
41. Ting W.P., Lu M.C., Huang Y.H. "Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process", *J.Hazard. Mater.* (2009), V.163,n°2-3,184-1490.
42. Southampton Electrochemistry Group. "Instrumental Methods in Electrochemistry", Horwood Publications: Chichester, U.K. (2001), p 31.
43. Kinoshita K. "Electrochemical Oxygen Technology". *Wiley-Interscience*: New York. (1992), p19-35
44. Lebeveva M.V. "Etude de la réaction électrolytique de réduction d'oxygène sur nanoparticules bimétalliques PtCo et film : influence de l'ordre chimique". Thèse de doctorat, université de Strasbourg. (2011).
45. Damjanovic A., Greenshaw M.A., Bockris O. J. "Boron-doped diamond", *Electrochem. Soc.* (1967), V.114, 1107.
46. Wroblowa H.S., Pan Y.C, Razumney G, "Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion", *J. Electroanal. Chem.* (1976), V.69, 195.
47. Zurilla R.W., Sen R. K. ., Yeager E., "The Kinetics of the Oxygen. Redaction Reaction on Gold in Alkaline Solution", *J. Electrochem. Soc.* (1978), V.125, 1103.
48. Elias B., Guihard L., Nicolas S., Fourcade F., Amrane A." Effect of electro-Fenton application on azo dyes biodegradability". *Environ. Progress & suiss. Ener.* (2011), V.30,n°2,160-167
49. Yeager E. "Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure". *J. Molecular. Catal.* (1986), V.38, 5.
50. Dhooge, "Catalyzed, Mediated electrochemical oxidation of organic compounds with iron (III) ", *Electrochem. Soc. Proce.* (1994), V.94, n° 19, 152-163.
51. Denil L, "Electrooxydation du phenol à l'aide de couples médiateurs", Unité PCIM, UCL, Mémoire, (2003).
52. Moussavi G., Bagheri A., Khavanin A., "The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of Formaldehyde in an electro-Fenton process combined with degradation", *J. Hazard. Mater.* (2012), n° 237-238, 147-152.

53. Özcan A., Oturan N., Sahin Y., Oturan M.A. "Electro-Fenton treatment of aqueous Clopyralid solutions", *Inter. J. Environ. Anal. chem.* (2010), V.90, n° 3-6, 479-486.
54. Pourbaix M., "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars&C^{ie} Editeur Paris, (1963).
55. Oturan N., Brillas E., Oturan M.A., " Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid dy anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond", *Environ. Chem.Lett.* (2012), V.10, 165-170.
56. Bandara J., Klehm U., Kiwi J., "Rasching rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in degradation of 4-chlorophenol and orange II under daylight irradiation". *Appl. Catalyt B' Environ.* (2007), V. 76, 73-81
57. Qiang Z., Chang, J. H., Huang, C. P., "Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes", *Water Res.* (2003), V.37, 1308-1319.
58. Edelahi M.C., "Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancées faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée, (2004).
59. Oturan N., Oturan M.A., "Degradation of three pesticides used in viticulture by electrogenerated Fenton's reagent", *Agron. Sustain. Dev.* (2005), V.25, 267-270.
60. Dirany A., "Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de latotoxicité lors du traitement", thèse de doctorat, Université de Marne La Vallée, (2010).
61. Panizza M., Cerisola G., "Electro-Fenton degradation of synthetic dyes", *Water Res.* (2009).V.42, n°2,339-344.
62. Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M. A., "Phenol degradation by advanced Electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode", *Appl. Catal.B: Environ.* (2008). V.83, n°1-2,140-149.
63. Tzedakis T., Savall A., Clifton M. J. "The electrochemical generation of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatisch substraten: batch and continuous processes", *J. Appl. Electrochem.* (1989), V.19, 911-921.
64. Hsiao Y L., Nobe K. "Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent", *J. Appl. Electrochem.* (1993), V.23, 943.
65. Xu L., Zhao H., Shi S., Zhang G., Ni J. "Electrolytic treatment of C.I Acid Orange 7 in aqueous solution using a three-dimensionnal electrode reactor", *Dyes Pigments.* (2008), V.77, n°1,158-164.
66. Yiping S, Limin Z, Xiuli, Ning L, Qi T, "Degradation of acid fuchsine by a modified electro-Fenton system with magnetic stirring as oxygen supplying", *J. Environ. Sci.* (2010), V.22, n°4, 547-554.
67. Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C, Trevin S "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent, Application to the mineralization of an organic micropolluant pentachlorophénol ", *J. Electronal. Chem.* (2001), V.507, 96-102.

68. Rosales E., Pazos M., Angeles Sanroman M, "Advanced in the Electro-Fenton for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds ", *Chem. Eng. Technol.*, (2011), V.35, n°4,609-617.
69. Sun Y.F., Pignatello J.J, "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ", *Environ. Sci. Technol.* (2005).V.39, n°13, 2893-2900.
70. Guivarch E., "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique des colorants synthétiques", Thèse de doctorat, Université de Marne La Vallée, (2004).
71. Wang C.T., Hu J.L., Chou W.L, Kuo Y.M., "Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode", *J. Hazard. Mater.* (2008), V.152, 601- 606.
72. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* (2006), V.36, 1-84.
73. Wang A, Li Y.Y, Ru J, "The mechanism and application of the electro-Fenton process for azo dye Acid Red 14 degradation using an activated carbon fiber felt cathode", *J. Chem. Technol. Biot.* (2010), V. 85, 1463-1470.
74. Özcan A., Sahin Y., Koparal A. S., Oturan, M.A, "A comparative study of the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prophan from water", *Appl. Catal B: Environ.* (2009), V.89, 620-626.
75. Bellakhal N., Oturan, M.A., Oturan, N, Dachraoui, M, "Olive oil mill wastewater treatment by electro-Fenton process", *Environ. Chem.* (2006), V. 33, 345-349.
76. Sirès I., Oturan, N, Oturan, M. A., Rodriguez, R. M, Garrido, J. A., Brillas, E, "Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban", *Electrochem. Acta*, (2007a), V.52, 5493-5503.
77. Diagne M., Oturan, N., Oturan, M. A, "Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent", *Chemosphere*, (2007), V.66, 841-848.
78. Panizza M., Delucchin M., Cerisola G., "Degradation of anionic surfactants", *J.appl. Electrochem.* (2005), V.35, 357-361.
79. Fockdey E., Van Lierde. "Coupling and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three dimensional electrodes". *Water. Res.* (2002), V.36, 4169-4175.
80. Kusvuran E, Gulnaz O, Irmak S, Atanur O M, Yavuz H.I, Erbatur O., "Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution", *J. Hazard. Mater.* (2004), V.109, n°1-3, 85-93.
81. Lei H., Li H., Li Z, Chen K. "Electro-Fenton Degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode", *Process. Safety. Environ. prote.* (2010), V. 88, 431-438.
82. Zhou M. H, Yu Q.H, Lei L.C. "The preparation and characterization of a graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C.I. Acid Red 2", *Dyes and Pigments.* (2008), V.77, n°1, 129-136.
83. Wang H, Wang J.L, "Electrochemical degradation of 4- chlorophenol using a novel Pd/C gas-diffusion electrode", *Appl. Catal. B: Environ.* (2007), V.77, n°1-2, 58-65.

84. Wang H., Wang J.L, "Electrochemical degradation of 2, 4-dichlorophenol on a palladium modified gas-diffusion electrode", *Electrochem. Acta.* (2008), V.53, n°22, 6402–6409.
85. Zhou L., Zhou M., Zhang C., Jiang Y., Bi Z., Yang J. "Electro-Fenton degradation of p-nitrophenol using the anodized graphite felts", *Chem.Eng.J.* (2013), V.233, 185-192.
86. Zhou L, Hu Z, Zhang C, Bi Z, Jin T, Zhou M. "electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode". *Sep. Purif. Technol.* (2013), V.111, 131-136.
87. Scheers Philippe V, "Study of Gold-activated Carbon Electrodes for the production of Hydrogen peroxide", *Project AuTEK Mintek, private Bag X3015.*(2003).
88. Maye M.M, Kariuki N. N, Jin L, Li H, Njoki P, Wang L, Lin Y, Naslund R H ,Zhong Cj. "Electrocatalytic reduction of Oxygen: Gold and Gold-Platinum Nanoparticle Catalysts Prepared by Two-Phase Protocol", *Gold Bulletin*, (2004), V.37, 3-4.
89. Oturan, N, Panizza, M., Oturan, M.A., "Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by advanced electrochemical process electro-Fenton. Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics", *J. Phys. Chem.* (2009), V.113, 10988-10993.
90. Brillas E., Casado J. "Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment", *Chemosphere*, (2002), V.47, 241-248.
91. Boye B., Brillas., Buso A., Farnia G., Flox C., Giomo M., Sandona G. "Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions", *Electrochem. Acta.* (2006), V. 52, 256-262.
92. Oturan M.A. "An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutant: application to herbicide 2,4D", *J. Appl. Electrochem.*, (2000), V.30, 475-482.
93. Özcan A., Sahin Y., Koparal A S., Oturan M.A. "Degradation of picloram by the electro-Fenton process", *J. Hazard. Mater.* (2008), V.153, 718-727.
94. Zhang G., Yang F., Gao M., Fang X., Liu L." Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions", *Electrochem. Acta*, (2008), V.53, n°16, 5155-5161.
95. Ma X., Zhou M., "A comparative study on azo dye decolorization by electro-Fenton in two common electrolytes", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2009), V.84, n° 10, 1544-1549.
96. Petrucci E., Da Pozzo A., Di Palma L., Merli C. "An experimental comparison of graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide", *J. Appl. Electrochem*, (2005a), V.35, 413-419.
97. Qiang A., Chang J.H., Huang C.P. "Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solution", *Water. Res.* (2002), V.36, 85-94.
98. Ghoneim M.M., El-Desoky H. S., Zidan N.M "Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions", *Desalination*, (2011), V.274, n° 1-3, 22.

99. Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Hino H., Shimamura H. "Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's Reagent", *J.Chem. Eng Japan*, (1986), V.19, n°6, 513-518.
100. Manhan S.E., "Environmental chemistry", 6^e Ed, U.S.A.: Lewis publisher, (1994).
101. Oturan M A., Edelh C.M., Oturan N., El Kacimi K., Aaron J.J. "Kinetics of oxidative degradation /mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process" *Appl. catal B: Environ.* (2010), V.97, 82-89.
102. Panizza M., Oturan M.A., "Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode", *Electrochem. Acta* , (2011), V.56, 7084-7087.
103. Chen W.S., Liang J.S., "Decomposition of nitrotoluenes from trinitrotoluene manufacturing process by Electro-Fenton oxidation", *Chemosphere.* (2008), V.72, 601-607.
104. Bauer D., Lamache M., Collin C. et Cote G., "Voltampérométrie sur électrode Solide", *Techniques de l'Ingénieur*, (1984), V.10, 161.
105. Kissinger P.T. Heinemann W.R., "Laboratory techniques in electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, (1984)
106. Despić, A.R., Pavlović, M.G., "Deposition of zinc on foreign substrates", *Electrochem. Acta.* (1982), V.27, 1539
107. Bort H., Junttner K., W. J. Lorenz , G. Staikov T.A , E. Budenski, "Underpotential overpotential transition phenomena in metal deposition processes", *Electrochem. Acta.* (1983) , V. 28, n°7, 985.
108. Bimagrhal I. "Etude de dépôts électrolytiques de cuivre, de nickel et de cuivre-nickel ". Thèse Aix-Marseille I, (1991).
109. Nicholson R, Schain I.J. "Theory of Stationary Electrode Polarography Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems," *Anal. Chem.* (1964), 36, 706.
110. Tremillon B. "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
111. Bard J.A, Stratmann M. "Encyclopedia of Electrochemistry, Interfacial Kinetics and Mass transport" ,Volume 2, Wiley, (2003).
112. Paunovic M, Schlesinger. M, "Fundamental of Electrochemical Deposition", Wiley, New York, (1998).
113. Einsenberg G.M. "Industrial and Engineering chemistry", (1943), V.15, n°5, 327-328.
114. Frew J E., Jones P., Scholes G., "Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution" *Anal. Chemica. Acta.*, (1983), V.155, 139-150.
115. Le Bozec N. "Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion". Thèse de doctorat. Université de Bretagne Occidentale, (2000).
116. Nollet L. M. "Handbook of Water Analysis", Edition: Leo M .Nollet, (2000).

117. Rosales E., Pazos M., Sanroman M A., "Advances in the Electro-Fenton process for remediation of recalcitrant organic compounds", *Chem. Eng. Technol.* (2012), V. 35, n°4, 609-617.
118. Fan Y., Ai Z., Zhang L. "Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment", *J. hazard. Mater.* (2010), V.176, 678-684.
119. Besson J., Guitton J. "Manipulation d'électrochimie introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique". Edition : Masson & cie. Paris, (1972).
120. Šljukić B., Banks C.E., Compton R.G. "An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes", *J. Iran. Chem. soc.* (2005), V.2, 1-25.
121. Jörissen L., Gogel V., Kerres J., Garcke J. Power Sources, "New membranes for direct methanol fuel cells", *J. power sources.* (2002), V.105, 267 -273.
122. Ilwahn O.H., Gewirth A.A., Kwak J. "Electrocatalytic dioxygen reduction on underpotentially deposited pb on Au (111) studied active site blocking strategy", *J. catal.* (2003), V.213, 17-22
123. Lucien D. Bonou. "Alliage Cuivre-Nickel électrodeposités: cinétique d'électrocristallisation comportement à la corrosion". Thèse de doctorat, Université de Ouagadougou, (1993)
124. Finot M.O., Braybrook George D., McDermott Mark T. "Characterization of electrochemically deposited gold nanocrystals on glassy carbon electrodes", *J. Electroanal. Chem.* (1999), V. 466, 234-241.
125. Martin H., Carro P., Hernandez Creus A., Gonzalez S., Andreasen G., Salvarezza R. C., Arvia A.J. "The Influence of Adsorbates on the Growth Mode of Gold Islands Electrodeposited on the Basal Plane of Graphite" ,*Langmuir* .(2000), V.16, 2915-2923,
126. Laser D., Ariel M. "The anodic behavior of glassy carbon in acid solution. A spectroelectrochemical study", *J. Electroanal. Chem.* (1974), V.52, 291.
127. Blurton K. F. "An electrochemical investigation of graphite surfaces", *Electrochem. Acta*, (1973), V. 18, 869.
128. Limat M., El Roustom B., Jotterand H., Forti G., Comninellis C. " Electrochemical and morphological characterization of gold nanoparticles deposited on boron-doped diamond electrode, *Electrochem. Acta*, (2009), V. 54, 2410-2416.
129. Brummer S. B., Makrides A. C. "Surface Oxidation of Gold Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, (1964), V. 111, 1122.
130. Sarapuu A., Nurmik M., Mandar H., Rosental A., Laaksonen., Kontturi K., Schiffrin D. J., Tammeveski K. "Electrochemical reduction of oxygen on nanostructured gold electrodes", *J. Electroanal. Chem.* (2008), V.612, 78-86
131. Angerstein- Kozłowska H., Conway B.E., Barnette B, Mozota J. " The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: General features of the surface process", *J. Electroanal. Chem.* (1979), V. 100, n° 1-2, 417-446.
132. Oesch U, Janata J., "Electrochemical study of gold electrodes with anodic oxide films - 1 Formation and reduction behaviour of anodic oxides on gold", *Electrochem. Acta* (1983), V.28, 1237.
133. Wang J., "analytical Electrochemistry", 3ème édition, *John Wiley -VCH.* (2006).

134. Anderson J.E., Sawtelle S.M. "In situ generation and characterization of gold(I) complexes from $K[AuCl_4]$ in aqueous solutions", *Inorg. Chem. Acta*, (1992), V.194, 171,
135. Eliane Trevisan- Pikacz, "Etude des premiers stade de l'électrocristallisation. Aspects cinétiques et structuraux" Thèse Paris 6, (1981).
136. Brulle T., Denisenko A., Sternschulte H., Stimming U. "Catalytic activity of platinum nanoparticles on highly boron-doped and 100-oriented epitaxial diamond towards HER and HOR" *J. Phys. Chem.* (2011), V.13, 12883-12891.
137. Sobri S, Roy S, "Nucleation studies of gold on carbon electrodes", *J. Eng. Sci & Tech*, (2008), V.3, n°1, 62-70.
138. Wolfschmidt H., Bussar R., Stimming U. "Charge transfer reactions at nanostructured Au(111) surfaces: Influence of the substrate material on electrolytic activity", *J. phys. Condens. Matter.* (2008), V. 20, n°37, 4127.
139. Fricoteaux P., Jonvel B., Chopart J.P, "Magnetic effect during copper electrodeposition: diffusion process considerationn", *J.Phys. Chem.* (2003B) ,V.107, 9459-9464.
140. Menet J., Dake M. C. and Roberts E.R., "Rarer metals, palladium, Temple press", London, p.190, (1960).
141. Rezaei M., Tabaian S H., Haghshenas D.F." Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil", *Electrochem. Acta.* (2012), V. 59, 360-366.
142. Scharifker B., Hills G, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation" *Electrochem. Acta*, (1983), V.28, 879-889.
143. Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J., "Electrochemical Phase Formation and Growth: an introduction to the initial stages of metal deposition". *Wiley- VCH*, (1996)
144. Züttel A., Nützenadel C., Schmid G., Emmenegger C., Sudan, P., Schlapbach, L. "Thermodynamic Aspects of the Interaction of Hydrogen with Pd Clusters", *Appl. Surf. Sci.* (2000), V. 571162-163, ,
145. Rezaei M., Ghorbani M., Dolati A. "Electrochemical investigation of electrodeposited Fe-Pd alloy thin films", *Electrochem. Acta.* (2010), V .56, 483-490.
146. Fletcher S., Halliday C. S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G.J. "The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential", *Electroanal. Chem* ,(1983), V. 159, 267-285.
147. Hernandez Creus A., Gimeno P., Diaz Y., Vazquez, S. L., Gonzalez, R., Salvarezza C., and Arvia A.J. "Influence of the Nanostructure of Palladium Mesoparticles on the Kinetics of Molecular Oxygen Electroreduction", *J. Phys. Chem.* (2004B), V.108, 10785-10795
148. Feltham A.M., Spiro M. "Platinized platinum electrodes." *Chem. Rev*, (1970), V. 71, 177.
149. Wolfschmidt H., Weingarth D., Stimming U. "Enhanced reactivity for hydrogen reactions at Pt nanoislands on Au(111)". *Chemphyschem.* (2010), V.11, n°7, 1533-41.
150. Brulle T., Stimming U., "Platinum nanostructured HOPG-preparation, characterization and reactivity", *J. Elctroanal. Chem.* (2009), V.636, 10-17.

151. Lu G, Zangari G, "Electrodeposition of Platinum on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Part I: Electrochemical Characterization", *J. Phys. Chem.* (2005B), V.109, 7998-8007.
152. Hyde M.E., Compton R.G. "A review of the analysis of multiple nucleations with diffusion controlled growth", *J. Electroanal. Chem.* (2003), V. 549, 1.
153. Correia A.N., Machado, S A S., Avaca, L A. "Direct observation of overlapping of growth centres in Ni and Co electrocrystallisation using atomic force microscopy", *J. Electroanal. Chem.* (2000), V. 488, 110.
154. De Paz H. "Étude spectroélectrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène sur une électrode de carbone modifiée avec une Porphyrine de cobalt (CoTPP)" .maîtrise en chimie (2010).
155. El-Deab M., Okajima T., Ohasaka T. "Electrochemical reduction of oxygen on gold Nanoparticle-Electrodeposited Glassy Carbon electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, (2003), V. 150, n°7, A851-A857.
156. Brulle T., Ju W., Niedermayr P., Denisenko A., Paschos O., Schneider O., Stimming U. "Size- Dependent Electrocatalytic Activity of gold Nanoparticles on HOPG and Highly Boron-doped Diamond Surfaces", *Molecules.* (2011) ,V.16, 10059-10077.
157. El-Deab M. "on the preferential crystallographic orientation of Au nanoparticles: Effect of electrodeposition time", *Electrochem. Acta.*, (2009), V. 54, n°14, 3720-3725.
158. Fallyn W. Campbell., "The Voltammetry of Metallic Nanoparticle Arrays", Thesis submitted for D. Phil Physical & Theoretical Chemistry, (2010).
159. Hoare J.P. "The Electrochemistry of Oxygen". *Interscience Publishing*: New York. (1968).
160. Khataee A.R., Vatanpour V., Amani Ghadim A R. "Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study", *J. Hazard. Mater.* (2009), V.161, n°2-3, 1225-1233.
161. Yuan S., Tian M, Cui Y., Lin L., Lu X., "Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods", *J. Hazard. Mater.* (2006), V.137, 573-580.
162. Silva Martinez S., Lizama Bahena C. "Chlorbromuron urea herbicide removal by electro-Fenton reaction in aqueous effluents", *Water. res.* (2009), V.43, 33 - 40.
163. Sires I., Arias I, Cabot P.L., Centellas F., Rodriguez R.M., Garrido J.A., Brillas E. "Paracetamol Mineralization by advanced electrochemical Oxidation Processes for wastewater Treatment", *J. Environ. Chem.* (2004), V.1, 26-28.
164. Oturan N., Trajkovska S., Oturan M A ., Couderchet M, Aaron J.J, "Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere*, (2008), V.73, 1550-1556.
165. Zhoua M., Yu Q., Lei L., Barton G. "Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system". *Sep purif technol*, (2007), V.57, 380-387.
166. Sheng Y., Zhen L., Wang X., Li N., Tong Q. "Degradation of acid fuchsine by a modified electro-Fenton system with magnetic stirring as oxygen supplying", *J. Environ. Sci*, (2010), V. 22, n°4, 547-554.

167. El-Ghenymy A, Rodríguez R.M, Arias C, Centellas F, Garrido J.A, Cabot P.L, Brillas E." Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of the antimicrobial sulfamethazine using a boron-doped diamond anode and an air-diffusion cathode", *J. Electroanal. Chem*, (2013), V.701, 7-13
168. Abdul Aziz H , Othman O.M, Abu Amr S.S." The performance of electro-Fenton oxidation in the removal of coliform bacteria from landfill leachate", *Waste Management*, (2013), V.33, 396-400
169. Petrucci E., Da Pozzo A., Di Palma L., Merli C. "Oxidation efficiency in Electro-Fenton process", *J. Appl. Electrochem*, (2005), V.35, 391-498.



Annexes



Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques du N,N méthylènebismorpholine : (Fiche de données de sécurité Biozid ST-1).

Poids moléculaire	96,06 g/mole
Densité liquide	1,16
Température d'ébullition	161°C
Température critique T _c	396,7°C
Chaleur spécifique moyenne de 100°C à 150°C	0,47°C kcal/kg°C
Chaleur de vaporisation	38,6 kj/mole
Chaleur de combustion liquide	2344 kj/mole
Température de fusion	-38,7°C

Tableau 2 : Propriétés physiques et chimiques du sel de sodium d'acide polycarboxylique. (Fiche de données de sécurité Belgard® EV2030).

Point de congélation	0 à -5 °c
Point d'ébullition	100 à 102°C
Densité	1.25- 1.3 à 20°C
Contenance en solide	37 à 43% w/w
Apparence	Liquide claire ombré
Odeur	faible