

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU PHÉNOL SUR DES ÉLECTRODES DU TYPE MÉTAL SUPPORT/DÉPÔT CONDUCTEUR

THÈSE N° 1488 (1996)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE CHIMIE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

Vincent SCHALLER

Ingénieur chimiste diplômé EPF
originaire de Vicques (JU)

acceptée sur proposition du jury:

Dr Ch. Comninellis, directeur de thèse
Dr J. Hinden, corapporteur
Dr J. Kiwi, corapporteur
Dr J. Rolewicz, corapporteur
Prof. A. Savall, corapporteur

Lausanne, EPFL
1996



Ce travail de thèse a été accompli à l'Institut de Génie Chimique de l'EPFL, de novembre 1992 à mars 1996. C'est durant cette période que j'ai certainement passé mes plus belles années d'étudiant et tant l'environnement scientifique que jovial me laisseront des souvenirs intarissables.

Par ces quelques modestes lignes, mais du plus profond de ma pensée, je tiens à remercier le **Dr. Christos Comninellis** qui non seulement m'a ouvert les portes de son groupe de recherche, mais surtout, qui m'a tout appris. Il a toujours su me motiver et me prodiguer ses conseils chaque fois que l'avion avait du PbO₂ dans l'aile. Sa disponibilité n'a d'égal que sa générosité et même si parfois il en allait de son petit côté stressant, il a toujours cru en moi et je lui dois tout. Merci Christos.

J'aimerais également associer le Professeur **Eric Plattner** à la réussite de ce travail, puisque dès le début, il m'a fait confiance en m'accueillant dans la Chaire I de l'institut. Merci pour sa gentillesse naturelle.

Laurent mon pote, comment te témoigner ma plus franche estime ? Toi sur qui j'ai toujours pu compter, toi qui m'a servi de confident...et toi qu'est trop cool, mec. Let's play again!

Merci également à toi, **Simche**, pour ton dévouement inégalable, ta sympathie et ta bonne humeur de tous les jours. Pour moi, c'était toi le...p'tit chef!

Et puis, je ne pouvais pas quitter ces lieux sans ressentir une grande émotion et une sincère reconnaissance pour "l'alligc". Merci à tous ceux qui perpétuent les traditions du café à 9h30, des ragots de couloirs et de la coupe du bourg...Merci tout particulièrement à **Casouille** pour ses "théories du Schmielblick", à **Pap'** pour ses "Aïe-aïe-aïe", à **Gérêêêrd** pour ses astuces à la Mac Gyver et à **Jean-Claude** pour son côté "Brico-loisir". Merci encore à **Ulrich** pour m'avoir sauvé de la noyade, à **Valérie** pour son travail de diplôme, à **Roland** pour son aide lors des expériences et à **Mama** pour nos pauses-clopes.

Je voudrais finalement faire un clin d'œil à **Joao**, avec qui j'ai passé des moments inoubliables lors de mes études. Allez...salut pitchoune ! Salut encore à **Edy-ça-c'est-du-Back** pour sa drôlerie.

Gros, gros Bisous enfin à mon Babylove qui m'a soutenu, supporté et réconforté durant les derniers mois difficiles de ce travail. Merci **Anne...JTA**.



A mon papa et à ma maman...

VERSION ABREGEE

Dans le cadre d'applications actuelles, comme la synthèse de produits organiques ou le traitement des eaux résiduaires, l'électrochimie peut apporter d'importantes contributions. Dans un contexte environnemental, les procédés électrochimiques représentent un palliatif intéressant pour les techniques classiques (STEP) d'épuration des eaux polluées. Dans ce travail, nous avons étudié différents types d'électrodes, afin d'établir un modèle prédictif permettant de proposer un concept d'électrode pouvant satisfaire à ces deux procédés.

Il faut distinguer, pour les électrodes dites de type **métal support/oxyde conducteur**, deux cas extrêmes de comportement lors de procédés d'oxydation électrochimique. Dans un des cas, l'électrode est **active** et participe de façon indirecte à l'oxydation du produit organique. Dans l'autre cas, l'électrode est **inerte** et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, formés pendant l'électrolyse de l'eau.

Nous avons étudié le comportement de différentes électrodes, comme Ti/IrO_2 , $\text{Ti}/\text{CoMn}_2\text{O}_4$, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, Ti/PbO_2 , Pb/PbO_2 , $\text{Ti}/\text{PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$ et platine (électrode massive) lors de procédés d'oxydation électrochimique. L'analyse de la formation des radicaux hydroxyles, par la **méthode du "spin-trapping"**, a montré une forte production de $\cdot\text{OH}$ pour les électrodes à caractère inerte (PbO_2 , $\text{PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) et une faible production pour les électrodes à caractère actif (IrO_2 , Pt).

L'oxydation électrochimique du phénol nous a permis de mettre en évidence l'efficacité et le caractère de deux types différents d'électrodes. Ti/IrO_2 engendre une oxydation sélective (conversion) du phénol en produits intermédiaires, alors que Pb/PbO_2 provoque l'oxydation complète (combustion) du phénol en CO_2 .

Finalement, des mesures par voltamétrie cyclique et par le dégagement d'oxygène ont permis d'étudier la formation d'un **film de polymères** qui se dépose à la surface des électrodes. L'apparition de ce film a démontré son effet de passivation sur l'électrode $\text{Ti}/\text{CoMn}_2\text{O}_4$ et la nette diminution de l'efficacité de celle-ci.

ABSTRACT

Electrochemistry can bring important contributions to current applications, such as organic synthesis or wastewater treatment. In an environmental context, electrochemical processes are interesting substitutes to the conventional wastewater treatment techniques (STEP). In this work, we have studied different types of electrodes, in order to develop a predictive model, so as to propose an electrode concept suitable for these two processes.

The **metal support/conducting oxide** electrodes can behave in two distinct ways. The electrode can be active, and thereby directly take part to the oxidation of the organic product, or it can be inert and oxidise the organics through hydroxyl radicals produced during water electrolysis.

We have studied the behavior of several electrodes, such as Ti/IrO₂, Ti/CoMn₂O₄, Ti/SnO₂-Sb₂O₅, Ti/PbO₂, Pb/PbO₂, Ti/PbO₂-Bi₂O₅, Ti/IrO₂/PbO₂ and Pt (massive electrode) during electrochemical oxidation processes. The analysis of the formation of hydroxyl radicals showed a strong ·OH formation for **inert** electrodes (PbO₂, PbO₂-Bi₂O₅, SnO₂-Sb₂O₅), whereas the ·OH formation was lower in case of **active** electrodes (IrO₂, Pt).

The electrochemical oxidation of phenol allowed us to show the efficiency and the features of two different types of electrodes. Ti/IrO₂ selectively oxidises phenol into intermediate products, where Pb/PbO₂ leads to total oxidation (combustion) of phenol to CO₂.

Finally, the formation of a polymer film at the surface of the electrodes was clearly shown by cyclic voltametry and oxygen evolution measurements. This film was shown to have a passivation effect on the Ti/CoMn₂O₄ electrode, and lead to a considerable decrease of its efficiency.

TABLE DES MATIERES

RESUME

ABSTRACT

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 GENERALITES | 1 |
| 1.2 BUT | 1 |
| 2. BIBLIOGRAPHIE | 3 |
| 2.1 RADICAUX | 3 |
| 2.1.1 INTRODUCTION | 3 |
| 2.1.1.1 Formation chimique des $\cdot\text{OH}$ | 4 |
| 2.1.1.1.1 Par le réactif de Fenton | 4 |
| 2.1.1.1.2 Par photolyse du peroxyde d'hydrogène | 4 |
| 2.1.1.1.3 Par radiolyse (ou irradiation) de l'eau | 5 |
| 2.1.1.1.4 Par décomposition de l'ozone | 5 |
| 2.1.1.2 Formation électrochimique des $\cdot\text{OH}$ | 6 |
| 2.1.1.3 Le potentiel rédox des $\cdot\text{OH}$ | 6 |
| 2.1.1.4 Les méthodes de détection des $\cdot\text{OH}$ | 7 |
| 2.1.2 LA p-NITROSODIMETHYLANILINE | 8 |
| 2.1.2.1 Généralités | 8 |
| 2.1.2.2 Tests préliminaires | 10 |
| 2.1.3 DISPARITION DE RNO | 12 |
| 2.1.3.1 Par voie électrochimique | 12 |
| 2.1.3.2 Réactions compétitives | 13 |
| 2.2. OXYDATION DU PHENOL | 17 |
| 2.2.1 INTRODUCTION | 17 |
| 2.2.2 LES METHODES NON DESTRUCTIVES | 18 |
| 2.2.2.1 Isolation des produits toxiques | 18 |
| 2.2.2.1.1 Adsorption | 18 |
| 2.2.2.1.2 Extraction | 18 |
| 2.2.2.1.3 Stripping | 18 |
| 2.2.2.2 Séparation des produits toxiques | 19 |
| 2.2.2.2.1 Procédés membranaires | 19 |
| 2.2.2.2.2 Distillation | 19 |
| 2.2.3. METHODE DESTRUCTIVES | 19 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.3.1 Le traitement biologique | 19 |
| 2.2.3.2 L'oxydation chimique | 19 |
| 2.2.3.2.1 Chlore | 19 |
| 2.2.3.2.2 Ozone | 20 |
| 2.2.3.2.3 H ₂ O ₂ | 20 |
| 2.2.3.3 L'oxydation électrochimique indirecte | 24 |
| 2.2.4 L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DIRECTE | 26 |
| 2.2.4.1 Introduction | 26 |
| 2.2.4.2 Essais préparatifs | 27 |
| 2.2.4.2.1 L'électrode en graphite | 27 |
| 2.2.4.2.1.1 Oxydation du phénol | 27 |
| 2.2.4.2.1.2 Influence du potentiel d'anode | 28 |
| 2.2.4.2.1.3 Influence de la concentration initiale de phénol | 29 |
| 2.2.4.2.1.4 Influence de la température | 30 |
| 2.2.4.2.1.5 Conclusion | 31 |
| 2.2.4.2.2 L'électrode de platine | 31 |
| 2.2.4.2.2.1 Introduction | 31 |
| 2.2.4.2.2.2 Disparition du phénol et formation des produits | 32 |
| 2.2.4.2.2.3 Influence des conditions d'oxydation sur l'EOI | 34 |
| 2.2.4.2.2.3.1 Influence du pH | 34 |
| 2.2.4.2.2.3.2 Influence de la concentration initiale de phénol | 34 |
| 2.2.4.2.2.3.3 Influence de la température et la densité de courant | 35 |
| 2.2.4.2.2.4 Conclusion | 35 |
| 2.2.4.2.3 L'électrode Ti/IrO ₂ | 35 |
| 2.2.4.2.3.1 Introduction | 35 |
| 2.2.4.2.3.2 Conclusion | 36 |
| 2.2.4.2.4 L'électrode Ti/SnO ₂ | 36 |
| 2.2.4.2.4.1 Introduction | 36 |
| 2.2.4.2.4.2 Disparition du phénol | 37 |
| 2.2.4.2.4.3 Rendement de courant de la réaction | 37 |
| 2.2.4.2.4.4 Conclusion | 38 |
| 2.2.4.2.5 L'électrode de PbO ₂ | 38 |
| 2.2.4.2.5.1 Introduction | 38 |
| 2.2.4.2.5.2 Oxydation du phénol | 38 |
| 2.2.4.2.5.3 Composition des gaz formés lors de l'électrolyse | 40 |
| 2.2.4.2.5.4 Comparaison des supports | 40 |
| 2.2.4.2.5.5 Comparaison des méthodes de déposition | 41 |
| 2.2.4.2.5.6 Influence de la concentration initiale de phénol | 42 |
| 2.2.4.2.5.7 Influence du pH | 43 |
| 2.2.4.2.5.8 Influence de la densité de courant et du potentiel d'anode | 44 |
| 2.2.4.2.5.9 Conclusion | 46 |
| 2.2.4.3 Mesures électrochimiques | 46 |
| 2.2.4.3.1 L'électrode de platine | 46 |
| 2.2.4.3.1.1 Formation du film de polymères | 46 |
| 2.2.4.3.2 L'électrode Ti/SnO ₂ | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.4.3.2.1 Transfert de matière | 47 |
| 2.2.4.3.3 L'électrode de PbO ₂ | 48 |
| 2.2.4.3.3.1 Voltamétrie cyclique et polarisation stationnaire | 48 |
| 2.2.4.3.4 Conclusion | 50 |
| 2.2.4.4 Mécanisme d'oxydation du phénol | 51 |
| 2.2.4.4.1 L'électrode de platine | 51 |
| 2.2.4.4.2 L'électrode Ti/IrO ₂ | 52 |
| 2.2.4.4.3 L'électrode Ti/SnO ₂ | 53 |
| 2.2.4.4.4 L'électrode de PbO ₂ | 54 |
| 2.2.4.4.5 L'électrode CoMn ₂ O ₄ | 55 |
| 2.2.4.4.6 Mécanisme général de l'oxydation du phénol | 57 |
| 2.2.4.4.6.1 Introduction | 57 |
| 2.2.4.4.6.2 Décomposition de l'eau | 57 |
| 2.2.4.4.6.3 La Conversion et/ou Combustion électrochimique | 58 |
| 2.2.4.4.6.4 Mécanisme d'oxydation électrochimique du phénol | 60 |
| 2.2.4.5 Formation du film de polymères | 62 |
| 2.2.4.5.1 Introduction | 62 |
| 2.2.4.5.2 Méthodes d'analyse du film | 62 |
| 2.2.4.5.2.1 Mesure du coefficient de friction | 62 |
| 2.2.4.5.2.2 La mesure de mouillabilité | 63 |
| 2.2.4.5.2.3 Mesure de l'épaisseur | 63 |
| 2.2.4.5.3 Influence des conditions d'oxydation sur la formation du film | 63 |
| 2.2.4.5.3.1 Influence de la nature de l'anode | 63 |
| 2.2.4.5.3.2 Influence du solvant | 64 |
| 2.2.4.5.3.3 Influence du pH | 64 |
| 2.2.4.5.4 Mécanisme de formation du film | 64 |
| 2.2.5 DISCUSSION | 68 |
| 3. PARTIE THEORIQUE | 73 |
| 3.1 INTRODUCTION | 73 |
| 3.2 CATALYSE REDOX HETEROGENE | 75 |
| 3.2.1 CINETIQUE | 75 |
| 3.2.2 LE MODELE | 76 |
| 3.2.2.1 Limitation par la diffusion négligeable | 77 |
| 3.2.2.2 Limitation par la diffusion | 81 |
| 3.3 L'OXYDATION PAR LES RADICAUX HYDROXYLES | 85 |
| 3.3.1 CINETIQUE | 85 |
| 3.3.2 LE MODELE | 86 |
| 3.3.2.1 Limitation par la diffusion négligeable | 86 |
| 3.3.2.2 Limitation par la diffusion | 88 |
| 3.4 COMPARAISON ENTRE LES ELECTRODES ACTIVE ET INERTE | 90 |

| | |
|--|------------|
| 3.5 CONCLUSION | 92 |
| 4. PARTIE EXPERIMENTALE | 93 |
| 4.1 PREPARATION DES ELECTRODES | 93 |
| 4.1.0 Géométrie des électrodes | 93 |
| 4.1.1 L'électrode de platine | 93 |
| 4.1.2 L'électrode IrO ₂ | 94 |
| 4.1.2.1 Préparation du support | 94 |
| 4.1.2.2 Dépôt | 94 |
| 4.1.3 L'électrode PbO ₂ | 94 |
| 4.1.3.1 Anodisation → Pb/PbO ₂ | 95 |
| 4.1.3.2 Electrodeposition → Ti/IrO ₂ /PbO ₂ et Ti/IrO ₂ /PbO ₂ -Bi ₂ O ₅ | 95 |
| 4.1.4 L'électrode SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ | 95 |
| 4.1.5 L'électrode CoMn ₂ O ₄ | 96 |
| 4.1.5.1 La méthode par évaporation | 96 |
| 4.1.5.2 Solution du précurseur | 96 |
| 4.1.5.3 Support | 96 |
| 4.1.5.4 Dépôt | 96 |
| 4.2 OXYDATION ELECTROCHIMIQUE | 97 |
| 4.2.1 Conditions d'électrolyse | 97 |
| 4.2.2 Cellule Metrohm | 98 |
| 4.3 DEGAGEMENT D'OXYGENE | 98 |
| 4.3.1 Conditions d'électrolyse | 99 |
| 4.3.2 Cellule à gaz | 99 |
| 4.4 DETECTION DES RADICAUX HYDROXYLES | 101 |
| 4.4.1 Conditions de mesure | 101 |
| 4.4.2 La cellule d'électrolyse | 102 |
| 4.5 LES TECHNIQUES D'ANALYSE | 103 |
| 4.5.1 HPLC | 103 |
| 4.5.2 COT | 104 |
| 4.5.3 DCO | 104 |
| 4.5.4 La voltamétrie cyclique | 104 |
| 5. RESULTATS | 105 |
| 5.1 RADICAUX HYDROXYLES | 105 |
| 5.1.1 INTRODUCTION | 105 |
| 5.1.2 ESSAIS PRELIMINAIRES | 106 |
| 5.1.2.1 Absorbance de RNO | 106 |
| 5.1.2.1.1 Spectre d'absorbance | 106 |
| 5.1.2.1.2 Influence de la concentration sur le spectre d'absorption | 106 |

| | |
|---|------------|
| 5.1.2.1.3 Influence du pH sur le spectre d'absorption | 108 |
| 5.1.2.1.3.1 Spectres d'absorption | 108 |
| 5.1.2.1.3.2 Détermination du pK_a | 109 |
| 5.1.2.1.4 Voltamétrie cyclique | 110 |
| 5.1.2.2 Réactivité de RNO | 112 |
| 5.1.2.2.1 Réactivité de RNO avec l'ozone | 112 |
| 5.1.2.2.2 Réactivité de RNO avec le réactif de Fenton | 113 |
| 5.1.2.2.2.1 Réaction entre RNO et H_2O_2 | 114 |
| 5.1.2.2.2.2 Réaction entre RNO et Fe^{2+} | 114 |
| 5.1.2.2.2.3 Réaction entre RNO et H_2O_2/Fe^{2+} | 115 |
| 5.1.3 COMPORTEMENT DES ELECTRODES | 116 |
| 5.1.3.1 Disparition de RNO | 116 |
| 5.1.3.1.1 Electrode de Pt | 117 |
| 5.1.3.1.2 L'électrode Ti/ IrO_2 | 117 |
| 5.1.3.1.3 L'électrode Ti/ IrO_2/PbO_2 | 118 |
| 5.1.3.1.4 L'électrode Ti/ $IrO_2/PbO_2-Bi_2O_5$ | 119 |
| 5.1.3.1.5 Ti/ $IrO_2/SnO_2-Sb_2O_5$ | 119 |
| 5.1.3.1.6 Résumé | 120 |
| 5.1.3.2 Inhibition de la formation des radicaux | 121 |
| 5.1.3.3 Activation et vieillissement des électrodes | 122 |
| 5.1.3.3.1 Activation | 122 |
| 5.1.3.3.2 Vieillissement | 123 |
| 5.1.4 REACTIONS COMPETITIVES | 124 |
| 5.1.4.1 Introduction | 124 |
| 5.1.4.2 Validité du modèle | 125 |
| 5.1.4.2.1 Production chimique des $\cdot OH$ | 125 |
| 5.1.4.2.2 Détermination graphique de k_2 | 126 |
| 5.1.4.3 Production électrochimique des $\cdot OH$ | 127 |
| 5.1.4.3.1 Compétition avec le phénol | 127 |
| 5.1.4.3.2 Compétition avec l'éthanol | 129 |
| 5.1.4.3.3 Compétition avec le méthanol | 129 |
| 5.1.4.3.4 Compétition avec l'acide oxalique | 130 |
| 5.1.4.3.5 Compétition avec l'acide maléique | 130 |
| 5.1.4.3.6 Discussion | 131 |
| 5.2. VOLTAMETRIE CYCLIQUE SUR Pt et IrO_2 | 133 |
| 5.2.1 INTRODUCTION | 133 |
| 5.2.2 L'ELECTRODE DE PLATINE | 134 |
| 5.2.2.1 Pic d'oxydation du phénol | 134 |
| 5.2.2.2 Influence de la concentration | 135 |
| 5.2.2.2.1 Représentation graphique | 135 |
| 5.2.2.2.2 Calcul du coefficient de diffusion du phénol | 136 |
| 5.2.2.3 Influence de la vitesse de balayage | 137 |
| 5.2.2.4 Influence de la température | 138 |

| | |
|--|------------|
| 5.2.2.5 Cycles successifs et plage de potentiel | 139 |
| 5.2.2.5.1 Cycles successifs-potentiels différents | 139 |
| 5.2.2.5.2 Cycles successifs-potentiels constants | 140 |
| 5.2.2.6 Influence du prétraitement | 141 |
| 5.2.2.7 Conclusion | 143 |
| 5.2.3 L'ELECTRODE Ti/IrO₂ | 143 |
| 5.2.3.1 Pic d'oxydation du phénol | 143 |
| 5.2.3.2 Influence de la concentration | 144 |
| 5.2.3.2.1 Représentation graphique | 144 |
| 5.2.3.2.2 Calcul du coefficient de diffusion | 145 |
| 5.2.3.3 Influence du nombre de cycles | 146 |
| 5.2.3.4 Influence de la température | 147 |
| 5.2.3.5 Influence du traitement | 148 |
| 5.2.3.6 Conclusion | 149 |
| 5.3 OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU PHENOL | 149 |
| 5.3.1 L'ELECTRODE Ti/IrO₂ | 149 |
| 5.3.1.0 Introduction | 149 |
| 5.3.1.1 Essais préparatifs en milieu acide | 149 |
| 5.3.1.1.1 Electrode neuve | 149 |
| 5.3.1.1.1.1 Disparition du phénol et apparition des produits | 150 |
| 5.3.1.1.1.2 Rendements de courant | 151 |
| 5.3.1.1.1.3 Sélectivités | 151 |
| 5.3.1.1.1.4 Résumé | 152 |
| 5.3.1.1.2 Reproductibilité des expériences | 153 |
| 5.3.1.1.2.1 Disparition du phénol | 153 |
| 5.3.1.1.2.2 Résumé | 154 |
| 5.3.1.1.3 Désactivation de l'anode | 154 |
| 5.3.1.1.3.1 Disparition du phénol | 155 |
| 5.3.1.1.3.2 Vitesse de disparition initiale du phénol | 155 |
| 5.3.1.1.3.3 Modèle cinétique d'ordre 1 | 156 |
| 5.3.1.1.3.4 Taux de vieillissement | 157 |
| 5.3.1.1.3.5 Sélectivités | 158 |
| 5.3.1.1.3.6 Rendements de courant | 162 |
| 5.3.1.1.3.7 Tension d'anode | 163 |
| 5.3.1.1.3.8 Résumé | 163 |
| 5.3.1.1.4 Influence des conditions d'oxydation | 164 |
| 5.3.1.1.4.1 Température | 164 |
| 5.3.1.1.4.1.1 Disparition du phénol | 164 |
| 5.3.1.1.4.1.2 Energie d'activation | 165 |
| 5.3.1.1.4.2 Densité de courant | 167 |
| 5.3.1.1.4.3 Concentration initiale du phénol | 168 |
| 5.3.1.1.4.4 Tension d'anode | 169 |
| 5.3.1.1.4.5 Résumé | 170 |
| 5.3.1.2 Mesure du dégagement d'oxygène | 171 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 5.3.1.2.0 | Introduction | 171 |
| 5.3.1.2.1 | Calibration du "Mass Flow Meter" | 171 |
| 5.3.1.2.2 | Rendement de courant initial (η_0) | 172 |
| 5.3.1.2.2.1 | En fonction du pH | 173 |
| 5.3.1.2.2.2 | En fonction de T et de la concentration de phénol | 174 |
| 5.3.1.2.2.3 | En fonction de i et de la concentration de phénol | 175 |
| 5.3.1.2.2.4 | Tension d'anode | 176 |
| 5.3.1.2.2.5 | Mesures pour déterminer l'ICE | 176 |
| 5.3.1.2.3 | Calcul de l'ICE par deux méthodes | 178 |
| 5.3.2 | L'ELECTRODE Ti/CoMn₂O₄ | 180 |
| 5.3.2.0 | Introduction | 180 |
| 5.3.2.1 | Essais préparatifs en milieu acide | 180 |
| 5.3.2.1.1 | Electrode neuve 180 | |
| 5.3.2.1.1.1 | Disparition du phénol et apparition des produits | 180 |
| 5.3.2.1.2 | Reproductibilité des expériences | 182 |
| 5.3.2.1.3 | Désactivation de l'électrode | 182 |
| 5.3.2.1.3.1 | Disparition du phénol | 183 |
| 5.3.2.1.3.2 | Taux de vieillissement de l'anode | 183 |
| 5.3.2.1.3.3 | Tension d'anode | 184 |
| 5.3.2.1.4 | Influence des conditions d'oxydation | 185 |
| 5.3.2.1.4.1 | Influence de la densité de courant pour T = 25°C | 185 |
| 5.3.2.1.4.2 | Influence de la densité de courant pour T = 40°C | 187 |
| 5.3.2.1.4.3 | Influence de la densité de courant pour T = 60°C | 188 |
| 5.3.2.1.4.4 | Influence de la densité de courant pour T = 80°C | 190 |
| 5.3.2.1.4.5 | Influence de la température pour i = 10 mAcm ⁻² | 191 |
| 5.3.2.1.4.6 | Influence de la température pour i = 20 mAcm ⁻² | 192 |
| 5.3.2.1.4.7 | Estimation de l'énergie d'activation | 193 |
| 5.3.2.1.5 | Suivi de l'oxydation du phénol par DCO et COT | 195 |
| 5.3.2.1.5.1 | Conditions optimales (avec i = 5 mAcm ⁻²) | 195 |
| 5.3.2.1.5.2 | Conditions optimales (avec i = 20 mAcm ⁻²) | 196 |
| 5.3.2.2 | Calcul de l'ICE en milieu basique | 197 |
| 5.3.2.2.1 | Dégagement d'oxygène et analyses | 198 |
| 5.3.2.2.2 | Calcul de l'ICE | 199 |
| 5.3.3 | L'ELECTRODE PbO₂ | 202 |
| 5.3.3.0 | Introduction | 202 |
| 5.3.3.1 | L'électrode Pb/PbO ₂ | 202 |
| 5.3.3.1.1 | Electrode neuve | 202 |
| 5.3.3.1.1.1 | Disparition du phénol et apparition des produits | 203 |
| 5.3.3.1.1.2 | Rendements de courant | 203 |
| 5.3.3.1.1.3 | Sélectivités | 204 |
| 5.3.3.1.1.4 | Analyses du COT et de la DCO | 205 |
| 5.3.3.1.2 | Reproductibilité des expériences | 206 |
| 5.3.3.1.2.1 | Disparition du phénol | 207 |

| | |
|--|------------|
| 5.3.3.1.3 Désactivation de l'électrode | 207 |
| 5.3.3.1.3.1 Disparition du phénol | 207 |
| 5.3.3.1.3.2 Taux de vieillissement | 208 |
| 5.3.3.1.3.3 Tension d'anode | 210 |
| 5.3.3.1.4 Influence des conditions d'oxydation | 210 |
| 5.3.3.1.4.1 Température | 211 |
| 5.3.3.1.4.1.1 Disparition du phénol | 211 |
| 5.3.3.1.4.1.2 Energie d'activation | 212 |
| 5.3.3.1.4.1.3 Analyses du COT | 213 |
| 5.3.3.1.4.2 Densité de courant | 214 |
| 5.3.3.1.4.2.1 Disparition du phénol | 214 |
| 5.3.3.1.4.3 Conditions optimales | 215 |
| 5.3.3.1.5 Résumé | 216 |
| 5.3.3.2 L'électrode Ti/IrO ₂ /PbO ₂ | 216 |
| 5.3.3.2.1 Comparaison avec l'électrode Pb/PbO ₂ | 216 |
| 5.3.3.2.1.1 Oxydation du phénol | 216 |
| 5.3.3.2.1.2 Rendements de courant | 218 |
| 5.3.3.2.1.3 Sélectivités | 219 |
| 5.3.3.2.1.4 Analyses du COT et de la DCO | 219 |
| 5.3.3.2.1.5 Dosage du plomb | 220 |
| 5.3.3.2.2 Résumé | 221 |
| 6. DISCUSSION FINALE | 223 |
| 6.1 OXYDATION DU PHENOL | 223 |
| 6.1.1 AVANT LE DEGAGEMENT D'OXYGENE | 223 |
| 6.1.1.1 Formation du radical phénoxy, première étape | 223 |
| 6.1.1.2 Formation des polymères | 225 |
| 6.1.2 AVEC DEGAGEMENT D'OXYGENE SIMULTANE | 227 |
| 6.1.2.1 L'électrode inerte | 227 |
| 6.1.2.2 L'électrode active | 230 |
| 6.2 LES ELECTRODES | 232 |
| 6.2.1 L'ELECTRODE Ti/IrO ₂ | 232 |
| 6.2.2 L'ELECTRODE Ti/CoMn ₂ O ₄ | 233 |
| 6.2.3 LES ELECTRODES Ti/PbO ₂ , Ti/IrO ₂ /PbO ₂ , Pb/PbO ₂ et Ti/PbO ₂ -Bi ₂ O ₅ | 234 |
| 6.2.4 L'ELECTRODE Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ | 235 |
| 6.2.5 L'ELECTRODE DE PLATINE | 236 |
| 6.3 LIMITES DU MODELE THEORIQUE | 236 |
| 7. CONCLUSION | 239 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 241 |
| ANNEXES | 245 |

1. INTRODUCTION

1.1 GENERALITES

Ces quelques dernières années, l'effort consenti pour limiter l'impact environnemental des synthèses chimiques n'a cessé de croître. L'amélioration du rendement et de la sélectivité des procédés de synthèse, ainsi que le traitement des produits résiduaux sont aujourd'hui impératifs. Dans ce contexte, **l'électrochimie** peut apporter d'importantes contributions.

Il faut actuellement distinguer deux grandes classes d'application des procédés d'oxydation électrochimiques. Tout d'abord la chimie a vu naître ce type de procédés dans le but de produire en grandes quantités des composants essentiellement utilisés dans l'industrie, comme le chlore ou l'hydrogène. Puis sont apparus des procédés beaucoup plus spécifiques, **les réactions de synthèse**, et notamment les synthèses d'organiques. On s'est en effet aperçu, comme en catalyse, que la méthode électrochimique pouvait nettement diminuer le nombre d'étapes réactionnelles, mais surtout restreindre la quantité de produits indésirables généralement formés pendant ce type de réaction [1].

La deuxième grande application des procédés d'oxydation électrochimiques et qui prend de plus en plus d'importance, est le **traitement des eaux résiduaux**. Ces eaux sont souvent très chargées en produits organiques et le tonnage annuel augmentant sans cesse, ne permet plus systématiquement de traiter ces eaux par simple voie biologique. Il s'agit donc de faire subir à ces eaux une sorte de prétraitement, pour qu'elles puissent ensuite être refoulées dans les stations d'épuration classiques.

Pour l'instant, sachons qu'il existe deux applications principales pour le traitement des eaux polluées par voie électrochimique. Tout d'abord, le prétraitement électrochimique, où les produits organiques non "biocompatibles" sont transformés par voie électrochimique en produits "biocompatibles" aptes à être ensuite traités par voie biologique. Puis, la combustion électrochimique, où les produits organiques sont complètement oxydés en CO_2 .

L'oxydation électrochimique peut donc, soit transformer les produits organiques (synthèse organique), soit traiter les eaux résiduaux (prétraitement ou combustion). Mais dans tous les cas, elle vise à abaisser le taux de pollution des eaux. L'une ou/et l'autre des voies empruntées lors d'un processus électrochimique, dépend de la nature de l'électrode utilisée.

1.2 BUT

La réaction électrochimique dépend de la nature de l'électrode utilisée. De là, il faut distinguer deux types d'oxydations électrochimiques: la conversion (pour la synthèse) et la combustion (pour le traitement des eaux résiduaux). De récents travaux ont montré, d'une part, que le dégagement simultané d'oxygène, peut catalyser la réaction d'oxydation [72]. D'autre part,

l'oxydation organique peut être effectuée dans le domaine du dégagement d'oxygène de deux manières indirectes [54],[71]:

i) par réaction avec l'électrode de type MO_{x+1} , c'est-à-dire une électrode qui possède un métal de transition, qui peut accéder à un degré d'oxydation supérieur et former l'oxyde supérieur. Les atomes d'oxygène ainsi incorporés dans le réseau de l'oxyde participent à l'oxydation et l'électrode est dite active.

ii) par réaction avec les radicaux hydroxyles adsorbés sur l'électrode et formés pendant l'électrolyse de l'eau. Le métal de l'électrode (métal sp) ne peut accéder à un degré d'oxydation supérieur, dans ce cas. Ce sont donc les atomes d'oxygène des radicaux $\cdot\text{OH}$ qui participent à l'oxydation. L'électrode est donc inerte ($\text{MO}_x(\cdot\text{OH})_{\text{ads}}$).

L'objectif de ce travail consiste à mettre en évidence ce type de réaction sur différentes électrodes. Pour cela, nous avons sélectionné un large éventail d'électrodes de type métal support/dépôt conducteur:

Ti/IrO₂
Ti/CoMn₂O₄
Ti/SnO₂-Sb₂O₅
Ti/PbO₂, Pb/PbO₂, Ti/PbO₂-Bi₂O₅, Ti/IrO₂/PbO₂
 +
 Platine (électrode massive)

L'oxydation électrochimique du phénol va nous servir de fil conducteur pour toutes les investigations allant dans le sens du but. Ainsi, nous étudierons par exemple l'efficacité qu'ont certaines électrodes à dégrader une solution de phénol en fonction des conditions d'oxydation. Par une méthode analytique récente, le spin-trapping, nous estimerons le taux de production des radicaux hydroxyles. Nous suivrons également la réaction du dégagement d'oxygène simultanée à l'oxydation du phénol. Enfin, nous procéderons à des mesures électrochimiques par voltamétrie cyclique, pour étudier la formation d'un film de polymères sur les anodes.

L'originalité de ce travail consiste à se placer dans un contexte conceptuel des électrodes et grâce aux résultats des expériences planifiées, de réussir à les classer selon leur caractère d'électrode inerte et/ou active. Finalement, l'intérêt non avoué de ce travail, est de pouvoir fabriquer et proposer des électrodes adaptées à une situation ou à un problème donnés, comme par exemple la mise au point d'une électrode pour des procédés de synthèses (réaction sélective), ou l'élaboration d'une électrode inerte pour le traitement d'eaux hautement toxiques (combustion).

Ce travail n'en reste pas moins un vaste recueil d'expériences, de mesures, de résultats et d'interprétations, ayant pour seule aspiration, celle de...comprendre.

2. BIBLIOGRAPHIE

2.1 RADICAUX HYDROXYLES

2.1.1 INTRODUCTION

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces hautement réactives, qui peuvent oxyder instantanément la plupart des composés organiques, de nombreuses études se sont focalisées sur son rôle d'oxydant dans l'environnement. Il a par exemple été démontré récemment que le radical $\cdot\text{OH}$ était l'oxydant-clé des hydrocarbures dans la troposphère [2], de même que lors de l'application de certaines techniques de traitement des eaux, notamment par ozonolyse [3]. Cependant, les sources naturelles de production, ainsi que les facteurs qui peuvent affecter la vitesse de formation des $\cdot\text{OH}$, sont encore mal connus.

Une étude sur les lacs suisses indique que la photolyse directe des nitrates et des nitrites, généralement en fortes concentrations dans ces milieux, peut être une source importante de radicaux [4]. De même dans les eaux de pluie, les radiations solaires sur les hydroxydes de fer complexé ont permis là aussi d'identifier les radicaux hydroxyles [5]. Ce n'est en fait qu'à partir du milieu des années 80, qu'on s'est rendu compte que ces espèces radicalaires pouvaient également être générées par électrolyse avec certaines électrodes. Wabner a d'ailleurs été un des pionniers dans ce domaine, lorsqu'il s'est aperçu qu'une concentration appréciable d'ozone pouvait être obtenue par électrolyse de l'eau, suite à une réaction en chaîne des $\cdot\text{OH}$ [6]. Cet espace de recherche n'en est donc qu'à ses débuts et peu de travaux ont pour l'instant vu le jour.

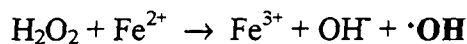
Dans cette partie bibliographique et sans prétention d'exhaustivité, nous allons présenter quelques-unes des techniques chimiques les plus couramment utilisées en laboratoire pour produire les radicaux hydroxyles. Nous montrerons également une étude sur la formation et la mise en évidence des $\cdot\text{OH}$ sur les électrodes PbO_2 et Pt. Une des études qui va souvent de paire avec les réactions radicalaires, est la méthode de détection des radicaux. Ceux-ci ont généralement des durées de vie extrêmement courtes, ne permettant pas une analyse directe par les techniques classiques. C'est pourquoi, nous verrons ici brièvement quelques-unes de ces techniques, ainsi que leurs limites d'application.

La méthode que nous avons utilisée dans ce travail est la méthode dite du spin-trapping par la p-nitrosodiméthylaniline (RNO). C'est certainement celle qui offre le meilleur rapport "fiabilité-prix", puisqu'elle nécessite peu de matériel coûteux et qu'elle apporte des résultats comparables avec ceux obtenus par d'autres méthodes. Nous verrons donc également dans cette partie, le type de "spin-trap" utilisé, quelques-uns des aspects de cette technique et quelques-unes de ses applications.

2.1.1.1 Formation chimique des $\cdot\text{OH}$

2.1.1.1.1 Par le réactif de Fenton

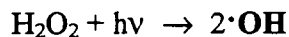
C'est la méthode de formation la mieux connue et certainement la plus ancienne. Le peroxyde d'hydrogène subit en présence de ions ferreux et comme première étape, une décomposition avec formation de $\cdot\text{OH}$, selon la réaction [7]:



Le peroxyde d'hydrogène peut ensuite réagir avec les ions ferriques formés lors de cette étape et produire d'autres intermédiaires. En effet, sur la réaction globale qui transforme H_2O_2 en oxygène moléculaire et en H_2O , des espèces comme $\text{HO}_2\cdot$, HO_2^- , ou encore O_2^- peuvent apparaître.

2.1.1.1.2 Par photolyse du peroxyde d'hydrogène

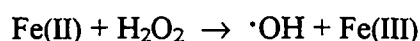
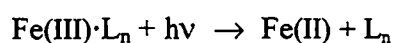
Les radicaux hydroxyles sont générés ici par la photolyse d'une solution de H_2O_2 . La méthode consiste à bombarder une solution de H_2O_2 30 % par une source lumineuse de type laser-flash [8]. Le rendement de décomposition dépend de la longueur d'onde utilisée. Il a été démontré [9] que pour une longueur d'onde de 260 nm, plus de 75 % de H_2O_2 sont transformés en $\cdot\text{OH}$, selon la réaction:



La technique de la photolyse est une des techniques les plus réputées pour former des espèces radicalaires. Ainsi, dans le cas du peroxyde d'hydrogène, de nombreux intermédiaires comme $\text{HO}_2\cdot$, $\text{H}\cdot$ et $\text{H}_2\text{O}\cdot$ ou encore $^1\text{O}_2$ peuvent également apparaître lors de la réaction.

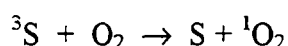
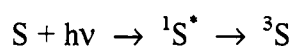
Remarques:

- Ce processus dans un environnement naturel est extrêmement lent, puisque les molécules H_2O_2 n'absorbent que faiblement les radiations lumineuses du soleil. C'est pourquoi une méthode de production des radicaux hydroxyles, encore mal connue, réunissant à la fois les principes du réactif de Fenton et de la photolyse, a été étudiée ces dernières années seulement [10]. Elle consiste à reproduire au mieux les conditions naturelles que l'on trouve par exemple dans certaines eaux douces et dans l'eau de mer. A savoir que celles-ci contiennent en quantités non négligeables des complexes de Fe(III) et du peroxyde d'hydrogène. Le principe de la méthode consiste à illuminer la solution à une longueur d'onde non plus forcément propice à la dissociation directe de H_2O_2 , mais bien à la transformation de Fe(III) en Fe(II): c'est la réaction dite "Photo-Fenton". Ainsi, à 436 nm, la double réaction suivante peut se produire (où $\text{Fe(III)}\cdot\text{L}_n$ représente un complexe photoréactif de Fe^{3+}):



Contrairement à la photolyse directe de H_2O_2 , l'illumination doit être ici continue, car c'est le fer ferreux qui réagit avec H_2O_2 et non plus les photons, où la réaction est très rapide.

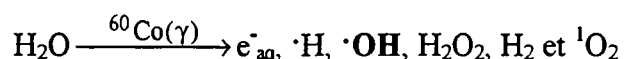
• Dans tous les procédés photolytiques en milieu aqueux, un intermédiaire également très réactif se forme simultanément avec les radicaux hydroxyles, c'est l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$). Nous verrons plus loin que c'est une espèce qui peut interférer avec les trappes à spin lors de la détection des $\cdot\text{OH}$, si de simples mesures ne sont pas prises. Pour l'instant, retenons simplement comment ils peuvent se former chimiquement en présence d'un sensibilisateur (S):



Un sensibilisateur est donc une espèce qui peut emmagasiner de l'énergie ($h\nu$) et la redistribuer à d'autres espèces moins sensibles à la lumière. ${}^1\text{S}^*$ désigne l'état singulet du sensibilisateur excité et ${}^3\text{S}$, l'état triplet stable. ${}^3\text{S}$ se décharge en présence d'oxygène moléculaire, qui se transforme finalement en ${}^1\text{O}_2$.

2.1.1.1.3 Par radiolyse (ou irradiation) de l'eau

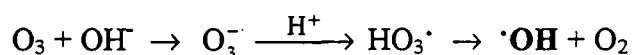
Généralement, la formation des radicaux hydroxyles par radiolyse se fait à partir d'une solution aqueuse saturée d'air. La source la plus communément utilisée est celle au Cobalt-60 qui diffuse des rayons γ sous une dose de l'ordre de 7 à $8 \cdot 10^{16}$ $\text{eVml}^{-1}\text{min}^{-1}$ [11]. Dans ces conditions, le rendement moyen de production des $\cdot\text{OH}$ pendant environ 30 secondes ne dépasse pas 15 % [12]. Au-delà de ce temps d'exposition, de nombreux autres intermédiaires sont formés et peuvent ainsi interférer avec les radicaux hydroxyles:



Un des principaux inconvénients de cette méthode apparaît lorsque l'on ajoute des produits au milieu afin qu'ils s'oxydent avec les radicaux hydroxyles fraîchement formés. Ces produits peuvent subir eux-mêmes les effets de la radiation et former des produits secondaires inattendus.

2.1.1.1.4 Par décomposition de l'ozone

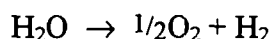
Cette réaction se déroule en milieu basique [13], après avoir produit l'ozone par décharge électrique:



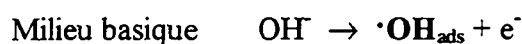
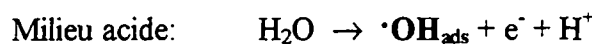
C'est une réaction en chaîne, comme la plupart des réactions radicalaires d'ailleurs. Ainsi, de très nombreux intermédiaires sont formés pendant ces différentes étapes, dont les principaux sont $\cdot\text{O}_2^-$ ou encore $\text{HO}_2 \cdot$.

2.1.1.2 Formation électrochimique des $\cdot\text{OH}$

Les procédés électrochimiques effectués en milieu aqueux passent souvent par l'électrolyse de l'eau, c'est-à-dire la décomposition de celle-ci en oxygène du côté anodique et en hydrogène du côté cathodique, selon la réaction globale:



Le dégagement d'oxygène est en fait une suite de réactions généralement très compliquées et encore mal connues. Le mécanisme réactionnel dépend de la nature de l'électrode utilisée. Cependant, il a été mis en évidence que la première étape de la décharge anodique de l'eau passe par la formation du radical hydroxyle, et ce, quel que soit le type d'électrode [14]. Il est à noter que, contrairement à la formation chimique des $\cdot\text{OH}$, où les radicaux sont libres dans un milieu de phases homogènes, les radicaux sont spontanément adsorbés à la surface de l'électrode, lors de leur formation électrochimique. Ainsi, dans les deux conditions de pH, nous avons:



Ou si nous incorporons maintenant dans ces deux réactions, l'électrode qui peut être du type "anode-oxyde" et symbolisée par MO_x , nous avons [15]:



Bien qu'adsorbées, ces espèces radicalaires restent très réactives et très oxydantes envers les produits susceptibles de réagir à la surface de l'électrode. Mais il s'agit ici d'un système hétérogène, dans lequel il faudra par la suite tenir compte aussi bien de la nature des électrodes, que de la composition de la solution électrolytique. Comme pour la formation chimique des $\cdot\text{OH}$, de nombreux produits intermédiaires naissent simultanément. Par exemple sur l'électrode PbO_2 , l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) et de l'ozone ont pu être identifiés. Alors que sur une électrode en platine, $\text{HO}_2\cdot$ et également l'oxygène singulet apparaissent [6].

2.1.1.3 Le potentiel rédox des $\cdot\text{OH}$

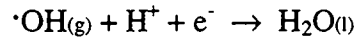
Tant par les méthodes chimiques que par celle électrochimique de production des radicaux hydroxyles en milieu aqueux, d'autres espèces solvatées ou adsorbées, comme des électrons ou des atomes d'hydrogène peuvent être formées. Les $\cdot\text{OH}$ sont néanmoins les espèces connues comme les plus oxydantes et depuis peu suscitent un vif intérêt en biochimie. Elles sont capables en effet de réagir sans distinction avec n'importe quelle protéine ou biomolécule, ouvrant ainsi un large créneau d'application dans le domaine biomédical [16].

Un rapide survol, cependant, de la littérature permet de constater de grandes incertitudes au niveau de la valeur du potentiel Redox du couple ($\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$). Alors que certaines sources la donnent aux alentours de 2.0 V (vs. NHE) [17], le "Handbook of Chemistry and Physics" propose une valeur de 1.4 V (vs. NHE), pour le même couple!

Par une approche thermodynamique, il est possible néanmoins d'évaluer ce potentiel, en partant par exemple de la réaction suivante:



Cette réaction a une variation de son énergie de Gibbs (ΔG) de -263 kJmol^{-1} et en sachant que le changement d'état de l'eau ($\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$) diminue ce même ΔG de 10.5 kJmol^{-1} , alors le potentiel Redox pour la demi-réaction ci-dessous vaut **2.81 V**:



ou **1.98 V** pour $E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{OH}_{\text{aq}}^-)$. Cependant, pour la formation des $\cdot\text{OH}$ en milieu aqueux, il faut encore corriger E° par rapport à ΔG d'hydratation du radical, qui est inconnue. Stein [18] l'a alors estimée entre celle pour HF et celle pour H_2O_2 , en prenant $\Delta G_{\text{hydr.}}(\cdot\text{OH}) = -25 \text{ kJmol}^{-1}$.

$$\Delta G_{\text{hydr.}}(\text{HF}) -23.4 \geq \Delta G_{\text{hydr.}}(\cdot\text{OH}) \geq -28.4 \Delta G_{\text{hydr.}}(\text{H}_2\text{O}_2)$$

Cette valeur donne une énergie de formation du radical hydroxyle dans l'eau $\Delta G_f = 13.4 \text{ kJmol}^{-1}$ et un potentiel Redox $E^\circ(\cdot\text{OH}_{\text{aq}}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 2.18 \text{ V}$, de même que $E^\circ(\cdot\text{OH}_{\text{aq}}/\text{OH}_{\text{aq}}^-) = 1.77 \text{ V}$, à pH 7 [19]. Cependant, toujours dans un grand domaine d'incertitude, il a été estimé qu'une erreur d'à peine 4 kJmol^{-1} sur $\Delta G_{\text{hydr.}}(\cdot\text{OH})$ conduit à une erreur de 0.04 V sur le potentiel Redox du radical.

$E^\circ(\cdot\text{OH}_{\text{aq}}/\text{OH}_{\text{aq}}^-) = 1.77 \text{ V}$ est actuellement la valeur de potentiel pour ce couple la plus fréquemment citée.

2.1.1.4 Les méthodes de détection des $\cdot\text{OH}$

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives. Il en résulte qu'ils ont une durée de vie extrêmement courte qui n'excède pas le dixième de microseconde [20]. Il devient donc difficile, voire impossible de les détecter et de les identifier directement.

La seule méthode cependant, très répandue de nos jours, mais également très coûteuse, permettant leur analyse directe est la "Résonance de Spin Electronique" (RSE). Cette technique n'est par contre possible seulement si les radicaux sont produits en quantités relativement élevées. De plus, elle présente des inconvénients majeurs, comme par exemple le fait de devoir effectuer les analyses in situ. Ainsi, la détection des radicaux hydroxyles produits électrochimiquement n'est pas envisageable, d'une part par l'interférence du champ électrique sur le signal de résonance et d'autre part, le milieu aqueux que constitue le support électrolytique, n'induit qu'une faible résolution des mesures (les molécules d'eau représentent une sorte d'écran pour le champ magnétique et le signal des radicaux se confond dans celui de l'eau).

Récemment donc, une méthode indirecte de détection et d'identification des radicaux, même en faible concentration a été développée. C'est la méthode dite du "**spin trapping**" [21]. Le principe consiste à "piéger" le radical étudié par une substance susceptible de former un adduit stable. Ce nouveau produit peut alors être isolé et ensuite analysé par différentes techniques, comme par exemple la RSE, qui est maintenant applicable.

Une des techniques actuellement la plus utilisée pour suivre directement les adduits, consiste à mesurer leur absorbance par rapport à une source lumineuse, généralement de longueur d'onde se trouvant dans la partie *visible* du spectre. Ce sont en fait des analyses spectrophotométriques. Pour la détection des radicaux hydroxyles, plusieurs "accepteurs" ont d'abord été développés, notamment dans le domaine médical, qui a très vite suscité un grand intérêt pour ces nouvelles techniques. Ainsi, des espèces comme les carbonates, les thiocyanates et les ions sélénates furent les premières à être expérimentées [22],[23]. Ces espèces avaient la particularité de former un adduit très stable avec les $\cdot\text{OH}$ et d'absorber fortement dans le visible.

Mais la seule espèce capable de réagir avec les radicaux hydroxyles et pouvant être appliquée dans un milieu organique est la **p-nitrosodiméthylaniline**, que nous abrègerons par la suite **RNO**. Nous allons donc étudier et présenter maintenant un peu plus en détail ce composé, car c'est par lui que se sont effectués nos travaux de mise en évidence des radicaux hydroxyles produits électrochimiquement.

2.1.2 LA p-NITROSODIMETHYLANILINE

2.1.2.1 Généralités

Nous allons étudier dans un premier temps, certaines propriétés des composés nitroso en général. Qu'ils soient aliphatiques ou aromatiques, ils possèdent tous au moins un groupe nitroso et peuvent s'écrire sous la forme simplifiée, **RNO**. La plupart de ces composés sont diamagnétiques et peuvent exister comme monomère, auquel cas ils sont verts, ou comme dimère, alors ils sont incolores. Cette particularité qu'ont les monomères d'absorber abondamment dans le visible tient du moment dipolaire élevé de leur groupe chromophore -NO. Pour la p-nitrosodiméthylaniline, $\mu_D = 6.90 \text{ D}$ et son maximum d'absorbance en milieu basique ou neutre se situe à 440 nm.

La réactivité exceptionnellement élevée des composés nitroso dans des réactions d'addition radicalaire n'a été découverte que récemment [24]. La réaction commence lorsqu'un radical (X) à caractère électrophile se présente vers le groupe nitroso. L'attaque se fait par le transfert de la densité électronique du radical vers l'orbitale- π^* inoccupée et antiliante du groupe nitroso ① (Fig.2.1). Par conséquent, la liaison N=O s'allonge, réduisant l'énergie de liaison, ce qui facilite le pivotement du groupe NO. Un électron de la double liaison N=O est alors utilisé pour former une nouvelle liaison avec le radical, alors que l'autre est délocalisé sur l'oxygène ② (Fig.2.1). Ce découplage est facilité par l'augmentation de la rotation du groupe NO qui conduit à un recouvrement entre l'orbitale- p_z de l'oxygène avec son électron non apparié et l'orbitale- sp^2 de l'azote avec sa paire d'électron ③ (Fig.2.1). Cette dernière acquiert de plus en

plus le caractère d'une orbitale-p et conduit à la formation finale de deux orbitales- π du groupe NO, par combinaison linéaire avec l'orbitale occupée par l'électron non apparié de l'oxygène ④ (Fig.2.1).

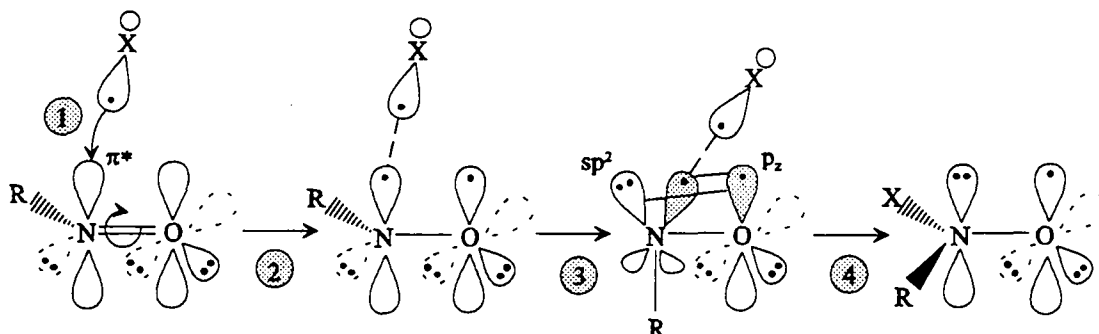


Fig.2.1 Schéma général de l'attaque électrophile d'un radical sur un groupe nitroso.

Dans le cas de la p-nitrosodiméthylaniline et du radical $\cdot\text{OH}$, l'étape ④ de la Fig.2.1 conduit à la formation d'un adduit très stable (Fig.2.2). Par contre, le moment dipolaire du nouveau groupe nitroxyde ($-\text{NOOH}^\cdot$) formé n'est plus aussi élevé. L'adduit est maintenant incolore. En milieu basique, cet adduit stable peut subir une déprotonation, ce qui conduit à la forme finale qui se trouve en solution, RNO_2^\cdot . Notons encore ici que le $\text{p}K_a$ de RNO dans sa forme initiale est de 3.7.

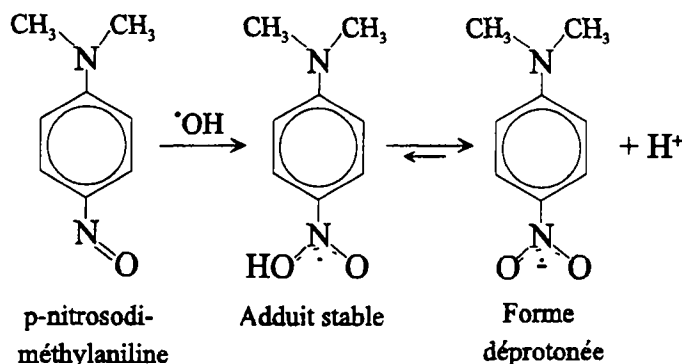


Fig.2.2 Schéma réactionnel simplifié entre RNO et $\cdot\text{OH}$.

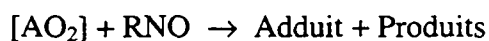
La constante de vitesse entre RNO et les $\cdot\text{OH}$ a pu être déterminée grâce aux travaux de Dorfman et Neta [25] qui ont d'abord calculé celle entre l'éthanol et les $\cdot\text{OH}$ par l'application d'un modèle cinétique de réactions compétitives avec différents composés aromatiques. Ils ont ainsi trouvé pour l'éthanol: $k = 1.85 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur a ensuite été confirmée par Wilson et al. [26], toujours lors d'une production des $\cdot\text{OH}$ par radiolyse de l'eau. Finalement, les mêmes auteurs ont pu déterminer celle entre RNO et les $\cdot\text{OH}$:

$$k = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2.1.2.2 Tests préliminaires

Comme nous l'avons montré précédemment, tant par la voie chimique, que par la voie électrochimique de formation des radicaux hydroxyles, de nombreux produits intermédiaires sont formés. Lorsque l'on veut appliquer une technique de détection des $\cdot\text{OH}$, il faut s'assurer que les intermédiaires n'interfèrent pas avec la méthode. Dans le cas par exemple du spin-trapping des radicaux hydroxyles par RNO, il faut être sûr que seuls les $\cdot\text{OH}$ réagissent avec RNO.

Il a par exemple été observé par Kraljic [11], qu'aucun des intermédiaires peroxy ($\text{HO}_2\cdot$, HO_2^-), ni l'anion peroxyde (O_2^-), ne peut attaquer le groupe nitroso de RNO, pour autant que le milieu soit alcalin. Alors dans ces conditions, RNO montre son maximum d'absorbance. En fait, la seule espèce que l'on a longtemps cru capable de réagir avec RNO est l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), qui peut se former par radiolyse, photolyse ou électrochimiquement. Une étude entière a été consacrée à cette non-réaction par Kraljic [27]. Ils ont observé que $^1\text{O}_2$ ne réagit pas directement avec RNO, mais qu'en présence d'un groupe à fonction acide, par exemple l'histidine (A), ils ont pu voir l'absorbance de RNO diminuer au cours de l'irradiation de l'eau.



Le peroxyde *trans*-annulaire $[\text{AO}_2]$ ainsi formé réagit fortement avec RNO (en absence de RNO, cet intermédiaire se réarrange en produit peroxydé stable). Pour mieux mettre en valeur le caractère spécifique de la réaction entre les radicaux hydroxyles et RNO dans un milieu alcalin, Wabner [6] a répété l'expérience, mais lors de la production par voie électrochimique des $\cdot\text{OH}$ sur une électrode en platine. Il a simplement reporté la concentration de RNO consommée en fonction de la charge passée, comme le montre la Fig.2.3, pour des concentrations initiales de RNO de $50 \mu\text{mol}^{-1}$ et d'histidine de 10mmol^{-1} .

Il a ainsi pu constater qu'en absence d'histidine, environ 20 % de RNO sont consommés, après une charge passée de seulement 0.3Ah^{-1} . En présence maintenant d'histidine, ce rendement de dégradation fait plus que doubler, pour la même charge passée. Ainsi, de cette expérience, deux conclusions importantes peuvent être tirées. D'une part, il paraît évident que la formation électrochimique des radicaux hydroxyles se fait simultanément avec celle de l'oxygène singulet et d'autre part, la méthode de spin-trapping des $\cdot\text{OH}$ par RNO est une réaction très spécifique en milieu basique.

Remarque: Une expérience similaire a été effectuée également par Wabner [6], mais lors de la formation des $\cdot\text{OH}$ à partir d'une solution d'ozone à 18 % ($\text{O}_2 + \text{O}_3$). Il s'est avéré qu'en présence ou en absence d'histidine, le rendement de consommation de RNO est resté constant (environ 10 %), montrant bien par là, qu'aucun oxygène singulet ne se forme par cette méthode.

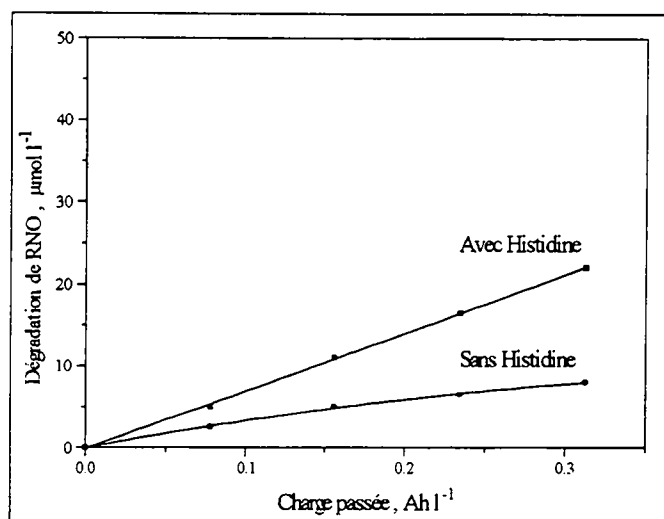
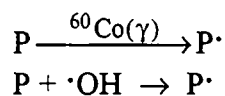


Fig.2.3 Dégradation de RNO (50 µM) lors de la formation électrochimique des radicaux hydroxyles sur Pt, en fonction de la charge passée. En présence et en absence d'histidine 10 mM, pH = 9.

Un des seuls inconvénients de la méthode de spin-trapping par la p-nitrosodiméthylaniline réside dans sa capacité à se régénérer, comme le montre le schéma réactionnel ci-dessous. En effet, nous avons vu lors de la radiolyse de l'eau, que si des produits organiques se trouvent dans le milieu, ils peuvent former des espèces intermédiaires radicalaires, qui elles-mêmes peuvent réagir avec RNO. De même, les $\cdot\text{OH}$ qui réagissent avec les produits organiques peuvent provoquer la formation d'autres produits radicalaires. Vidoczy [9] a alors pu démontrer que ces nouvelles espèces pouvaient provoquer la régénération de RNO:

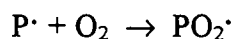
Formation des produits
organiques radicalaires $\text{P}\cdot$:



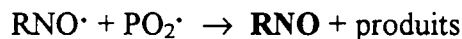
Réaction normale
entre RNO et $\cdot\text{OH}$:



Réaction de $\text{P}\cdot$ avec
l'oxygène:



Régénération de RNO:



Néanmoins, il a été constaté par les mêmes auteurs que ce phénomène est extrêmement lent en milieu aqueux et qu'il n'est observable que lorsque de hautes doses instantanées de rayons- γ sont délivrées au milieu. Lors de la production électrochimique des radicaux hydroxyles, ce phénomène ne peut apparaître distinctement tant que l'électrolyse s'effectue. Car la production des $\cdot\text{OH}$ est continue et la vitesse de réaction avec RNO est infiniment plus élevée que celle de la régénération de RNO.

2.1.3 DISPARITION DE RNO

2.1.3.1 Par voie électrochimique

Une des rares études qui aient pour l'instant été accomplies, concernant la mise en évidence des radicaux hydroxyles formés électrochimiquement par la méthode dite de spin-trapping avec RNO, est celle de Wabner [6]. Il a utilisé pour cela deux électrodes, celles de platine et de PbO_2 . Ces électrodes sont placées tour à tour dans une solution de RNO $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ à pH basique contenue dans la cuvette d'un spectrophotomètre. Ainsi, lors de l'électrolyse, la mesure d'absorbance de la solution en fonction de la charge passée peut se faire directement in situ.

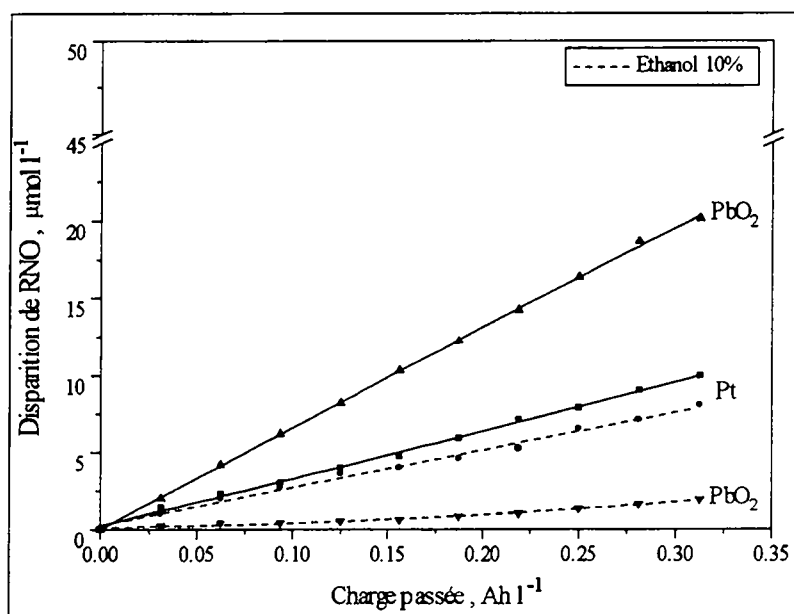


Fig.2.4 Disparition de RNO en fonction de la charge passée, sur PbO_2 et Pt (courbes continues). Ethanol 10% (courbes discontinues). $[\text{RNO}]_0 = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$, pH = 8, T = 25 °C et $i = 5 \text{ mAcm}^{-2}$.

Sur la Fig.2.4, nous représentons les résultats de cette étude, en reportant dans un premier temps la disparition de RNO (en termes de concentration) en fonction de la charge passée et pour les deux électrodes. Dans un deuxième temps, la même expérience a été effectuée, mais en rajoutant 10 % d'éthanol à la solution. D'après les auteurs, l'éthanol est un inhibiteur très efficace de la réaction entre RNO et les $\cdot\text{OH}$. C'est-à-dire que l'éthanol réagit facilement avec les radicaux hydroxyles, ce qui devrait normalement limiter la disparition de RNO.

Ainsi, après seulement 0.32 Ah l^{-1} , l'électrode PbO_2 provoque une disparition de RNO d'environ 40 % et celle de platine de 20 %. En présence d'éthanol, la réaction entre les $\cdot\text{OH}$ et RNO est presque complètement inhibée sur l'électrode PbO_2 , alors que pour le platine, il n'y a qu'une légère différence. Pour Wabner, il apparaissait qu'une oxydation directe de RNO sur l'électrode de PbO_2 n'était pas à exclure. C'est pourquoi il a fait des essais de voltamétrie cyclique sur cette électrode en présence et en absence de RNO, dans les mêmes conditions électrolytiques. Il ne s'est révélé aucune différence significative entre les deux voltamogrammes et il en conclut

qu'effectivement, les radicaux hydroxyles étaient bien la cause de disparition de RNO, d'autant que l'effet inhibitif de l'éthanol est éloquent.

Quant à l'électrode de platine, les voltamogrammes de la Fig.2.5 montrent clairement une diminution de la densité de courant pour le même potentiel, selon que l'expérience soit effectuée avec ou sans RNO. Ce comportement a été interprété par une désactivation de la surface de l'électrode, par l'éventuelle formation d'une couche passivante, ce qui suggère donc la possibilité d'une interaction directe de RNO avec la surface de l'électrode en platine. De plus, et comme la disparition de RNO n'est que peu affectée par l'éthanol 10 %, il paraît évident que RNO n'est pas consommée par les radicaux hydroxyles. Ceux-ci ne sont probablement formés qu'en traces sur Pt. Finalement, les auteurs supposent qu'il y ait néanmoins une réaction d'oxydation directe à l'anode, mais qui se traduit par la formation d'un film de polymères, ceux-ci étant eux-mêmes responsables de la disparition de RNO.

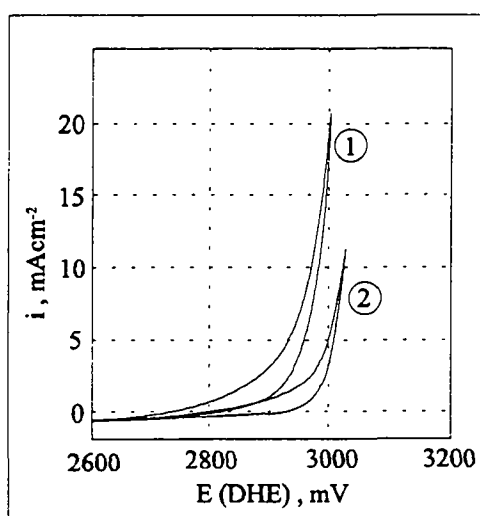


Fig.2.5 Voltamogrammes sur une électrode de platine en présence de tampon phosphate pur 0.1 M ① et de tampon phosphate + RNO 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ②.

2.1.3.2 Réactions compétitives

Nous avons vu précédemment que l'éthanol peut inhiber la réaction entre les radicaux hydroxyles et RNO. L'éthanol réagit en fait avec une partie des $\cdot\text{OH}$, l'autre réagissant avec RNO. Ainsi, le taux de disparition de RNO est comme freiné par cette réaction parallèle. On parle alors de **réactions compétitives** des radicaux par rapport à l'éthanol et à RNO.

La première étude visant à estimer l'influence d'un réactif sur le couple RNO- $\cdot\text{OH}$ fut celle conduite par Gordon et al. [28], qui a rajouté des nitrates (NO_3^- 10^{-2} M) à une solution de RNO irradiée au ^{60}Co . Cette espèce est connue pour neutraliser les électrons hydratés, ainsi, ils pensaient que l'électron non apparié du groupe hydroxyle serait alors inerte face à RNO. Après avoir reporté l'absorbance de la solution ($\lambda_{\text{max}} = 440$ nm) en fonction du temps d'irradiation, ils n'aperçurent aucune différence significative en présence ou en absence de NO_3^- . Ils en conclurent que NO_3^- interférait plutôt avec les électrons hydratés de l'oxygène dissous et qu'ainsi le taux de diminution de RNO n'était pas affecté.

Pour étudier les réactions compétitives, il fallait donc utiliser des substances capables de réagir efficacement avec les radicaux hydroxyles. Une des premières expérimentées, ont été les bromures par Kraljic and Trumbore [11]. La Fig.2.6 montre par exemple l'augmentation de l'absorbance de RNO en fonction de la quantité de Br⁻ ajoutée à une solution de RNO 50 μmol l⁻¹ à pH 9. La solution est irradiée au ⁶⁰Co.

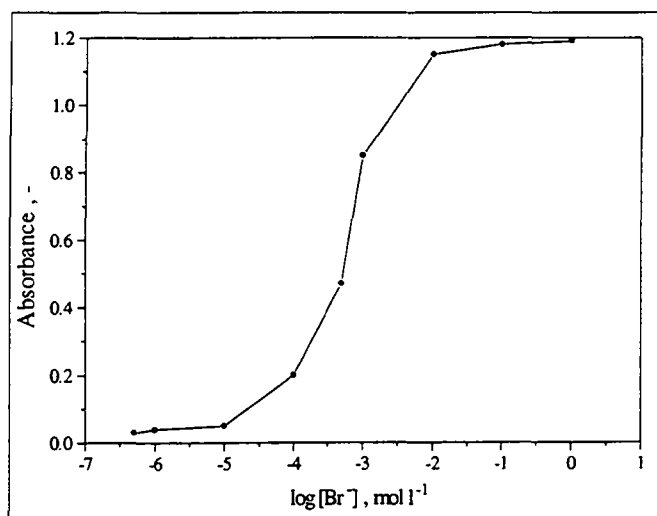
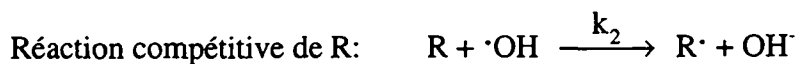


Fig.2.6 Absorbance d'une solution de RNO 50 μmol l⁻¹ en fonction de la concentration de Br⁻ pH = 9, T = 22 °C.

L'augmentation de l'absorbance de la solution de RNO vers des valeurs proches de celle de la solution initiale avant irradiation (Abs. ≈ 1.2), indique donc clairement une compétition presque totale des ions Br⁻ avec les radicaux hydroxyles. A partir de là et en se basant sur le taux de disparition de RNO, il a été possible d'établir un modèle cinétique applicable à toutes les substances (R) susceptibles d'entrer en compétition entre les ·OH et RNO. Nous avons donc deux réactions parallèles:



Le but de cette démarche a bien entendu été, selon Kraljic, d'estimer ce phénomène compétitif. Et pour cela, le meilleur moyen est de déterminer la constante de vitesse k_2 de la réaction compétitive. En partant des vitesses de disparition aussi bien de RNO que de R, nous avons:

$$\begin{aligned} \text{Vitesse de disparition de RNO:} & \quad v_1 = V(-\text{RNO}) = k_1[\text{RNO}] \cdot [\cdot\text{OH}] \\ \text{Vitesse de disparition de R:} & \quad v_2 = V(\cdot\text{OH}) - V(-\text{RNO}) = k_2[\text{R}] \cdot [\cdot\text{OH}] \end{aligned}$$

où $V(-\text{RNO})$ correspond à la vitesse de dégradation de RNO en présence du compétiteur (R) et $V(\cdot\text{OH})$ correspond à la vitesse de disparition de RNO en absence de compétiteur.

Il vient, en prenant le rapport des expressions de v_1 et v_2 et en linéarisant la relation:

$$\frac{1}{V(-\text{RNO})} = \frac{1}{V(\cdot\text{OH})} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[\text{R}]}{[\text{RNO}]} \right) \quad (2.1)$$

Ainsi, en reportant l'inverse de la vitesse de disparition de RNO [$1/V(-\text{RNO})$] en fonction du rapport des concentrations de R et de RNO, nous voyons apparaître une droite de pente [$1/V(\cdot\text{OH}) \cdot (k_2/k_1)$], où $1/V(\cdot\text{OH})$ est donné par l'ordonnée à l'origine de cette même droite. Ce modèle proposé par Kraljic, mais également démontré par Masuda [29] a ainsi permis à de nombreux auteurs d'estimer la constante de vitesse k_2 pour des réactions compétitives les plus diverses et notamment dans le domaine de la médecine, où k_2 a été calculée pour bon nombre d'enzymes, de protéines ou d'acides aminés.

Si nous reprenons maintenant le cas de Br^- , en reportant l'inverse du taux de disparition de RNO ($1/[\mu\text{mol}^{-1}$ de RNO par μmol^{-1} de Br^-) en fonction du rapport $[\text{Br}^-]/[\text{RNO}]$, alors nous obtenons la Fig.2.7:

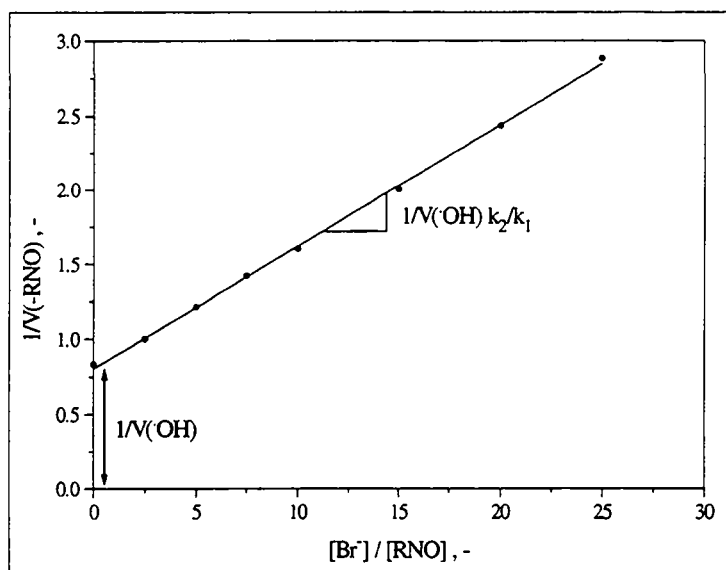


Fig.2.7 Représentation graphique de la relation (2.1), avec Br^- , comme espèce compétitive. $[\text{RNO}]_0 = 50 \mu\text{mol}^{-1}$.

Comme la constante de vitesse k_1 entre les radicaux hydroxyles et RNO est connue, il est facile à partir de cette figure de déduire k_2 . Ainsi, pour Br^- [11], avec $k_1 = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$:

$$k_2 = 1.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

De nombreuses études se sont ensuite succédé, essayant toutes de vérifier les constantes k_2 déjà établies pour différentes espèces, mais surtout par des méthodes de production des

radicaux hydroxyles différentes (radiolyse, photolyse, Fenton, etc.). Beaucoup de ces constantes sont d'ailleurs maintenant des valeurs reconnues, comme par exemple:

$$\text{Phénol [12]:} \quad k_2 = 8.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\text{Méthanol [12]:} \quad k_2 = 1.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\text{Ethanol [25]:} \quad k_2 = 1.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\text{Acide oxalique [29]:} \quad k_2 = 3.4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\text{Acide maléique [29]:} \quad k_2 = 4.7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Remarques: Au vu des ces valeurs, il apparaît évident que la nature de l'espèce compétitive influence la vitesse de réaction avec les radicaux hydroxyles. L'attaque des $\cdot\text{OH}$ a été démontrée comme étant une substitution électrophile [30]. Ainsi, la vitesse de réaction entre R et les $\cdot\text{OH}$ va dépendre de la disponibilité électronique du carbone où a lieu l'attaque. Par exemple, dans le cas du phénol, la disponibilité électronique est importante sur chacun des six carbones du cycle aromatique, ceci grâce à l'interaction possible entre les orbitales- π délocalisées du cycle et les paires d'électrons libres du groupe hydroxyde.

Cette disponibilité pour les alcools comme l'éthanol ou le méthanol n'est pas aussi élevée et la vitesse de réaction entre l'espèce R et les $\cdot\text{OH}$ est moins rapide. Quant aux acides, mise à part cette disponibilité encore plus faible (caractère électrodonneur très réduit), il faut compter en plus sur l'effet stérique de l'espèce R. Un carbone entouré d'un groupe $-\text{COOH}$ ne facilite pas l'attaque des radicaux hydroxyles, rendant k_2 encore plus faible.

Ainsi, nous aurons pu découvrir au travers de cette étude, une méthode simple, précise et très reproductible, qui permet de mettre en évidence avec peu de moyens la formation des radicaux hydroxyles. Un des grands avantages de la technique du spin-trapping par la p-nitrosodiméthyl-aniline est de pouvoir suivre les investigations directement in situ et permet de suppléer des techniques comme la résonance de spin électronique (RSE). Elle permet aussi d'estimer rapidement des constantes de vitesses entre les $\cdot\text{OH}$ et des espèces R, mais surtout, et dans un esprit tout à fait novateur, elle nous aura permis de suivre in situ la formation électrochimique des radicaux hydroxyles sur différents types d'électrodes, comme nous le verrons dans la partie des résultats (§ 5.1).

2.2 OXYDATION DU PHENOL

2.2.1 INTRODUCTION

Les composés phénoliques représentent un réel problème dans les eaux polluées. Elles proviennent de la plupart des procédés chimiques impliquant des produits organiques aromatiques. Notamment de l'industrie du papier et du coton, d'usines de plastiques ou de charbon, mais également des raffineries pétrochimiques. Ainsi, plus de 70 % du COT rejeté par les industries du charbon sont des composés phénoliques, alors que leur seule concentration à la sortie des raffineries peut atteindre 500 ppm. La très haute toxicité de ces produits oblige à un traitement efficace de ces eaux. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

La faune et la flore sont les principales cibles des effluents industriels contenant du phénol. Par exemple une concentration de phénol de l'ordre de 1 ppm dans l'environnement aquatique peut déjà provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons. Alors que pour une exposition de 96 heures, des concentrations comprises entre 10 et 100 ppm sont considérées comme létales pour la plupart des espèces marines [31]. Des législations ont donc été mises en place pour réguler la teneur en phénol des eaux résiduaires. Ainsi, aux Etats-Unis, la limite maximale acceptable de la concentration du phénol dans les effluents industriels est actuellement de 20 ppm, alors qu'en Suisse, cette concentration n'est toujours fixée qu'à 50 ppm. Quant à la concentration maximale de phénol dans l'eau potable, elle a été fixée par l'EPA à 20 ppb.

Actuellement, les stations d'épuration des eaux (STEP) ne peuvent supporter des concentrations supérieures à 1 ppm. Il est donc nécessaire que ces eaux subissent un prétraitement, avant d'être oxydées biochimiquement. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination du phénol, comme par exemple l'adsorption sur charbon actif [32] et l'extraction par solvants organiques [33]. Ces deux méthodes ont pour objectif la récupération d'une partie du phénol dissous, alors que l'oxydation du phénol par voie biologique [34], chimique [35] et électrochimique vise plutôt la destruction du phénol.

L'oxydation électrochimique (ou oxydation anodique) du phénol a d'abord été abordée pour la synthèse de l'hydroquinone et de la benzoquinone [36], puis pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels et même pour l'étude de piles à combustible. Actuellement, le traitement des eaux résiduaires représente une des priorités de l'étude de l'oxydation anodique du phénol. Ce sera d'ailleurs le fil conducteur tout au long de ce travail.

Néanmoins, nous allons montrer quelques aspects de **l'oxydation chimique** du phénol, les différentes techniques utilisées, ainsi que les limites du procédé. Nous montrerons ensuite quelques-unes des nombreuses études sur **l'oxydation électrochimique** du phénol. Nous avons sélectionné pour cela des électrodes que nous avons nous-mêmes étudiées, ou qui montrent au mieux les différentes possibilités de la méthode: Pt, Graphite (carbone vitreux), IrO₂, SnO₂, PbO₂ et CoMn₂O₄.

Ainsi donc, les différentes techniques de traitement des eaux sont généralement classées selon deux groupes:

- **Les techniques de séparation, d'isolation et de concentration** des polluants organiques. Ces méthodes ne modifient pas la nature des espèces et sont dites **non destructives**. Elles visent simplement à extraire les substances toxiques du milieu pollué, en les faisant passer d'une phase à une autre. Ces techniques sont généralement accompagnées de procédés de recyclage ou de récupération.

- **Les techniques d'oxydation biologique, chimique et électrochimique**. Elles **transforment** les substances toxiques en d'autres produits ou même, les **détruisent** complètement. La nature des espèces polluantes, avant et après le traitement, n'est donc plus la même. Le but de telles techniques est ici avant tout de diminuer la toxicité des eaux résiduaires.

Comme ce travail repose essentiellement sur **l'oxydation électrochimique du phénol**, nous verrons cette technique en détail, alors que nous ne ferons que mentionner les autres, à titre d'indication et en ne considérant aucun produit organique en particulier. Seule l'oxydation chimique du phénol par le réactif de Fenton sera plus approfondie, dans le but de comparer les performances des deux techniques.

2.2.2. LES METHODES NON DESTRUCTIVES

2.2.2.1 Isolation des produits toxiques [37]

2.2.2.1.1 Adsorption

Le charbon actif est l'agent le plus couramment utilisé et peut adsorber jusqu'à trois fois son poids, en produits organiques. Le charbon peut ensuite être brûlé ou régénéré par pyrolyse. Cette méthode est très efficace et ne pose que peu de problèmes. Par contre, la régénération est compliquée et chère. Les applications de cette technique se limitent aux concentrations de substances toxiques très diluées.

2.2.2.1.2 Extraction

Cette technique est basée sur la différence de solubilité des produits polluants entre une phase aqueuse et une phase insoluble dans l'eau (phase organique). Les solvants sont ensuite régénérés par distillation ou réextraction. Quant aux produits séparés sous forme concentrée (après réextraction, la concentration des produits peut être dix fois supérieure à celle initiale), ils peuvent être recyclés ou brûlés.

2.2.2.1.3 Stripping

Le stripping par gaz ou à la vapeur d'eau est sans doute la technique la plus performante et la moins coûteuse pour isoler les substances organiques volatiles, ou même les solvants

organiques, d'une eau polluée. Ensuite, les solvants et les produits toxiques sont séparés par décantation du condensat et sont finalement recyclés ou brûlés.

2.2.2.2 Séparation des produits toxiques [37]

2.2.2.2.1 Procédés membranaires

Ces procédés visent à concentrer les eaux polluées. Les concentrats (ou rétentats) sont ensuite recyclés ou minéralisés par oxydation ultérieure. Cette technique est très appropriée, mais présente tout de même certaines limitations, comme par exemple la pression osmotique ou l'engorgement de la membrane.

2.2.2.2.2 Distillation

L'évaporation est également une des méthodes couramment utilisées. Cependant, elle présente souvent un problème de contamination du distillat par des produits volatiles. Il est donc préférable de procéder par plusieurs étapes (distillation à plusieurs plateaux), afin de fractionner au mieux les produits toxiques.

2.2.3. METHODES DESTRUCTIVES

2.2.3.1 Le traitement biologique [37]

La purification des eaux polluées par voie biologique est sans doute la méthode la plus utilisée. C'est généralement la dernière étape d'une série de procédés de traitement. Elle n'assure en effet qu'une élimination partielle du COT et les micro-organismes ne supportent pas des concentrations de produits toxiques supérieures à 1-5 ppm. Le traitement biologique est en perpétuel développement. Une des priorités de recherche est actuellement la mise au point de nouvelles bactéries spécifiques (à un produit), dans le but d'améliorer sensiblement l'élimination du COT.

2.2.3.2 L'oxydation chimique [37]

2.2.3.2.1 Chlore

Le chlore, l'hypochlorite de sodium (Eau de Javel) et le dioxyde de chlore sont fréquemment utilisés comme oxydants. Le dernier représente quant à lui seul, plus du 50 % des applications du chlore. Ces oxydants agissent de préférence dans des milieux légèrement acides, où ils s'y trouvent sous forme d'acides hypochloreux ($E^{\circ} = 1.49 \text{ V}$). Dans des conditions plus acides, le chlore se dégage, alors qu'en milieu basique, les ions hypochlorites sont nettement moins oxydants ($E_0 = 0.90 \text{ V}$).

Le défaut majeur de cette technique vient des dérivés chlorés qui sont généralement toxiques et difficiles à éliminer. Par exemple, l'acide hypochloreux agit comme oxydant et agent de chloration pour les espèces organiques. Ainsi le phénol se voit chlorer plusieurs fois pour finalement faire apparaître des acides mono, di ou tri-chlorés. A titre indicatif, une mole de phénol consomme 9.8 moles de Cl_2 avant d'être considérée comme dégradée.

2.2.3.2.2 Ozone

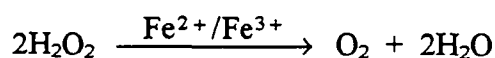
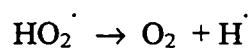
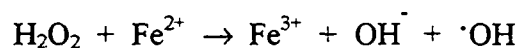
L'ozone est un des oxydants les plus forts ($E_0 = 2.07 \text{ V}$) et peut détruire pratiquement tous les produits organiques. Dans le cas de l'oxydation du phénol, le produit principal en fin de réaction est l'acide oxalique. La consommation spécifique d'ozone (gO_3 par gDCO éliminée) augmente fortement au cours de l'oxydation. C'est d'ailleurs un des facteurs limitants de cette technique, puisque l'efficacité de la méthode diminue suite à la propre décomposition de l'ozone ($2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$). L'ozone est produit dans l'air ou dans l'oxygène, mais ne peut réagir que sous forme dissoute. L'optimisation des installations et du procédé de fabrication de l'ozone est très cher et cette méthode d'oxydation n'est rentable économiquement que pour des eaux très réfractaires et fortement diluées.

2.2.3.2.3 H_2O_2

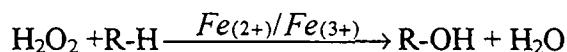
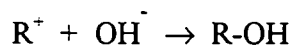
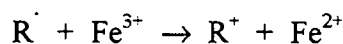
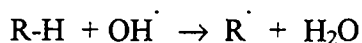
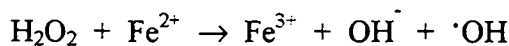
Le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène ($E_0 = 1.77 \text{ V}$) est supérieur à celui de l'acide hypochloreux ($E^\circ = 1.49 \text{ V}$). L'oxydation d'un produit organique a lieu en présence des ions ferreux qui agissent comme catalyseurs. Généralement, les produits de réactions sont non toxiques et biodégradables. La technique est très simple et nécessite peu d'appareillage coûteux. Le fer est précipité à la fin de la réaction et peut ainsi être réutilisé. Cependant, le prix élevé du peroxyde d'hydrogène ne permet des traitements que pour de faibles quantités d'eaux polluées.

En ce qui concerne les entités réactives résultant du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (réactif de Fenton) en milieu aqueux, elles sont essentiellement constituées par les radicaux hydroxyles. Cette voie oxydative produit donc des espèces en tout point similaires à celles formées électrochimiquement. En précisant le mode d'action du réactif de Fenton, nous pourrions ainsi comparer les résultats avec ceux obtenus par voie électrochimique lors de l'oxydation du phénol en milieu aqueux.

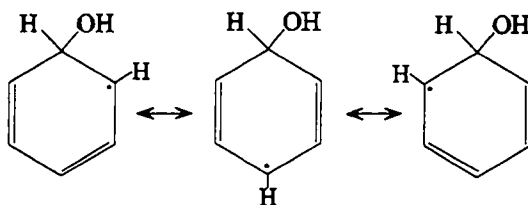
En absence d'autres réactifs en solution, le peroxyde d'hydrogène subit une décomposition autocatalytique selon le schéma proposé par Weiss [38]:



Par contre, en présence de substrats susceptibles de réagir avec les radicaux hydroxyles, comme le phénol, le schéma réactionnel prend la forme suivante, R symbolisant le phénol:



Par ailleurs, il a été démontré [39] que cette réaction d'hydroxylation du cycle aromatique passe par la forme intermédiaire du radical hydroxycyclohexadiényle, stabilisé par résonance:



Le radical hydroxyle, qui a un caractère électrophile, réagit rapidement avec les composés aromatiques qui possèdent des groupements donneurs d'électrons, pour former essentiellement des produits ortho et parahydroxylés. Il y a donc une certaine sélectivité du réactif lors de l'attaque du phénol. Deux des principaux produits d'oxydation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ en milieu acide (pH 3) et à température ambiante (25° C) sont représentés dans le Tableau 2.1 [35], en fonction des rapports $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{PhOH}]$.

| $\frac{\text{mole H}_2\text{O}_2}{\text{mole Fe}^{2+}}$ | $\frac{\text{mole H}_2\text{O}_2}{\text{mole PhOH}}$ | PhOH réagi, % | Hydroquinone | Catéchol |
|---|--|---------------|--------------|------------|
| | | | PhOH réagi | PhOH réagi |
| 100 | 1 | 55 | 0.13 | 0.31 |
| 10 | 1 | 58 | 0.27 | 0.56 |
| 500 | 5 | 98.5 | - | - |

Tableau 2.1 Produits de l'oxydation du phénol avec le réactif de Fenton en fonction des rapports de concentrations des réactifs, en milieu acide (pH 3).

Ce tableau inspire plusieurs constatations:

i) Le produit majoritaire est le catéchol, dont la concentration est sensiblement le double de celle de l'hydroquinone. Ce tableau ne mentionne pas la benzoquinone, qui présente une concentration environ quatre fois inférieure à celle du catéchol.

ii) La disparition du phénol augmente très nettement avec le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PhOH}$. Dans ces conditions, les produits sont également oxydés très rapidement.

iii) Le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ a peu d'influence sur la quantité de phénol dégradé. Nous remarquons cependant une meilleure sélectivité de la réaction (plus d'hydroquinone et de catéchol formés) avec l'augmentation de la concentration initiale de fer ferreux.

Quant aux produits aliphatiques, découlant de l'ouverture du cycle aromatique, comme par exemple les acides, ils sont difficilement détectables et n'ont fait l'objet que de peu d'études. Néanmoins nous montrons sur la Fig.2.8, un travail effectué dans nos laboratoires par Etwaree [40] et qui illustre de manière tout à fait générale, la distribution des produits intermédiaires formés lors de l'oxydation du phénol par le réactif de Fenton, à pH acide:

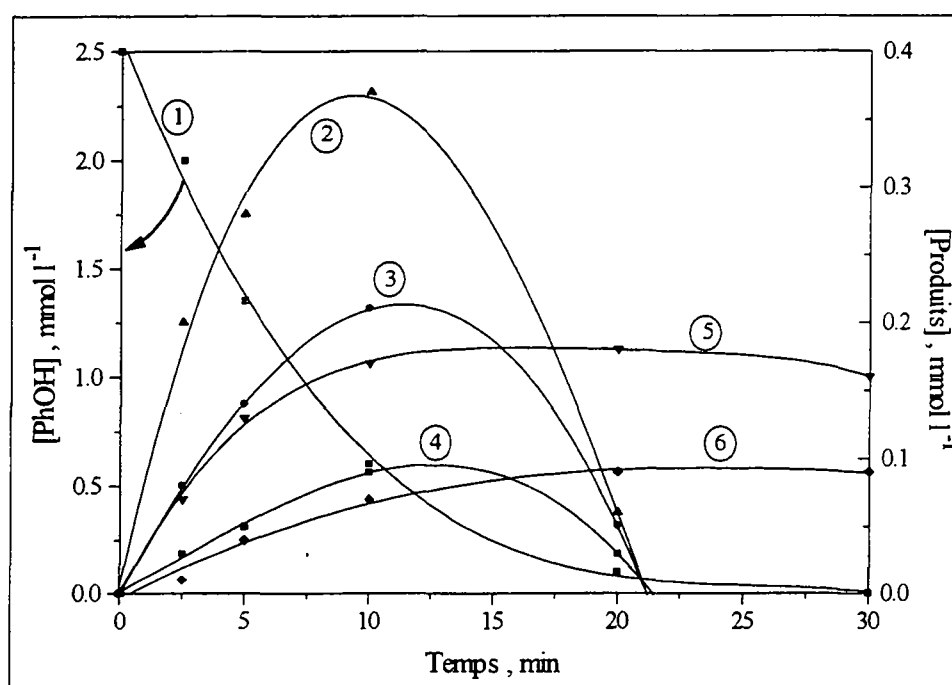
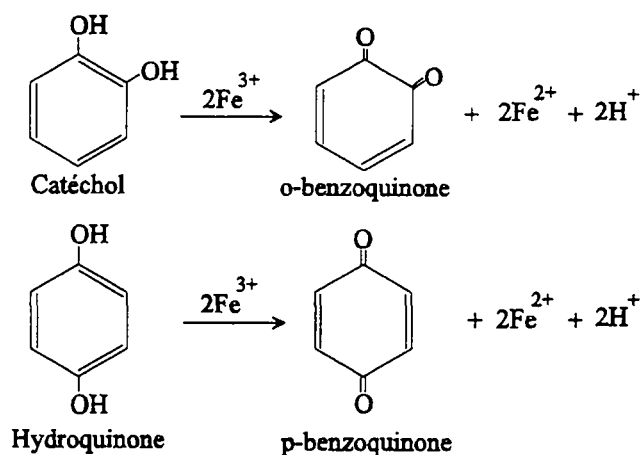


Fig.2.8 Evolution des concentrations, ① Phénol, ② Catéchol, ③ Hydroquinone, ④ Benzoquinone, ⑤ Acide maléique et ⑥ Acide oxalique, en fonction du temps de réaction. $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3 \text{ mM}$, $[\text{PhOH}]_0 = 2.5 \text{ mM}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$. $\text{pH} = 3.8$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

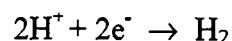
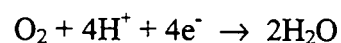
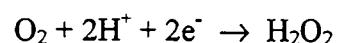
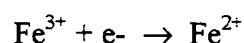
La Fig.2.8 montre la prédominance du catéchol, par rapport aux autres produits hydroxylés formés. Etwaree en conclut que la première étape lors de l'oxydation du phénol par le réactif de Fenton est une réaction nettement dirigée en position ortho, par rapport à l'hydroxylation du phénol en position para.

Dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, la réaction radicalaire ne peut se continuer (réaction en chaîne) que si une ou plusieurs étapes du processus permettent au fer ferrique de retrouver son état initial Fe^{2+} . C'est le cas du catéchol et de l'hydroquinone qui sont d'excellents réducteurs du Fe^{3+} . Les produits d'oxydation sont alors l'o-benzoquinone et la p-benzoquinone:



Ainsi, la régénération du catalyseur peut se faire par deux voies principales qui sont: la réduction de Fe^{3+} par l'eau oxygénée ou par un intermédiaire réactionnel. Lors de cette dernière voie, la benzoquinone formée par oxydation du catéchol et de l'hydroquinone, s'oxyde ensuite à son tour. Cette réaction est très rapide et explique les faibles concentrations de benzoquinone en solution. Les produits identifiés (uniquement de façon qualitative) sont des acides aliphatiques, comme par exemple l'acide formique, l'acide oxalique ou encore l'acide maléique. De fait, la vitesse initiale de la réaction d'oxydation du phénol dépend de la génération des radicaux hydroxyles et donc de la concentration des ions Fe^{2+} .

Une troisième possibilité de régénérer Fe^{2+} , et de former le peroxyde d'hydrogène par réduction simultanée de O_2 en solution, permet également de contrôler la production des $\cdot\text{OH}$ [41]. Cependant, en plus de la simple réduction de Fe^{3+} à la cathode, en solution acide saturée en oxygène, il faut considérer les réactions suivantes:



La production de H_2O_2 est faible, vu la faible solubilité de O_2 en milieu acide. C'est pourquoi, il convient d'injecter directement H_2O_2 dans la solution pour assurer la continuité de la réaction. En conclusion de cette technique, l'action du réactif de Fenton sur le phénol peut conduire à la disparition quantitative des réactifs, tandis que la diminution du COT reste inférieure à 20 % [42]. Il s'agit donc d'une méthode de traitement qui permet de transformer le phénol en produits biodégradables. Quant à une élimination plus performante du carbone organique, il est nécessaire de procéder à un second mode de purification, comme les stations d'épuration.

Remarque: Cette réaction d'oxydation du phénol par le réactif de Fenton peut s'effectuer également à haute température (140 °C) et sous pression (5 bars) [43]. Dans ce cas, seules de faibles quantités d'intermédiaires aromatiques sont formés. Les principaux produits d'oxydation

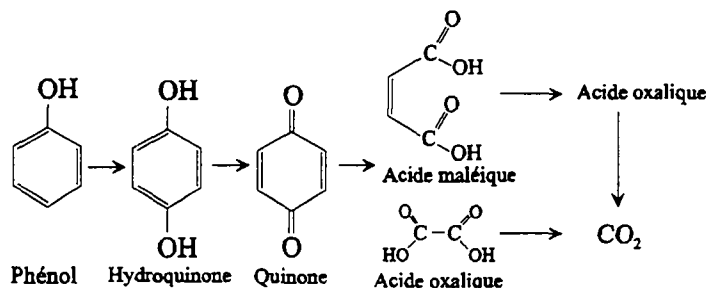
sont en fait les acides aliphatiques qui sont eux-mêmes immédiatement oxydés en CO_2 . La constante de vitesse d'hydroxylation du phénol est très rapide ($k_{\text{hydr.}} = 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), alors que les réactions d'ouverture du cycle aromatique (\rightarrow acides aliphatiques) et de combustion ($\rightarrow \text{CO}_2$) ont une énergie d'activation relativement élevée. Ainsi, ces deux réactions sont considérablement accélérées avec l'augmentation de la température. Dans ces conditions, l'abattement de COT atteint 90 % [44].

2.2.3.3 L'oxydation électrochimique indirecte

Des études récentes [45] [46] ont montré que des substances organiques pouvaient être détruites par certains métaux de transition se trouvant dans leur état d'oxydation le plus élevé. Dans le cas du traitement d'eaux polluées, les espèces toxiques sont dispersées et dissoutes dans une phase aqueuse, où l'agent oxydant est continuellement produit par oxydation anodique (à partir généralement d'un sel de degré d'oxydation inférieur). Cet oxydant réagit finalement avec le polluant organique, qui s'oxyde en CO_2 . Dans le même temps, l'agent oxydant retrouve son état d'oxydation initial. C'est l'**électrooxydation indirecte**.

Un des couples rédox les plus couramment utilisés est le couple Co(III)/Co(II) , notamment grâce à son potentiel rédox très élevé ($E_0 = 1.808 \text{ V}$), mais aussi parce qu'il a la propriété d'être produit avec un rendement de courant élevé (env. 80 %) dans de simples cellules électrochimiques sans diaphragme. En effet, la réduction cathodique du Co(III) est supprimée par le caractère irréversible du couple rédox.

Récemment, l'oxydation électrochimique indirecte du phénol a été étudiée par Leffrang et al. [47] en milieu acide (pH 3) et à $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Les auteurs ont utilisé une anode et une cathode toutes deux en platine, et l'espèce réduite (ou précurseur) du couple rédox sous forme de CoSO_4 . Leur travail porte essentiellement sur l'identification des produits intermédiaires formés, ainsi que des produits finaux (CO_2 et CO), en se basant sur un modèle proposé par Comninellis et Pulgarin [48] pour la décomposition du phénol par électrooxydation directe:



Par électrooxydation indirecte, sous une densité de courant de 100 mA cm^{-2} , ils n'ont détecté en quantités significatives, que la quinone, l'acide maléique et du CO_2 . Quant au phénol, il disparaît totalement après seulement 13 Ah l^{-1} . L'hydroquinone et l'acide oxalique n'ont pu être analysés que de façon qualitative, car leur vitesse de décomposition est très rapide et donc leur concentration en solution très faible. Par contre, lors de cette expérience, l'acide fumérique (la forme "trans" de l'acide maléique) a pu être observé, comme le montre la Fig.2.9:

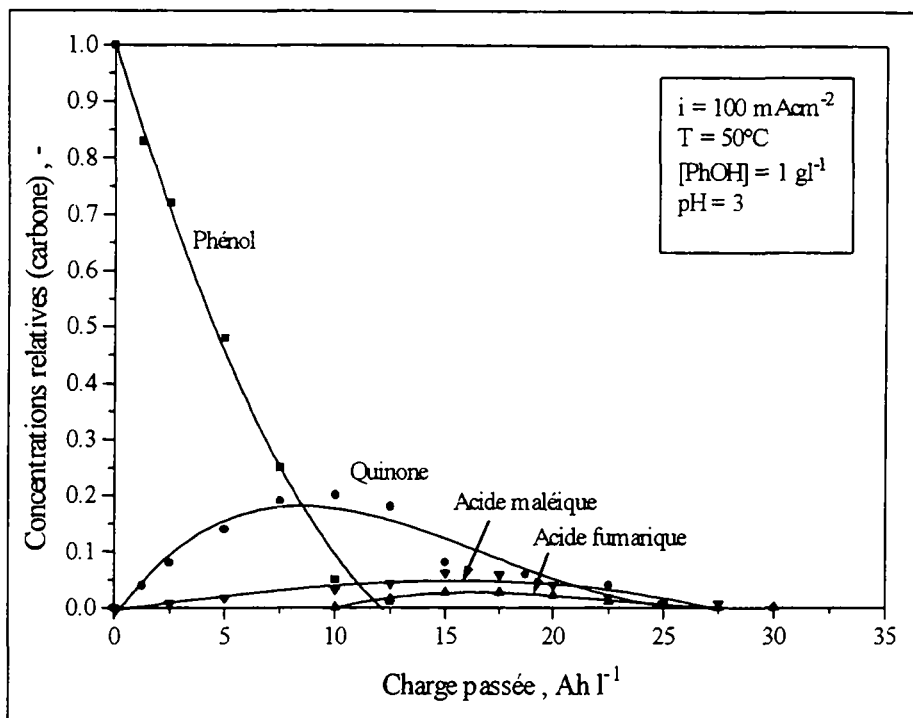


Fig.2.9 Concentrations relatives (exprimées en carbone) du phénol et des produits d'oxydation en fonction de la charge passée. $i = 100 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{PhOH}]_0 = 1 \text{ gl}^{-1}$ et $\text{pH} = 3$.

Les auteurs ont observé durant l'expérience une sorte de précipité brun et insoluble, qui a néanmoins disparu à la fin de l'oxydation. Quant au COT, il a été mesuré à environ 13 ppm à la fin de l'expérience, ce qui correspond à une conversion du phénol en CO_2 et en CO de 98 % ($\text{CO}_2:\text{CO} = 35:1$). Un autre but de ces expériences a été de déterminer les conditions optimales sous lesquelles la vitesse de réaction entre Co(III) et le phénol est la plus rapide. Par exemple, la stabilité de Co(III) diminue lorsque la température augmente, mais son pouvoir oxydant augmente. Finalement, la température idéale, c'est-à-dire celle où la vitesse de disparition initiale du phénol est la plus rapide, se situe entre 50 et 60°C . La densité de courant fait aussi partie des paramètres qui peuvent influencer la vitesse d'une réaction ou le rendement de courant d'une réaction. Pour une densité de courant de 45 mAcm^{-2} , le rendement de courant de la réaction d'électrooxydation indirecte du phénol est maximum et atteint 75%.

Un problème de la méthode avec le cobalt survient à la fin du procédé, lorsque tout ou partie des espèces organiques a été éliminée. C'est la présence en solution des ions Co^{2+} , suite à leur régénération à la cathode. Il est en effet exclu de les refouler dans les eaux résiduaires et leur récupération par précipitation pose des problèmes. Il existe cependant un couple idéal, dans le domaine de l'électrooxydation indirecte, c'est-à-dire un couple qui a un potentiel rédox très élevé et qui permet une récupération aisée, en fin de procédé. C'est le couple $\text{Ag(II)}/\text{Ag(I)}$, qui s'obtient facilement par oxydation du médiateur AgNO_3 dans HNO_3 ($E^\circ = 1.98 \text{ V}$). L'acide nitrique ($E^\circ = 0.79 \text{ V}$) empêche simplement la réduction de Ag^+ en Ag , en se réduisant en acide nitreux.

Une étude comparative [83] entre les deux couples susnommés par rapport à l'élimination d'espèces polychlorophénolées (dans des mêmes conditions d'oxydation et sur une même durée de temps) montre une efficacité du couple Ag(II)/Ag(I) environ une fois et demie supérieure. De plus, l'élimination par précipitation des ions Ag^+ restant en solution est quasiment de 100 %.

Une étude sur l'influence de NaCl lors l'oxydation du phénol sur une électrode de Ti/IrO₂ [49], a montré que le rendement de courant moyen de la réaction pouvait être augmenté d'un facteur 10, par la présence des ions ClO⁻ électrogénérés pendant l'oxydation.

Finalement, l'oxydation électrochimique indirecte est une méthode plutôt destructive que de synthèse, puisque dans le cas du phénol, les produits formés en faibles quantités, sont rapidement oxydés. L'élimination du COT par cette technique est excellente et approche 100%. De plus, les conditions d'électrolyse sont dites "douces" et ne posent pas de problème d'application particulier.

2.2.4 L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DIRECTE

2.2.4.1 Introduction

Cette partie va être traitée séparément des précédentes et de façon plus approfondie, puisque ce travail repose entièrement sur ce procédé électrochimique. Nous allons présenter ici les études les plus récentes ayant trait à l'oxydation électrochimique du phénol, en quatre parties principales:

- **Les essais d'oxydation:** ou l'influence des conditions d'oxydation sur la vitesse d'élimination du phénol et sur l'apparition des produits.
- **Les mesures électrochimique:** ou les mesures de voltamétrie cyclique et linéaire, ou encore les courbes courant-tension.
- **Les mécanismes d'oxydation:** ou la nature des produits d'oxydation du phénol, et un mécanisme général de l'oxydation électrochimique.
- **La formation du film:** ou l'oxydation du phénol en polymères à la surface de l'anode.

Chacune des électrodes sera donc traitée dans chacune de ces quatre parties, à quelques exceptions près. Rappelons par conséquent les électrodes étudiées: Graphite, Carbone vitreux, Platine, Ti/IrO₂, Ti/SnO₂, Ti/CoMn₂O₄ et PbO₂ (sur divers supports).

2.2.4.2 Essais d'oxydation

2.2.4.2.1 L'électrode en graphite

Un des problèmes majeurs des électrodes en graphite, lors de procédés électrochimiques, c'est la corrosion de leur surface. Afin de minimiser cet effet inopportun et en même temps d'augmenter la surface spécifique de l'électrode, Gattrell et Kirk [50] se sont proposés d'étudier l'oxydation du phénol sur une électrode en carbone vitreux réticulé. Cette électrode, comme beaucoup d'autres, a la particularité d'engendrer la polymérisation du phénol et de voir ainsi son efficacité diminuer, suite au "blocage" de sa surface. Cependant, d'après Nilsson [51], cette formation de polymères est moins importante que sur les électrodes en platine ou en nickel. Ceci serait dû en partie à la différence de mécanismes d'adsorption des substances réactives. Une autre caractéristique de l'électrode en carbone est sa haute surtension pour le dégagement d'oxygène, comme l'électrode PbO_2 .

Cette étude [50] porte sur l'influence qu'ont le potentiel appliqué, la température et la concentration initiale de phénol sur l'efficacité de l'électrode. Afin de limiter la passivation de l'électrode, due à la corrosion et à la formation de polymères, des conditions optimales d'oxydation du phénol seront proposées. Les expériences ont été effectuées en milieu acide (0.1 M H_2SO_4) pour un volume électrolytique de 300 ml et, sauf lors de l'étude de la variation du potentiel d'anode, la tension appliquée a été fixée à 1.7 V par rapport à l'électrode au calomel (SCE).

2.2.4.2.1.1 Oxydation du phénol

Les produits de réaction analysés par HPLC sont l'hydroquinone, la benzoquinone, le catéchol, ainsi que les acides oxaliques et maléiques. Par contre, malgré la supposée formation de polymères à la surface de l'électrode, aucun biphénol n'a été détecté. En effet, ceux-ci restent adsorbés et leur concentration en solution est infime.

La Fig.2.10 représente l'évolution du phénol (en termes de carbone) et de ses produits d'oxydation en fonction du temps de l'expérience. Le COT, qui est simplement la somme de la concentration du phénol et de celle des produits d'oxydation détectables (les polymères ne sont pas détectés, car insolubles) est également représenté.

Remarque: Il est généralement plus commode de représenter l'évolution des concentrations d'un produit oxydé, ainsi que celles des produits d'oxydation, en fonction de la charge passée (en Ah l^{-1}). Ces unités ont en effet l'avantage de représenter une sorte de base de comparaison entre des études pourtant différentes. Dans ce cas-ci, l'auteur ne spécifie ni la surface de l'électrode, ni la densité de courant appliquée et il devient alors impossible de traduire les unités de temps en termes de charge passée. Plusieurs exemples comme celui-ci vont malgré tout être présentés. Les graphes de ce genre tiendront donc plus d'une vision générale des phénomènes, que d'une présentation rigoureuse.

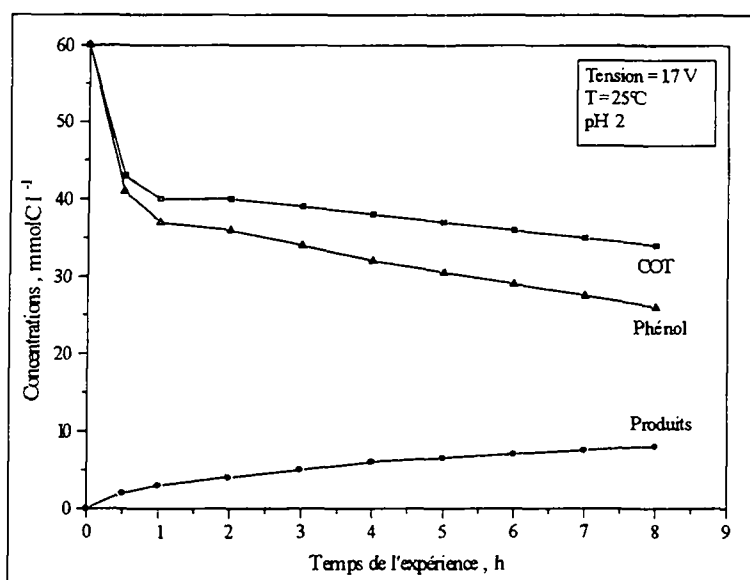


Fig.2.10 Evolution des concentrations du phénol, de ses produits d'oxydation et du COT (exprimés en mCl^{-1}) en fonction du temps d'électrolyse. Pot. d'anode = 1.7V, T = 25°C et pH 2.

Dans ces conditions, ni le phénol, ni le COT ne sont éliminés rapidement. Seulement environ le $\frac{1}{3}$ du COT disparaît jusqu'à la fin de l'expérience. Il semble de plus que les courbes ont deux comportements bien distincts: durant la première heure d'électrolyse, la vitesse de disparition du phénol est élevée, puis ralentie et se stabilise. Cette accélération, au début de la réaction, serait due selon Gattrell [50], à la formation des polymères indétectables.

2.2.4.2.1.2 Influence du potentiel d'anode

i) Sur la corrosion

La corrosion de l'électrode résulte en une perte de particules de la surface, affaiblissant ainsi la structure de l'électrode. L'uniformité de la distribution du potentiel d'anode diminue et la résistance de l'électrode augmente. Voici par exemple quelques valeurs de la résistance de l'électrode lors de quatre expériences. Pour chaque expérience, un potentiel différent (1.7, 1.8, 1.9 et 2.1 Volts, vs. SCE) est appliqué et la résistance est mesurée après 1, 4 et 8 heures. Les résistances ont été normalisées par rapport à la résistance initiale de l'électrode, R/R° :

| Pot. d'anode (V) | Temps de l'expérience (h) | | |
|------------------|---------------------------|-----|-----|
| | 1 | 4 | 8 |
| | R/R° | | |
| 1) 1.7 | $R^{\circ} = 1.0$ | 1.2 | 1.4 |
| 2) 1.8 | 1.1 | 1.3 | 2.4 |
| 3) 1.9 | 1.1 | 1.3 | 3.8 |
| 4) 2.1 | 1.1 | 2.2 | >15 |

Il a pu être constaté, de ce tableau, que d'une part, la résistance relative de l'électrode augmente avec le potentiel appliqué pour un même temps donné. Et que d'autre part, la résistance augmente au cours d'une même expérience. Pour des potentiels supérieurs à 1.7 V, la résistance fait plus que doubler après 8 heures d'expériences. A 2.1 V, par exemple, à la fin de l'expérience, la résistance de l'électrode est environ 15 fois supérieure à la résistance initiale. L'électrode se corrode complètement et devient inutilisable. Ainsi, le potentiel d'anode de 1.7 V est celui assurant une bonne stabilité de l'électrode, car la résistance ne varie que très peu au cours de l'expérience.

ii) Sur l'oxydation du phénol

L'influence du potentiel d'anode sur l'élimination du phénol est montré à la Fig.2.11. La concentration initiale du phénol est de 10 mM. Gattrell [50] a pu constater qu'il n'y a pas de différences significatives entre les courbes, suggérant que l'étape limitante de la réaction n'est pas de nature électrochimique. Par contre, il a été observé une très nette augmentation du courant avec le potentiel d'anode. Cette tendance est certes due en partie à l'augmentation du dégagement d'oxygène, mais reflète également un mécanisme d'oxydation du phénol complexe.

Les auteurs proposent alors un modèle basé sur des bilans de masse et de charge pour estimer entre autres la formation des polymères lors de l'oxydation du phénol. Nous reviendrons sur cette partie, lors de l'étude de formation du film à la surface des électrodes (§ 2.2.4.5).

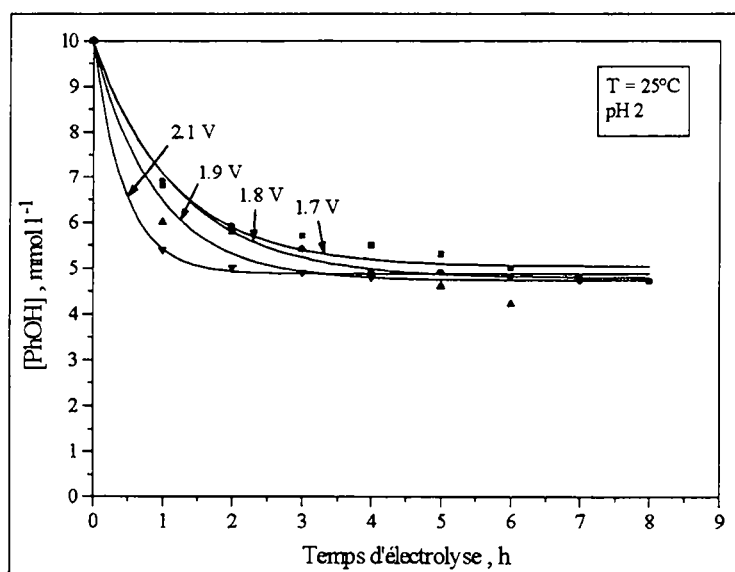


Fig.2.11 Evolution de la concentration de phénol en fonction du potentiel d'anode (vs. SCE) et du temps d'électrolyse. T = 25°C, pH 2.

2.2.4.2.1.3 Influence de la concentration initiale de phénol

La Fig.2.12 montre l'évolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'électrolyse. Pour les trois concentrations, la vitesse de disparition du phénol ralentit brusquement après la première heure d'expérience. C'est pour la plus haute concentration initiale que la plus grande fraction de phénol est éliminée, mais c'est aussi sous cette

concentration que la passivation de l'électrode apparaît le plus rapidement. Ainsi, selon Gattrell et Kirk [50], plus la concentration initiale de phénol augmente, plus la formation de produits intermédiaires est importante. Parmi ces produits, sont comptés les polymères.

L'effet de passivation de l'électrode n'est certes pas très intéressant du point de vue de la destruction du phénol. Par contre, il semble qu'il retarde la corrosion de l'électrode, car il a été observé que la résistance de l'électrode se soit stabilisée au cours de l'expérience.

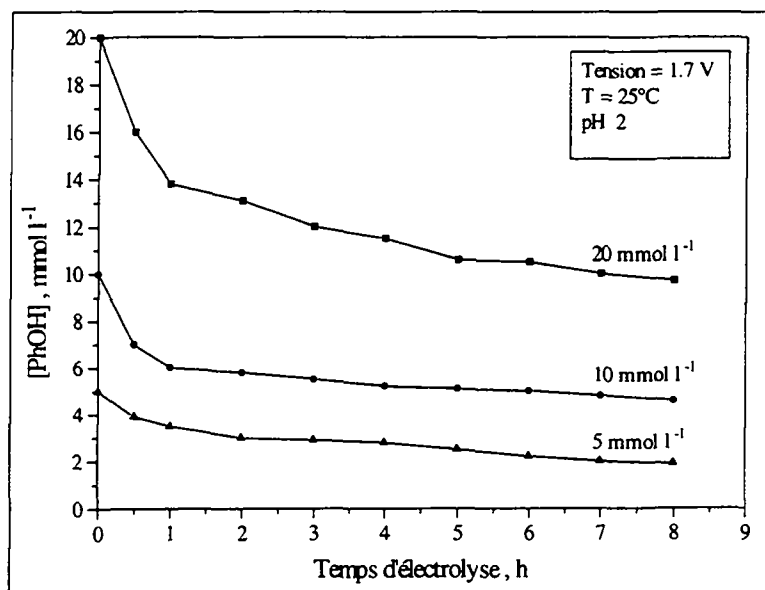


Fig.2.12 Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'électrolyse, pour trois concentrations initiales. Potentiel d'anode = 1.7 V (vs. SCE), T = 25°C et pH 2.

2.2.4.2.1.4 Influence de la température

L'augmentation de la température augmente l'efficacité de l'électrode, ou du moins il semble que la passivation soit nettement réduite. Comme le montre la Fig.2.13, tout le phénol est éliminé après seulement trois heures d'expérience pour une température de 75° C. A cette même température, durant la première heure, la vitesse d'oxydation du phénol ne diminue pas, contrairement aux autres températures. Les courbes des produits d'oxydation, comme la benzoquinone, démontrent que plus l'oxydation est complète et rapide, plus leur concentration au début est importante. Cependant, l'augmentation de la température diminue la stabilité de la benzoquinone et celle-ci tend à disparaître vers la fin de l'expérience à 75 °C.

De la Fig.2.13, Gattrell et Kirk [50] ont remarqué qu'il n'y avait pas de transition régulière entre 25 et 75 °C. Ils parlent même d'un éventuel changement de mécanisme réactionnel entre 25 et 50 °C. En effet, aux températures élevées, la quantité de produits détectés ne semble pas correspondre à la quantité de phénol oxydé. Ainsi, le phénol serait oxydé soit sous forme de polymères, soit en CO₂. Le fait donc que l'élévation de la température réduise la passivation de l'électrode, laisse à penser que la température augmente la vitesse d'oxydation (ou de désorption) de la couche passivante de polymères. Plusieurs études sont actuellement en cours pour mieux comprendre l'effet de la température sur le mécanisme de réaction, ainsi que sur la distribution des produits d'oxydation du phénol.

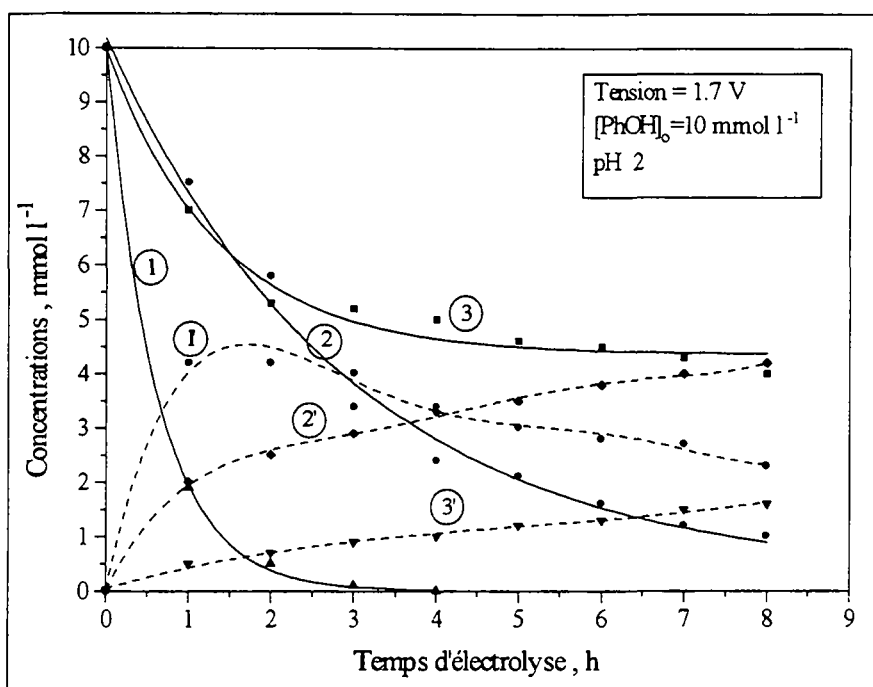


Fig.2.13 Evolution des concentrations du phénol et de la benzoquinone en fonction du temps d'électrolyse pour 3 températures. Phénol: ① 75°C, ② 50°C, ③ 25°C. Benzoquinone: ①' 75°C, ②' 50°C, ③' 25°C. Pot. d'anode = 1.7 V (vs. SCE), [PhOH]₀ = 10 mmol l⁻¹ et pH 2.

2.2.4.2.1.5 Conclusion

Ainsi, les travaux de Gattrell et al. [50] auront permis de voir quelques-uns des aspects de l'électrode en carbone vitreux et notamment de son comportement lors de conditions d'oxydation différentes. Deux points essentiels apparaissent dans cette étude. D'une part, les auteurs ont voulu montrer la perte d'efficacité de l'électrode suite à la corrosion de sa surface et d'autre part, ils ont mis en évidence la passivation de cette même électrode lors de l'oxydation du phénol. Selon eux, un film de polymères apparaît pour des concentrations de phénol élevées (> 10 mM) et pour des températures également élevées (> 50 °C). Cependant, il sera difficile quantitativement de comparer les résultats de cette étude avec d'autres, puisque les auteurs ne les ont visiblement pas représentés en unités spécifiques, en Ah l⁻¹ (le calcul de la charge passée n'est pas possible, car les auteurs ne spécifient ni le courant appliqué, ni le volume de l'électrolyte). Nous retiendrons donc ici les deux phénomènes qualitatifs cités, à savoir la **corrosion** de l'électrode et la **passivation** de celle-ci.

2.2.4.2.2 L'électrode de platine

2.2.4.2.2.1 Introduction

L'électrode de platine est une des plus couramment utilisées pour les méthodes préparatives ou de synthèse. Dans cette partie, nous montrerons les différents aspects de l'oxydation anodique

du phénol sur une électrode de platine. Nous verrons également l'influence des conditions d'électrolyse sur le comportement de l'électrode.

Avant d'aller plus loin, il faut noter qu'il existe plusieurs grandeurs qui permettent de suivre l'évolution qualitative et/ou quantitative d'une réaction. Il y a par exemple les concentrations du produit initial et des produits de formation qui varient au cours de l'expérience; il y a également le potentiel d'anode qui peut renseigner sur le comportement de l'électrode, ou encore le COT, qui indique l'état d'avancement de la destruction d'un produit.

Souvent dans cette partie, nous nous référerons au rendement de courant instantané (ICE) de la réaction, ainsi qu'au rendement de courant moyen (EOI, de l'anglais Electrochemical Oxidation Index). Deux méthodes ont été proposées par Comninellis [44] pour leur détermination. Ce sont la méthode de la DCO et celle du dégagement d'oxygène (cf p. 178).

2.2.4.2.2 Disparition du phénol et formation des produits

Selon Comninellis [48], le pH de l'électrolyte influence fortement la nature des produits intermédiaires formés. Ainsi en milieu basique, l'hydroquinone et la benzoquinone ne sont pas détectées (par HPLC), ces deux produits sont en effet instables dans ce milieu. De plus, dans ces conditions, la formation d'un film sur l'anode est nettement favorisée. Par contre, en milieu acide, l'hydroquinone et la benzoquinone sont les produits d'oxydation principaux et la formation du film est complètement inhibée. La Fig.2.14 représente l'évolution des concentrations du phénol et des produits d'oxydation en fonction de la charge spécifique passée, à pH 3.

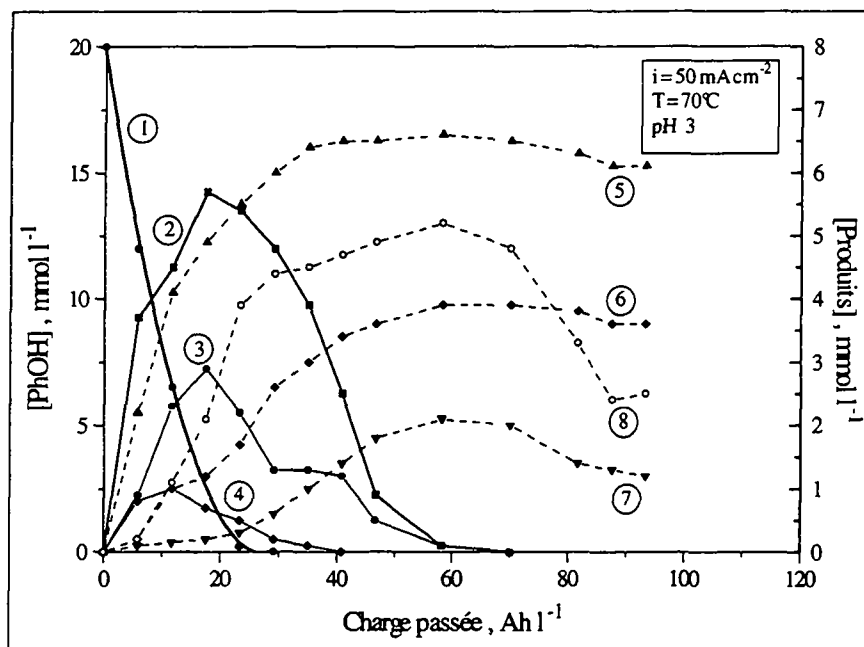


Fig.2.14 Evolution des concentrations du phénol et des produits d'oxydation en fonction de la charge passée. ① Phénol, ② Benzoquinone, ③ Hydroquinone, ④ Catéchol, ⑤ Ac. maléique, ⑥ Ac. oxalique, ⑦ Ac. fumarique, ⑧ Autres. $[\text{PhOH}]_0 = 21 \text{ mmol l}^{-1}$, $i = 50 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 70 \text{ °C}$ et pH 3. Anode: Platine.

Le phénol disparaît rapidement et complètement après seulement 25 Ah^l⁻¹. Les produits intermédiaires aromatiques (benzoquinone, hydroquinone et catéchol) sont les premiers à apparaître. Au début, leur vitesse de formation est très rapide, puis après avoir atteint un maximum, ils s'oxydent à leur tour en d'autres produits, comme par exemple les acides aliphatiques. Ces acides sont très stables en solution, cependant, il semble que eux aussi subissent une oxydation en fin d'électrolyse. C'est pourquoi Comninellis [48] s'est proposé de suivre l'évolution du COT durant l'expérience. Il a été vérifié dans ces conditions, que l'électrode de platine assure après environ 100 Ah^l⁻¹, une élimination du COT de 60 %.

Durant la même expérience, le rendement de courant instantané, ainsi que le dégagement de CO₂ ont été mesurés. Ils sont représentés sur la Fig.2.15, en fonction de la charge passée.

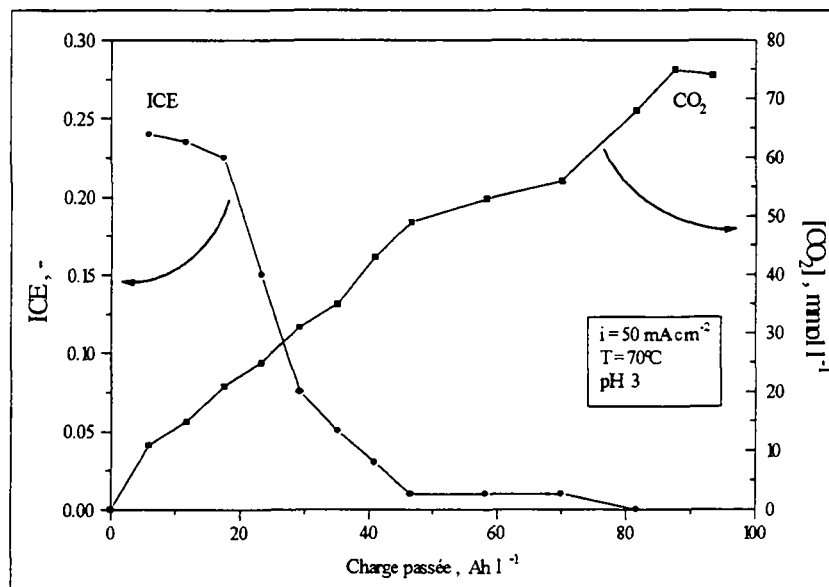


Fig.2.15 Evolution de l'ICE et du CO₂ (transformé en termes de concentration dans l'électrolyte) en fonction de la charge passée. [PhOH]₀ = 21 mmol⁻¹, i = 50 mAcm⁻², T = 70 °C et pH 3.

L'ICE calculé par les deux méthodes (DCO et dégagement d'oxygène) donne exactement les mêmes résultats, démontrant ainsi l'absence en milieu acide, de la formation d'un film de substances insolubles. En comparant maintenant les Fig. 2.14 et 2.15, il est possible de distinguer trois régions bien distinctes:

- **Pour une charge passée $Q \leq 18 \text{ Ah l}^{-1}$** : Dans cette zone, le rendement de courant est élevé. La principale réaction qui s'y déroule est l'oxydation du phénol, avec essentiellement la formation de produits aromatiques intermédiaires.
- **Pour une charge passée $18 \leq Q \leq 60 \text{ Ah l}^{-1}$** : L'ICE diminue rapidement et l'oxydation des produits intermédiaires est maintenant la réaction principale.
- **Pour une charge passée $Q > 60 \text{ Ah l}^{-1}$** : L'ICE tend vers zéro, dans cette partie. La composition de l'électrolyte reste constante et il n'y a plus guère qu'une réaction, le dégagement d'oxygène.

Le dégagement de CO_2 pendant l'expérience donne lui aussi des informations intéressantes. La Fig.2.15 montre clairement qu'il s'en dégage dès le début de l'électrolyse. Le CO_2 ne provient donc pas qu'exclusivement de l'oxydation des acides aliphatiques (de toute façon, pour $Q > 60 \text{ Ah l}^{-1}$, ils ne s'oxydent que lentement en CO_2). Ainsi, le phénol et les produits intermédiaires aromatiques peuvent s'oxyder directement en CO_2 .

2.2.4.2.2.3 Influence des conditions d'oxydation sur le rendement de courant moyen (EOI)

Comminellis [48] a suivi l'EOI au cours de l'oxydation anodique du phénol pour différentes conditions d'électrolyse. La méthode du dégagement d'oxygène a été choisie, évitant ainsi que des substances insolubles faussent les résultats des analyses par la technique de la DCO.

2.2.4.2.2.3.1 Influence du pH

Comme le montre le Tableau 2.2 [48], l'EOI dépend fortement du pH de la solution. En effet, il semble que la première réaction lors du processus d'oxydation du phénol soit une réaction électrophile. D'autre part, le $\text{p}K_a$ du phénol est de 9.89. Au-delà, il se trouve sous sa forme dissociée, le phénate (PhO^-). L'augmentation du pH donne un caractère toujours plus nucléophilique au phénol et la réaction est d'autant plus favorisée. D'où l'augmentation de l'EOI avec le pH.

| pH | Température (°C) | EOI (-) |
|------|------------------|---------|
| 1.6 | 70 | 0.078 |
| 12.5 | 70 | 0.143 |
| 1.6 | 15 | 0.048 |
| 12.5 | 15 | 0.121 |

Tableau 2.2 Influence du pH sur l'EOI, à deux températures différentes (15 et 70 °C). Anode: Pt, $[\text{PhOH}]_0 = 10 \text{ mmol l}^{-1}$, $i = 57 \text{ mAcm}^{-2}$.

2.2.4.2.2.3.2 Influence de la concentration initiale de phénol

L'influence de la concentration initiale de phénol sur l'EOI est plus complexe. Pour les faibles concentrations ($[\text{PhOH}]_0 \leq 20 \text{ mmol l}^{-1}$), l'EOI augmente linéairement avec la concentration. Alors que pour de hautes concentrations, l'EOI n'augmente que lentement et semble même se stabiliser au-delà d'une concentration de 110 mmol l^{-1} .

| $[\text{PhOH}]_0 \text{ (mmol l}^{-1}\text{)}$ | 5 | 10 | 25 | 40 | 55 | 75 | 110 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| EOI (-) | 0.06 | 0.14 | 0.23 | 0.27 | 0.31 | 0.33 | 0.34 |

Ce comportement particulier est dû au fait que pour les hautes concentrations de phénol, un film de polymères aurait tendance à se former à la surface de l'électrode en modifiant ainsi les propriétés électrochimiques de l'anode.

2.2.4.2.3.3 Influence de la température et la densité de courant

Toujours selon Comninellis [48], la densité de courant et la température ont très peu d'effet sur l'EOI, à pH = 12.5. Même pour des températures élevées, l'EOI reste quasi constant. Comme nous le verrons plus loin, c'est néanmoins une des conditions favorables à la formation du film. Celui-ci limite l'efficacité de l'électrode et donc l'EOI.

| | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| Température (°C) | 15 | 30 | 55 | 70 | 90 |
| EOI (-) | 0.12 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.13 |
| Densité (mAcm ⁻²) | 15 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| EOI (-) | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.15 | 0.14 |

2.2.4.2.2.4 Conclusion

L'électrode s'est donc avérée très efficace quant à éliminer le phénol ($[\text{PhOH}]_0 = 21 \text{ mM}$), puisqu'il disparaît complètement après seulement 25 Ah l^{-1} . Elle a également été présentée comme très sélective, car les produits d'oxydation comme la benzoquinone, l'hydroquinone et le catéchol apparaissent rapidement en début d'expérience en quantités non négligeables. Cependant, ils disparaissent également rapidement en s'oxydant en d'autres produits à caractère aliphatique, comme les acides. D'après les analyses du COT et du dégagement de CO_2 , il apparaît comme conclusion, que les produits aromatiques peuvent eux aussi s'oxyder directement en CO_2 .

L'électrode a également montré la possibilité de former un film de polymères sur sa surface, sous des conditions de température, de concentration et de densité de courant élevées. Alors que l'EOI devrait s'accroître en augmentant ces paramètres, il reste relativement stable, comme si l'électrode se passivait.

2.2.4.2.3 L'électrode Ti/IrO₂

2.2.4.2.3.1 Introduction

Ce type d'électrode est très récent. Seulement depuis les années 70, on a vu naître un intérêt croissant envers les électrodes de type DSA[®] (Dimensionally Stable Anodes). Elles se composent généralement d'un support en Ti, sur lequel est déposé l'oxyde d'un des métaux de transition du groupe VIII-A. Ainsi, les électrodes dites traditionnelles sont celles en Ti/RuO₂ et Ti/IrO₂. Parfois même, les oxydes peuvent être mixtes: Ti/RuO₂-TiO₂.

L'importance de ces électrodes est grandissante. De nombreuses études sur l'électrode Ti/IrO₂ sont actuellement en cours, mais elles se limitent plus à l'aspect physique (propriétés,

structure, morphologie) [52] qu'à la performance même de l'électrode envers l'oxydation de substances organiques.

Un travail allant dans ce sens a cependant été réalisé dans nos laboratoires par Comninellis [49], où il a étudié l'oxydation du phénol sur Ti/IrO₂ en présence de NaCl. Il a été observé en milieu basique, que l'EOI (le rendement de courant moyen) pouvait être augmenté d'un facteur 10 simplement par la présence de NaCl. Cette action catalytique du NaCl a été attribuée aux espèces ClO⁻ électrogénérées pendant l'oxydation. La benzoquinone, l'hydroquinone et le catéchol ont été répertoriés comme les produits d'oxydation intermédiaires.

2.2.4.2.3.2 Conclusion

C'est justement le caractère novateur de cette électrode, ainsi que les trop rares études qui ont été effectuées sur l'oxydation du phénol, qui nous ont motivé à approfondir ce domaine de recherche. Ainsi, un des sujets principaux de ce travail a été d'étudier le comportement de l'électrode Ti/IrO₂ lors de l'oxydation du phénol (§ 5.3.1). Nous y verrons notamment l'influence des conditions d'oxydation sur la vitesse de disparition du phénol, en milieu acide. Nous caractériserons également l'électrode par la sélectivité de la réaction, par les rendements de courant pour chaque produit formé ou encore par le vieillissement de celle-ci. Finalement, nous mettrons en évidence la formation d'un film de polymères du phénol sur sa surface, en milieu basique et sous des conditions déterminées.

2.2.4.2.4 L'électrode Ti/SnO₂

2.2.4.2.4.1 Introduction

Les électrodes de type DSA[®] avaient été étudiées et mises au point en partie grâce à leur faible surtension pour le dégagement d'oxygène. Pour certains procédés d'oxydation anodique de molécules organiques, le dégagement d'oxygène représente l'équivalence d'un courant de fuite indésirable. Ce phénomène engendre donc la diminution du rendement de courant, ainsi que le potentiel d'oxydation de la réaction.

Par contre, pour d'autres réactions d'oxydation, une surtension élevée pour le dégagement d'oxygène est nécessaire. Il faut en effet savoir que l'oxydation électrochimique des composés organiques apparaît toujours sous les conditions du dégagement d'oxygène [53]. Il semble de plus que dans certains cas, la production d'O₂ servirait de catalyseur pour le transfert d'oxygène lors de l'oxydation des produits organiques [61]. C'est ainsi qu'ont été fabriquées toute une série d'électrodes avec une surtension pour le dégagement d'oxygène élevée, comme par exemple l'électrode en titane platiné, ou l'électrode Ti/PbO₂ (que nous verrons d'ailleurs ultérieurement). Mais ces électrodes sont soit très chères, soit instables dans des conditions électrolytiques.

Nous allons montrer dans cette partie quelques aspects des performances de l'électrode Ti/SnO₂, lors de l'oxydation du phénol. Elle représente en quelque sorte une alternative entre les deux cas mentionnés ci-dessus. Elle est peu coûteuse, mais surtout, elle offre une haute surtension pour le dégagement d'oxygène.

2.2.4.2.4.2 Disparition du phénol

L'oxydation du phénol sur l'électrode Ti/SnO₂ ne laisse apparaître que peu de produits intermédiaires. D'une part, les dérivés aromatiques (il est maintenant acquis que ce sont la benzoquinone, l'hydroquinone et le catéchol) s'oxydent eux-mêmes rapidement et d'autre part, les acides aliphatiques ainsi formés se transforment immédiatement en CO₂. Ce sont néanmoins ces acides qui représentent les produits intermédiaires principaux, comme l'a constaté Comninellis [54] sur la Fig.2.16.

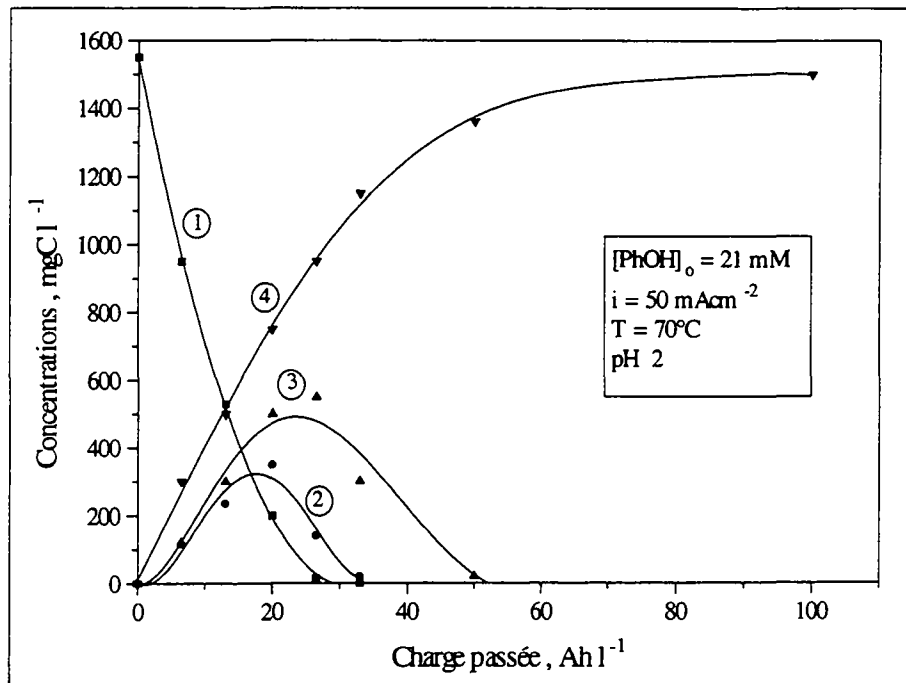


Fig.2.16 Evolutions (en mgCl⁻¹) du phénol ①, des produits d'oxydation aromatiques ②, aliphatiques ③ et du CO₂ (valeur fictive) ④ en fonction de la charge passée. [PhOH]₀ = 21 mM, i = 50 mAcm⁻², T = 70 °C et pH 2.

Vu les faibles concentrations des produits, cette figure représente l'évolution de la somme des concentrations (en mgCl⁻¹) des composés aromatiques, ainsi que de celles des acides aliphatiques, du phénol et du CO₂.

Ainsi, tout le phénol est oxydé après seulement 30 Ah l⁻¹. D'autre part, la "concentration" du CO₂ augmente d'autant plus vite que les acides aliphatiques s'oxydent. Lorsqu'ils ont complètement disparu, le CO₂ atteint quasiment la valeur maximum déduite du bilan de masse. L'oxydation en CO₂ est donc pour ces acides, l'étape ultime. Déjà après 50 Ah l⁻¹, il a été observé un abattement du COT de plus de 90 %.

2.2.4.2.4.3 Rendement de courant de la réaction

Il est vrai que la variation du pH de l'électrolyte modifie la nature des produits d'oxydation. Cependant, Stucki et al. [55] ont observé qu'aussi bien à pH très acide (pH 1) qu'à pH très basique (pH 12), la vitesse d'oxydation des produits reste inchangée. Ainsi, aussi bien en

milieu acide que basique, le rendement de courant moyen (EOI) pour l'oxydation du phénol se situe aux alentours de 60 % [56], ce qui est environ 5 à 7 fois supérieur à celui rencontré pour l'électrode de platine.

2.2.4.2.4.4 Conclusion

Sur la base de cette étude, l'électrode se révèle donc très efficace et peu sélective. Le phénol disparaît très rapidement, après 30 Ahl⁻¹, et les faibles quantités de produits intermédiaires formés sont immédiatement oxydés en CO₂. Ainsi, l'abattement du COT est quasiment total à la fin de l'expérience (50 Ahl⁻¹). Nous pouvons alors parler ici de combustion complète du phénol en CO₂.

2.2.4.2.5 L'électrode PbO₂

2.2.4.2.5.1 Introduction

Parmi toutes les électrodes actuellement utilisées pour l'oxydation des produits organiques, l'anode de dioxyde de plomb est certainement celle qui l'est le plus, ou du moins celle qui est la mieux connue. Elle jouit d'une surtension pour le dégagement d'oxygène très élevée, mais son principal avantage est sans doute son excellente conductivité. De plus, elle est facile à préparer, régénérable et peu coûteuse. Cependant, cette électrode offre quelques diversités de comportements vis-à-vis de l'oxydation de substances organiques, selon la méthode de préparation ou le support du dépôt.

L'inconvénient majeur de cette électrode est sans doute la corrosion du dépôt. En effet, PbO₂ est légèrement soluble dans des solutions fortement acides avec formation d'ions plombiques (Pb⁴⁺) et très soluble en milieu fortement alcalin avec formation d'ions plombates (PbO₃²⁻) [57]. Cette corrosion peut entraîner une perte d'efficacité significative de l'électrode, mais également contaminer le milieu avec les espèces susmentionnées.

Le dioxyde de plomb peut en effet être formé simplement par polarisation anodique, dans une solution d'acide sulfurique, d'un support en plomb [58]. On parle alors de "PbO₂ anodisé". Il est également possible, toujours par polarisation anodique, de déposer le PbO₂ sur un support quelconque (Ti, graphite, Ta), mais à partir d'une solution de nitrates de plomb [59]. On dit que le dioxyde de plomb est "électrodéposé". Ces conditions favorisent la forme β du PbO₂, au détriment de la forme α [60].

Dans cette partie, nous montrerons donc quelques-uns des aspects de la performance de l'électrode lors de l'oxydation du phénol. Sur la base des résultats présentés, nous donnerons également (§ 2.2.4.4.4) un mécanisme réactionnel proposé par Fleszar [61] pour l'oxydation du phénol sur PbO₂.

2.2.4.2.5.2 Oxydation du phénol

L'oxydation du phénol sur l'électrode de PbO₂ produit les mêmes intermédiaires que ceux énumérés plus haut pour les autres électrodes. Ainsi, Savall et B. H. Tahar [62] ont étudié

l'évolution des concentrations du phénol et des produits formés en fonction de la charge passée, en milieu acide et dans une cellule à compartiments non séparés. L'électrode utilisée ici est un support en graphite recouvert de PbO_2 électrodéposé. Comme le montre la Fig.2.17, le phénol disparaît totalement après seulement 20 Ah l^{-1} . Ce résultat est donc comparable avec ceux obtenus pour les électrodes de platine et de SnO_2 (cf. § 2.2.4.2.2 et § 2.2.4.2.4)

En même temps, une augmentation des concentrations de la benzoquinone et de l'hydroquinone a été observée. Ces concentrations passent par un maximum, puis tendent à disparaître (très lentement) vers la fin de l'expérience. Quant au catéchol, qui est un des autres produits intermédiaires attendus, il n'apparaît pas. Les acides (maléique, fumarique ou oxalique) n'ont pas été reportés sur cette figure, car bien qu'ils aient été détectés, ils n'apparaissent qu'en traces.

Comme l'a constaté Smith de Sucre [58] dans une de ses études, le fait que la réaction d'oxydation soit effectuée dans une cellule à compartiments séparés ou non, ne change en rien la vitesse de disparition du phénol. Cependant, les produits d'oxydation n'apparaissent pas selon la même séquence. Ainsi, en compartiments non séparés, la benzoquinone peut se réduire en hydroquinone ($\text{Benzoquinone} + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Hydroquinone}$).

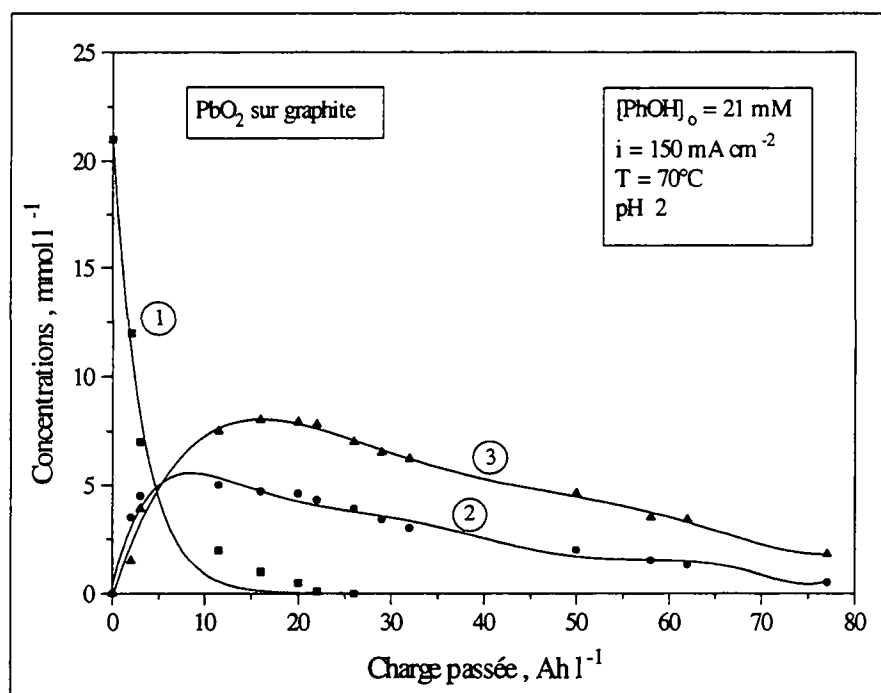


Fig.2.17 Evolution des concentrations du phénol ①, de la benzoquinone ② et de l'hydroquinone ③ en fonction de la charge passée. PbO_2 électrodéposé sur graphite. $[\text{PhOH}]_0 = 21 \text{ mmol l}^{-1}$, $i = 150 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 70^\circ\text{C}$ et $\text{pH } 2$.

Dans des conditions similaires à celles de la Fig.2.17, mais à température ambiante, Chettiar et Watkinson [63] ont mesuré le pourcentage (en poids) des produits d'oxydation après 10 Ah l^{-1} et en compartiments séparés. Le phénol n'apparaît plus qu'à 12 %, alors que la benzoquinone, l'hydroquinone et le catéchol apparaissent à 69, 11 et 7 %, respectivement.

2.2.4.2.5.3 Composition des gaz formés lors de l'électrolyse

On accorde souvent peu d'importance aux gaz produits lors d'une électrolyse. C'est pourquoi, Fleszar et Ploszynska [61] ont mené une étude comparative entre l'électrode de platine et l'électrode PbO₂. Ils ont mesuré les gaz produits lors de l'électrolyse du phénol dans une cellule à compartiments non séparés. En milieu acide et sous conditions ampérostatiques (1.42 V vs. SCE), nous donnons dans le Tableau 2.3, la composition (% en moles) des gaz produits lors de l'oxydation de 53 mmol⁻¹ de phénol. Ces valeurs sont prises comme moyenne sur la durée de l'expérience.

Les gaz produits, comme l'on pouvait s'y attendre, sont l'oxygène et l'hydrogène, qui sont issus de l'oxydation de l'eau (le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'oxydation de l'eau). Quant à la présence de CO₂ et de CO, il ne fait aucun doute qu'ils traduisent la possibilité d'une oxydation complète des produits organiques.

| | H ₂ (%) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | CO (%) |
|----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------|
| Electrode de Pt | 69 | 30 | 0.5 | 0.5 |
| Electrode PbO ₂ | 75 | 21 | 3.7 | 0.3 |

Tableau 2.3 Composition des gaz sortants, lors de l'électrolyse du phénol sur Pt et PbO₂.
[PhOH]₀ = 53 mM, T = 25 °C, pot. appliqué = 1.42 V (vs. SCE) et pH 2.5.

Nous pouvons constater que la fraction de CO₂ produite est plus importante sur l'électrode PbO₂ que sur Pt. Ainsi donc, sur l'électrode de platine, seule une infime partie des produits subissent l'oxydation finale. Alors que pour l'électrode de PbO₂, les auteurs parlent ici de combustion complète des produits d'oxydation du phénol.

2.2.4.2.5.4 Comparaison des supports

Savall et B. H. Tahar [62] ont répété la même expérience que sur la Fig.2.17, mais en changeant la nature des supports de l'électrode. Sur la Fig.2.18, ils ont comparé l'évolution de la concentration du phénol en fonction de la charge passée. Ces électrodes sont: Graphite/PbO₂, Ti/PbO₂ et Ta/PbO₂.

Nous n'avons reporté sur cette figure que la concentration du phénol. Néanmoins, l'hydroquinone a été le produit intermédiaire majoritairement formé. Sa concentration maximum a atteint 9 mmol⁻¹ pour une charge d'environ 18 Ah l⁻¹, pour le support en graphite, 10 mmol⁻¹ pour une charge d'environ 15 Ah l⁻¹ pour les supports Ti et Ta. Elle ne disparaît ensuite que très lentement et est totalement oxydée après seulement 120, 110 et 90 Ah l⁻¹, respectivement. La vitesse de disparition du phénol, quant à elle, ne semble pas être affectée par la nature du support, puisque comme nous pouvons le constater sur la Fig.2.18, le phénol s'oxyde simultanément pour les trois électrodes.

Le catéchol et la benzoquinone ne sont apparus qu'en faibles quantités, de même que les acides oxalique et maléique. Il apparaît donc que ces acides sont rapidement oxydés en CO₂. Ainsi, d'après les auteurs, et vu la faible vitesse de disparition des intermédiaires aromatiques, l'étape limitante dans le mécanisme d'oxydation du phénol, serait l'ouverture du cycle aromatique.

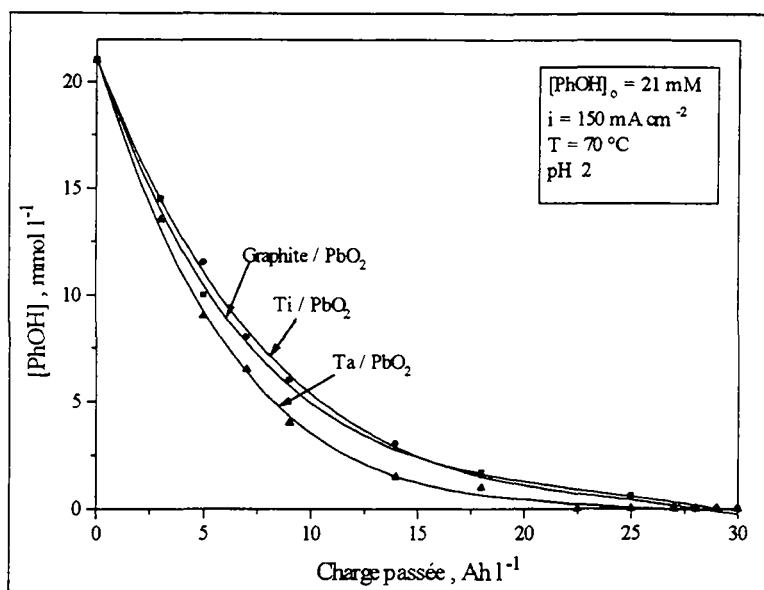


Fig.2.18 Evolution de la concentration du phénol en fonction de la charge passée. PbO_2 électrodéposé sur graphite, Ti et Ta. $[\text{PhOH}]_0 = 21 \text{ mmol l}^{-1}$, $i = 150 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 70 \text{ °C}$ et $\text{pH } 2$.

2.2.4.2.5.5 Comparaison des méthodes de déposition

Smith de Sucre et al. [58] ont proposé de comparer la performance de l'électrode selon que le dépôt de plomb ait été "électrodéposé" ou "anodisé". Pour cela, ils ont observé les pourcentages en moles de phénol et de COT éliminés en fonction de la charge passée. Parallèlement, ils ont suivi la concentration de plomb dans la solution, afin d'estimer la corrosion propre à chaque électrode.

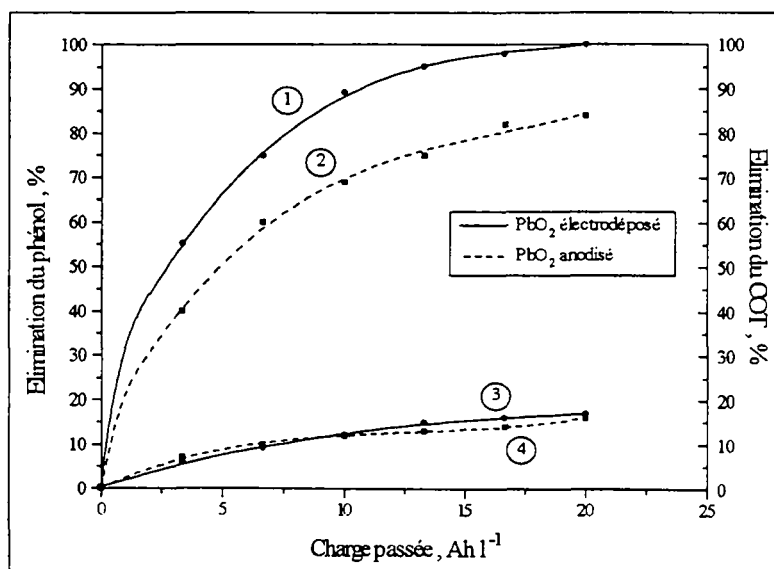


Fig.2.19 Élimination du phénol (%) sur: ① PbO_2 électrodéposé (ligne continue) et ② anodisé (ligne discontinue), ainsi que du COT (%) sur: ③ PbO_2 électrodéposé et ④ anodisé, en fonction de la charge passée. $[\text{PhOH}]_0 = 1.1 \text{ mM}$, $I = 10 \text{ A}$, $T = 25 \text{ °C}$ et $\text{pH } 9$.

Pour l'électrode de PbO_2 électrodéposé, le phénol disparaît complètement après seulement 20 Ah l^{-1} . Cependant, il n'est pas complètement oxydé en CO_2 , puisque même après la fin de l'expérience, il reste environ 80 % du COT. La Fig.2.19 montre également que le phénol s'élimine moins rapidement sur l'électrode de PbO_2 anodisé. Il s'agit ici, selon les auteurs, d'une différence de surface active spécifique. Quant au COT, les courbes sont quasi similaires.

L'électrode de plomb anodisé semble plus corrodée, car durant toute l'expérience, la quantité de plomb dissous est en moyenne 10 fois supérieure à celle de l'électrode de plomb électrodéposé, comme le montre la Fig.2.20. Par la suite, nous ne ferons mention plus que de cette dernière électrode.

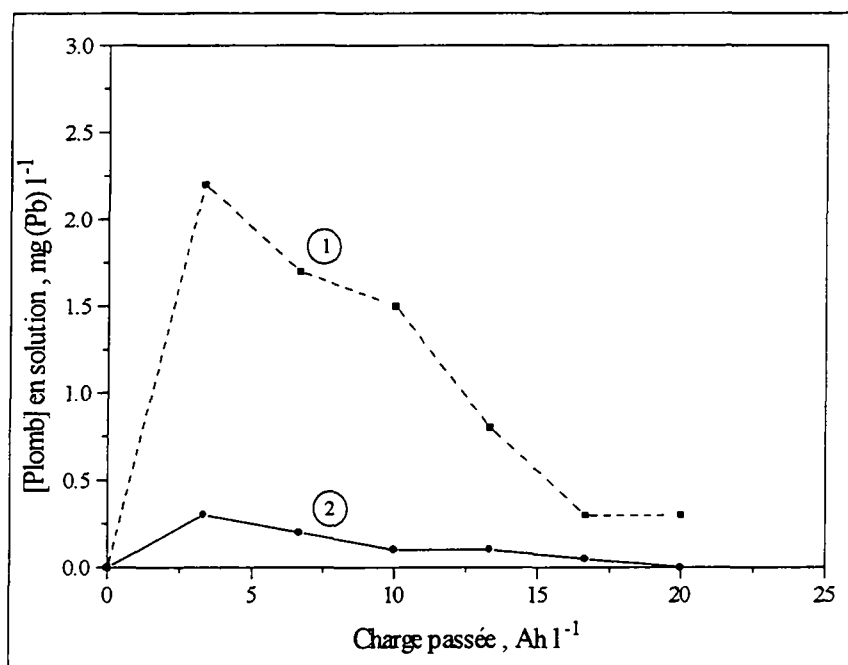


Fig.2.20 Corrosion du plomb en fonction de la charge passée, sur
 ① PbO_2 anodisé et ② PbO_2 électrodéposé. $[\text{PhOH}]_0 = 1.1 \text{ mM}$, $I = 10 \text{ A}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH } 9$.

2.2.4.2.5.6 Influence de la concentration initiale de phénol

Toujours dans les mêmes conditions (sauf où le pH change), les auteurs ont étudié l'influence de la concentration initiale sur l'élimination (en %) du phénol. Bien que sur la Fig.2.21, le pourcentage de phénol oxydé soit plus faible pour les hautes concentrations, la quantité nette de phénol éliminé augmente avec la concentration. Il semble, de plus, que la vitesse initiale d'oxydation soit de l'ordre zéro (partie linéaire).

Par ailleurs, les auteurs ont estimé la courbe théorique qui devrait être observée dans le cas où seule la réaction serait contrôlée par le transfert de masse. Son allure est proche de celle de la plus faible concentration. Ils concluent donc qu'au début de la réaction, le phénomène suit la cinétique de réaction, alors que lorsque la concentration diminue, la réaction est contrôlée par le transfert de matière. A la fin de cette expérience, il a été observé que seulement 25 % du COT avaient été éliminés pour la plus faible concentration (1 mM), alors que 77 % l'avaient été pour la concentration intermédiaire (5.6 mM).

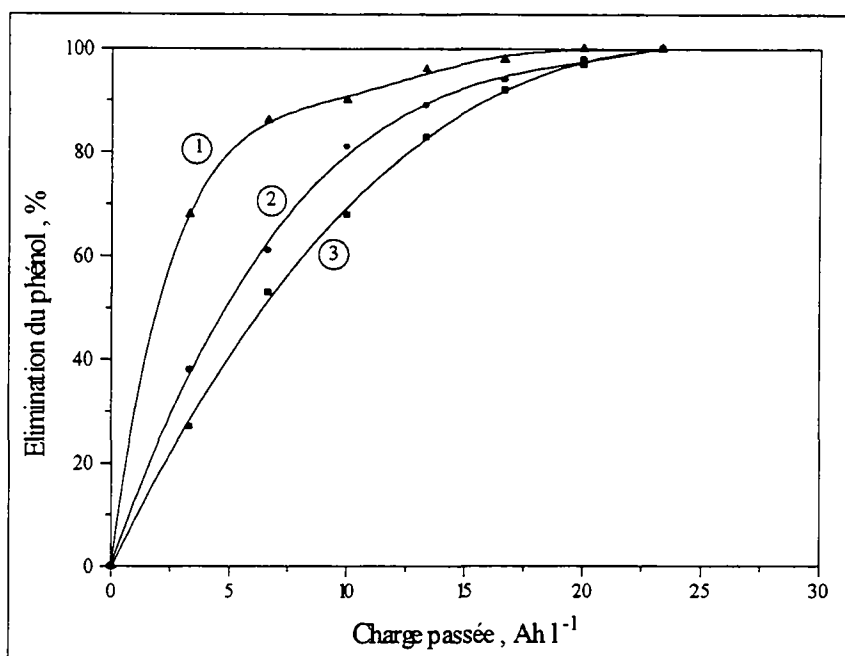
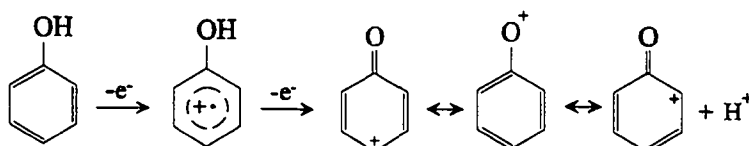


Fig.2.21 Elimination du phénol (%) en fonction de la charge passée. Electrode: PbO_2 électrodéposé, $[\text{PhOH}]_0$: ① 1 mM, ② 5.6 mM et ③ 11.7 mM, $I = 10\text{A}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH } 2.5$.

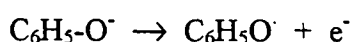
2.2.4.2.5.7 Influence du pH

L'influence du pH sur l'élimination du phénol et du COT est étudiée ici, dans les mêmes conditions que pour les Fig.2.20 et 2.21. La première constatation que l'on peut faire sur la Fig.2.22, c'est que le pH ne varie que très peu au cours de l'expérience (lignes discontinues), pour les pH 2,5 et 12. Par contre, le pH proche du $\text{p}K_a$ du phénol ($\text{p}K_a = 9.89$), chute brusquement. En tous les cas, la disparition du phénol est plus rapide en milieu acide que basique. Il semble même que la réaction soit limitée pour des valeurs de pH très élevées. Quant au COT, il disparaît le plus rapidement en milieu basique.

Concernant cette expérience, Vermillon [64] suggère que pour les faibles pH, où le phénol n'est pas ionisé, la première étape d'oxydation du phénol passe par un échange de deux électrons avec la formation du cation phénoxium:



Alors qu'en milieu très basique, où le phénol se trouve sous la forme de phénate, une réaction à un seul électron se produit avec la formation d'un radical phénoxy:



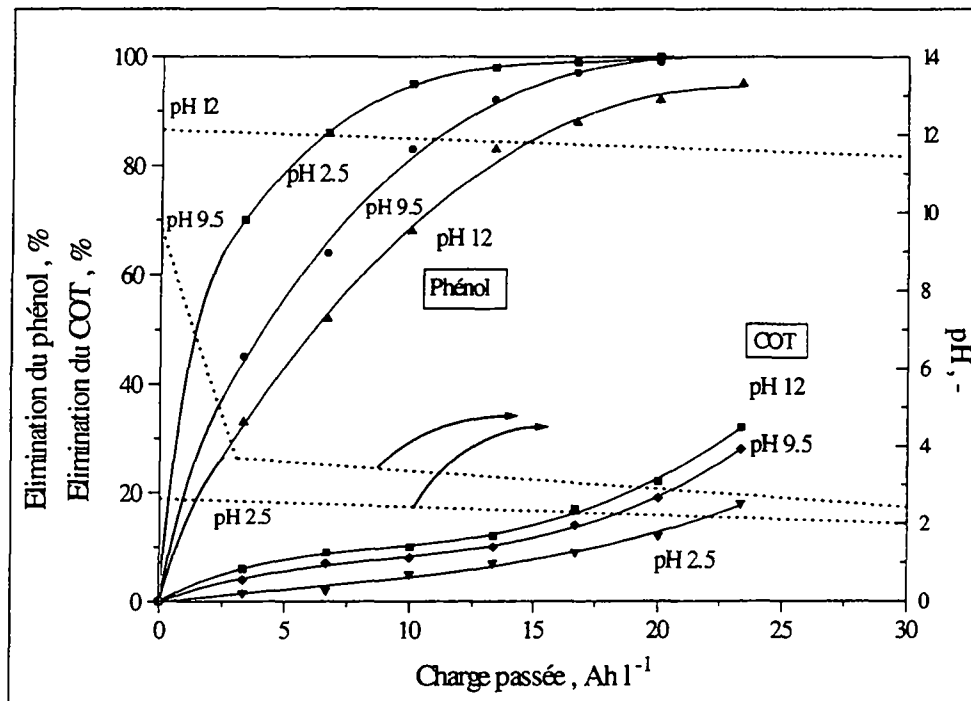


Fig.2.22 Elimination du phénol (%) et du COT (%) en fonction de la charge passée et du pH. Electrode: PbO_2 électrodéposé, $[\text{PhOH}]_0 = 1.1$ mM, $I = 10\text{A}$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

Remarque: Les auteurs de cette étude [58] ont observé les mêmes tendances, que la cellule soit à compartiments séparés ou non.

2.2.4.2.5.8 Influence de la densité de courant et du potentiel d'anode

Sur la Fig.2.23, les auteurs montrent l'influence du courant appliqué sur la disparition du phénol et du COT. La quantité de phénol oxydée n'augmente que très légèrement avec I . De plus, la vitesse de disparition initiale du phénol (pente des courbes) reste constante. Cependant, la variation du courant a un effet beaucoup plus important sur l'élimination du COT. La vitesse de disparition initiale est ici proportionnelle au courant.

Remarque: Il n'a pas été possible de transformer le courant en termes de densité de courant, puisque la surface de l'électrode utilisée dans cette étude n'est pas connue.

Les auteurs ont étudié pour la même expérience, l'influence de la conductivité de l'électrolyte, pour les deux milieux, acide et basique. Bien qu'en variant la concentration de H_2SO_4 ou de NaOH , et que la conductivité passe de $8 \cdot 10^{-3}$ à $32 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, les courbes d'élimination du phénol n'ont montré aucun changement.

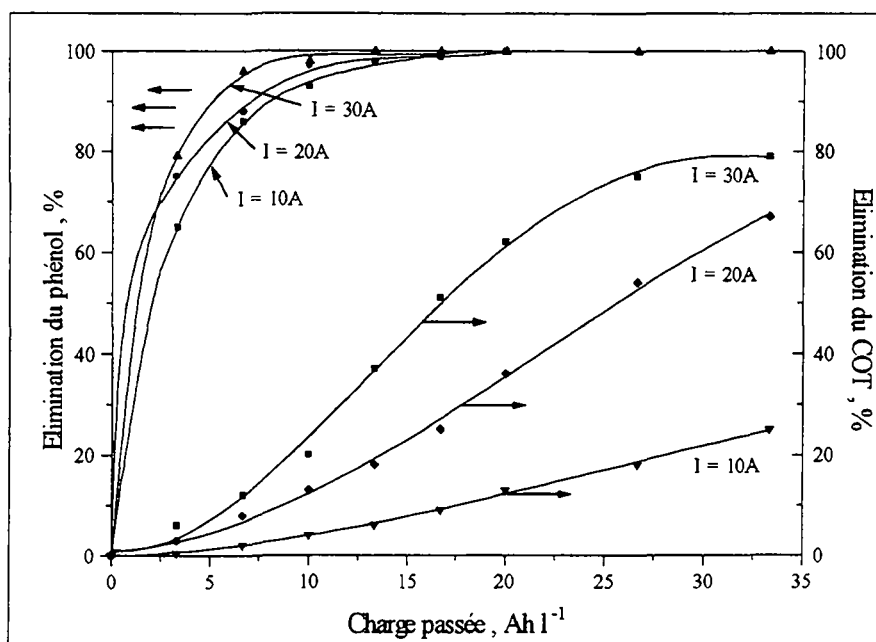


Fig.2.23 Elimination du phénol (%) et du COT (%) en fonction de la charge passée et du courant appliqué (10, 20 et 30A). Electrode: PbO_2 électrodéposé, $[\text{PhOH}]_0 = 1.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 2.5$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fleszar [61] a suivi l'influence du potentiel d'anode sur l'apparition de l'hydroquinone, en milieu acide. Parallèlement, il a mesuré la concentration d'hydroquinone formée, en fonction du volume des gaz qui sont produits pendant l'électrolyse. La Fig.2.24 montre ces deux types de mesures.

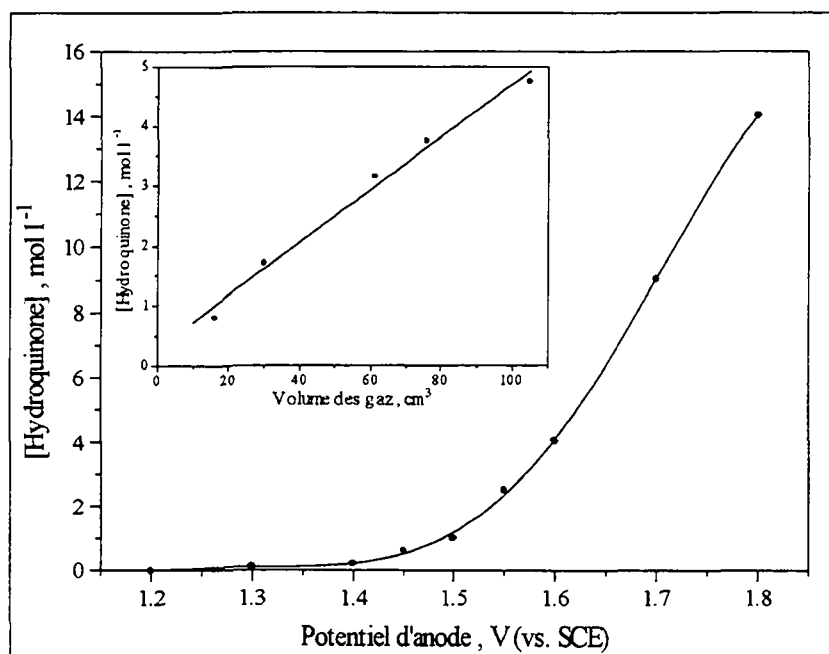


Fig.2.24 Evolution de la concentration de l'hydroquinone en fonction du potentiel d'anode. Sur la figure incluse: Evolution de la concentration de l'hydroquinone en fonction du volume des gaz formés pendant l'oxydation. Anode: PbO_2 , $[\text{PhOH}]_0 = 53 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 2$.

La quantité d'hydroquinone (et donc la quantité de phénol transformée) dépend du potentiel d'anode. Mais l'observation la plus intéressante, est que la vitesse de formation de l'hydroquinone commence à augmenter brusquement aux alentours du potentiel où a lieu le dégagement d'oxygène (1.4-1.5 V vs. SCE). Cette constatation se vérifie si l'on observe maintenant, également sur la Fig.2.24, la quantité d'hydroquinone formée simultanément avec le dégagement des gaz (tous les gaz mentionnés plus haut, mais notamment l'oxygène). Le fait que la courbe de dépendance soit linéaire, indique que la vitesse d'oxydation du phénol est proportionnelle à la vitesse de décomposition de l'eau.

2.2.4.2.5.9 Conclusion

Apparemment donc, cette électrode est très efficace quant à oxyder le phénol. Après seulement 15 Ahl⁻¹, en milieu acide, une concentration de phénol de 21 mM disparaît complètement. Les principaux produits d'oxydation sont la benzoquinone et l'hydroquinone et ne disparaissent que très lentement au cours de l'électrolyse. Au vu cependant de l'analyse des gaz formés pendant l'oxydation, il semble qu'une fraction de ces produits peut s'oxyder complètement en CO₂.

Des supports différents (graphite, Ti et Ta) ont été comparés, pour finalement montrer que la vitesse de disparition du phénol ne dépend pas de la nature du support. La méthode de déposition n'a pas non plus mis en évidence une nette influence de la nature du support sur l'oxydation du phénol, si ce n'est que PbO₂ anodisé se corrode plus que PbO₂ électrodéposé, d'un facteur 10, en milieu légèrement basique (pH 9).

La vitesse de disparition du phénol s'accélère en milieu acide et pour de faibles concentrations initiales de phénol. Par contre, l'élimination du COT ne dépend apparemment pas de ces deux paramètres que sont le pH et la concentration, mais dépend fortement du courant appliqué. En effet, l'abattement du COT est quasiment multiplié par trois lorsque le courant passe de 10 à 30 A. Inversement, l'élimination du phénol n'est que peu influencée par le courant d'électrolyse. Nous avons finalement pu constater lors des électrolyses du phénol sur PbO₂, que le pH du milieu ne varie quasiment pas au cours des expériences, qu'il soit très acide ou très basique.

2.2.4.3 Mesures électrochimiques

2.2.4.3.1 L'électrode de platine

2.2.4.3.1.1 Formation du film de polymères

Pendant l'oxydation anodique du phénol, un film de polymères jaune-brun, de consistance pâteuse et insoluble dans l'acétone se dépose à la surface de l'électrode de platine [65]. Sa formation dépend nettement des conditions d'électrolyse. Ainsi, des conditions telles que celles-ci:

| | | |
|--------------------|---------|--|
| Densité de courant | faible | ($i \leq 30 \text{ mAcm}^{-2}$) |
| Température | élevée | ($T \geq 50^\circ\text{C}$) |
| Concentration | haute | ($[\text{PhOH}]_0 = 50 \text{ mmol l}^{-1}$) |
| Milieu | basique | ($\text{pH} \geq 9$) |

favorisent l'apparition du film. Quant à ses propriétés, Comminellis [48] a pu démontrer par des mesures de polarisation, que le film possède une bonne conductivité électrique, ainsi qu'une excellente adhésion à la surface, puisque même un fort dégagement d'oxygène ne permet pas son décollement.

Ce film ralentit considérablement la réaction d'oxydation, ou du moins, perturbe le comportement de l'électrode. Izumi [65] met d'ailleurs en évidence, sur la Fig.2.25, cet état de fait par voltamétrie cyclique. Ainsi, pour une solution de phénol à 0.1 M et en milieu basique, il a remarqué que dès le deuxième balayage de potentiel, l'amplitude du pic de courant d'oxydation du phénol était réduite d'un facteur 5.

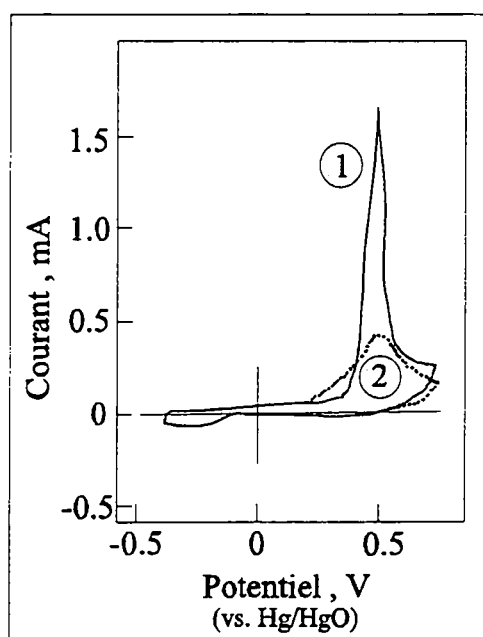


Fig.2.25 Voltammogrammes du phénol dans NaOH 1N et $[\text{PhOH}]_0 = 0.1 \text{ M}$. Vitesse de balayage = 60 mVs^{-1} . ① 1^{er} balayage (ligne continue) et ② 2^e balayage (ligne discontinue).

2.2.4.3.2 L'électrode Ti/SnO_2

2.2.4.3.2.1 Transfert de matière

Stucki et collaborateurs [55] se sont également proposés d'étudier l'influence du transfert de matière sur l'efficacité de l'électrode. Pour cela, ils ont d'abord estimé le courant limite pour le couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

D'autre part, une étude des mêmes auteurs [66] avance que le phénol libère 17 électrons lorsqu'il s'oxyde sur Ti/SnO_2 . A partir de là et en supposant un rendement de courant de 100%, il est facile de calculer le courant limite théorique pour la réaction d'oxydation du phénol, ainsi que la vitesse théorique d'élimination du phénol. Sur la Fig.2.26, ils ont reporté la vitesse de disparition mesurée [en $\text{mg}(\text{PhOH})/\text{Ah}$] et celle théorique, en fonction de la densité de courant.

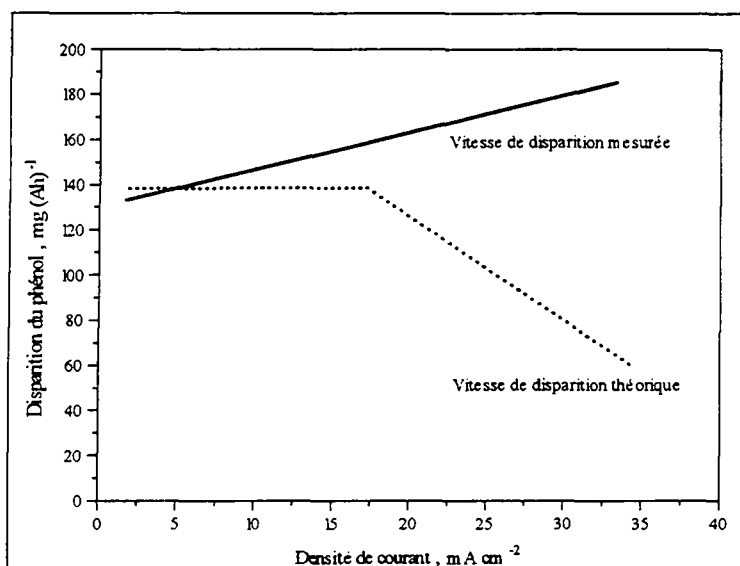


Fig.2.26 Vitesse de disparition du phénol mesurée et théorique (mg/Ah), en fonction de la densité de courant.

Apparemment, aucun courant limite n'est décelable, en observant la vitesse de disparition mesurée, ou du moins pas avant 30 mAcm^{-2} . Cette vitesse augmente même avec la densité de courant. Ainsi, il apparaît comme conclusion, que l'oxydation du phénol à la surface de l'électrode Ti/SnO_2 ne peut pas être qu'une simple réaction électrochimique découlant d'un transfert de charge entre l'électrode et la solution. Sinon un courant limite de 17 mAcm^{-2} aurait été observé. Wabner et al. [6] sont arrivés à la même constatation pour l'électrode Ti/PbO_2 .

Finalement, ils concluent que l'électrode produit les espèces chimiques très réactives que sont les radicaux hydroxyles. Ainsi, il apparaît de façon très probable, que l'étape d'oxydation électrochimique génère des radicaux organiques comme intermédiaires, qui diffusent ensuite de l'électrode vers la solution. Ces espèces radicalaires peuvent alors réagir avec d'autres produits organiques ou avec l'oxygène, pour former des peroxydes organiques qui participent à l'oxydation du phénol.

2.2.4.3.3 L'électrode PbO_2

2.2.4.3.3.1 Voltamétrie cyclique et polarisation stationnaire

La voltamétrie cyclique et des courbes de polarisation stationnaire ont été effectuées afin d'essayer d'élucider ce qui a été dit jusqu'à présent sur cette électrode [61]. Les courbes de voltamétrie ont été enregistrées sur une plage de potentiel allant de $+0.3$ à $+1.8 \text{ V}$ (vs. SCE), avec une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} . Les auteurs ont travaillé avec une électrode de plomb métallique, car l'intérêt ici est de suivre la formation de l'oxyde de plomb et celui-ci une fois formé, de suivre les réactions d'oxydation avec ou sans phénol. L'électrolyte support est H_2SO_4 0.5 M .

En absence de phénol, un pic de courant anodique apparaît à 1.55 Volt (vs. SCE). Cette valeur correspond en fait au potentiel pour lequel commence la réaction du dégagement d'oxygène sur PbO_2 . Un autre pic apparaît également du côté anodique, mais à 1.75 Volt (vs. SCE). Celui-ci correspond à la formation d'une couche d'oxyde à la surface du plomb. D'ailleurs, il a été observé à 1.1 Volt, du côté cathodique, le pic de courant propre à la réduction de cette couche.

En présence maintenant de phénol, ce pic de courant cathodique diminue avec la concentration augmentant. Ainsi pour une concentration de phénol de 0.5 M, la diminution (en intensité de courant) est d'environ 90 %. La Fig. 2.27 montre trois voltamogrammes pour des concentrations de phénol différentes (0, 100 et 500 mM):

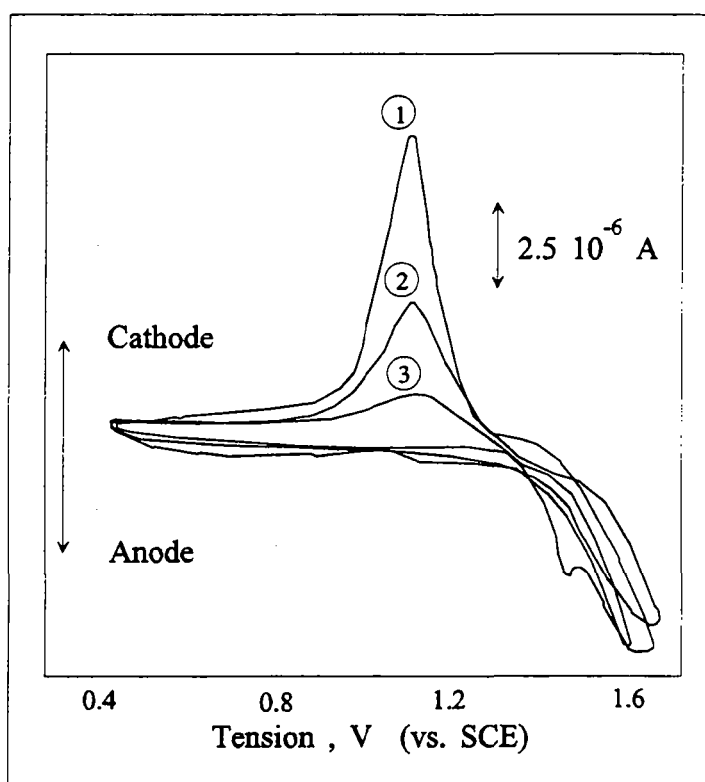


Fig.2.27 Voltamogrammes sur l'électrode PbO_2 pour trois concentrations de phénol. ① H_2SO_4 0.5 M, ② H_2SO_4 0.5 M + phénol 0.1 M et ③ H_2SO_4 0.5 M + phénol 0.5 M. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans les mêmes conditions électrolytiques, la Fig.2.28 montre des courbes de polarisation stationnaire pour différentes concentrations de phénol. Le log de la densité de courant est représenté par rapport au potentiel appliqué, soit de +1.5 à +2.6 V (v.s SCE).

Deux segments de droite bien distincts apparaissent pour l'électrolyte support seul (ligne continue). Le premier, jusqu'à +1.95V, correspond à la formation de la couche d'oxyde sur Pb, ainsi qu'au dégagement d'oxygène. Le deuxième segment, au-delà de 2.0 V, correspond au dégagement d'oxygène sur PbO_2 . Le changement de pente en présence de phénol, indique donc un changement dans le mécanisme du dégagement d'oxygène, se traduisant par exemple, par la participation de l'oxygène à l'oxydation du phénol.

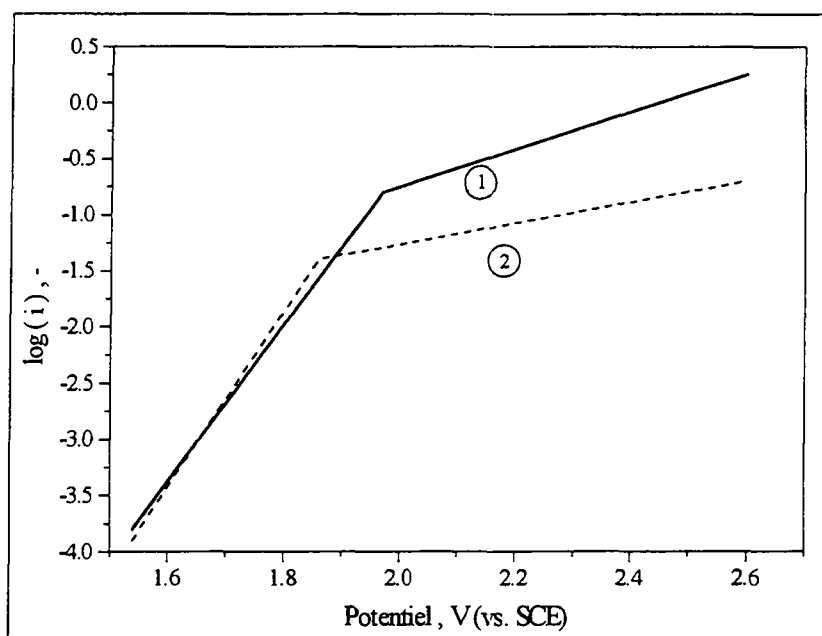


Fig.2.28 Courbe courant-tension sur PbO_2 . ① H_2SO_4 0.5 M, ② H_2SO_4 0.5 M + Phénol 0.5 M.

Le phénol prend ainsi part activement à la formation de la couche d'oxyde sur l'électrode de plomb métallique, mais surtout au dégagement d'oxygène. Comme il a été observé en voltamétrie cyclique, la présence de phénol semble provoquer une diminution de la réduction de l'oxyde et l'augmentation de la vitesse de décomposition de l'eau. Les auteurs suggèrent que ces faits seraient dus à la réaction du phénol avec les produits d'électrolyse de l'eau (les radicaux hydroxyles) et à la réaction chimique entre PbO_2 et le phénol. Par exemple, l'augmentation de la vitesse de production de l'hydroquinone avec l'accélération de la décomposition de l'eau (Fig.2.24), indique effectivement la participation de ces radicaux hydroxyles. En tous les cas, aucune réaction d'oxydation directe du phénol n'a pu être observée, indiquant par là, la formation très improbable de polymères. A partir de ces considérations, nous allons proposer ultérieurement un mécanisme réactionnel pour l'oxydation du phénol sur PbO_2 (§ 2.2.4.4.4).

2.2.4.3.4 Conclusion

Sur l'électrode de platine, la formation d'un film de polymères a pu être mise en évidence par voltamétrie. En présence de phénol, le deuxième balayage montre déjà clairement la diminution de i_{pic} , conséquence de la passivation de l'électrode. Des conditions d'oxydation favorables à la formation de ce film ont également pu être définies (pH basique, T élevée, i faible et $[\text{PhOH}]$ élevée).

Une étude sur l'électrode Ti/SnO_2 a permis de constater que l'électrode produit des radicaux hydroxyles et des radicaux organiques, qui peuvent réagir ensuite avec O_2 , pour finalement former des peroxydes organiques qui participent à l'oxydation du phénol.

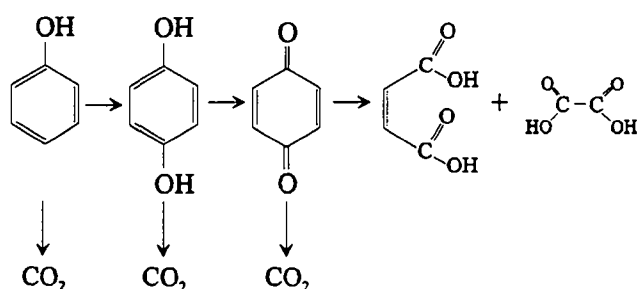
D'après les mesures de voltamétrie sur PbO_2 , en présence de phénol, il semble que celui-ci ne s'oxyde pas directement. Ce seraient en fait d'autres espèces, issues elles-mêmes d'une oxydation anodique, qui provoqueraient l'oxydation propre du phénol. Il a par exemple été observé que le phénol contribue à la formation de l'oxyde de plomb sur une électrode de Pb brut, ou encore que sa présence augmente la vitesse d'oxydation de l'eau. Contrairement donc aux deux électrodes précédentes, aucune mesure n'a pu mettre en avant la possible formation d'un film de polymères sur PbO_2 .

2.2.4.4 Mécanisme d'oxydation du phénol

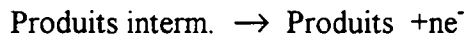
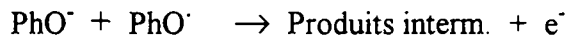
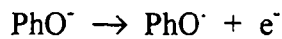
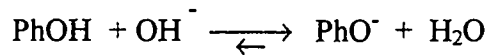
2.2.4.4.1 L'électrode de platine

Plusieurs travaux de recherche et notamment celui de Oloman [36] ont montré que le mécanisme d'oxydation électrochimique du phénol sur l'électrode de platine passait par la formation d'hydroquinone et de benzoquinone. Par contre, la séquence de réaction qui transforme le phénol en acides aliphatiques n'est pas, encore actuellement, très bien définie. Il semble cependant que les produits de réaction obtenus par électrooxydation soient très similaires à ceux obtenus par oxydation chimique avec le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), à température et pression ambiantes. Cette méthode est bien connue pour générer les radicaux hydroxyles.

En tenant compte du dégagement de CO_2 dès les premières séquences réactionnelles, comme nous l'avons indiqué précédemment, Comninellis [48] a finalement proposé un mécanisme, selon lequel, l'oxydation des produits organiques peut se produire suivant ces deux réactions parallèles, qui sont en quelque sorte deux cas de figure extrêmes. En fait, elles sont toujours simultanées, mais l'une ou l'autre se passera préférentiellement selon la nature de l'électrode. Le mécanisme global prend alors la forme suivante:



Une autre théorie émane de Izumi [65]. Pour différentes concentrations de phénol en milieu basique, il a mesuré la dépendance du courant anodique sous une tension gardée constante à 0.45 V (vs. Hg/HgO dans NaOH 1 N). Il définit ensuite l'ordre de la réaction d'oxydation du phénol comme la pente $d(\log(i))/d(\log[\text{PhOH}]_0)$. La réaction semble être du deuxième ordre pour les concentrations élevées ($> 100\text{mM}$) et du premier ordre pour les faibles concentrations ($\leq 100\text{mM}$). Ainsi, il a interprété ces résultats par un mécanisme qui passe par le radical phénoxy (PhO^\cdot):



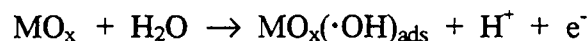
Il a constaté, par voltamétrie cyclique, qu'il y avait un changement dans la distribution des produits d'oxydation du phénol, selon sa concentration initiale. Ainsi, lors du premier balayage en milieu basique, il a remarqué une prédominance de produits solubles à de faibles concentrations et la formation d'un film adhésif, aux concentrations élevées. Tandis qu'après seulement cinq balayages, dans tous les cas de concentration, seul le film se forme, inhibant ainsi la réaction de formation de produits solubles.

2.2.4.4.2 L'électrode Ti/IrO₂

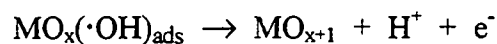
L'élaboration et la compréhension du mécanisme réactionnel de l'oxydation de produits organiques (et notamment du phénol) sur l'électrode Ti/IrO₂ est un des buts des recherches actuelles. Sur la base de données et d'observations acquises, comme:

- la sélectivité de la réaction d'oxydation du phénol,
- le dégagement simultané d'oxygène pendant la réaction d'oxydation,
- la possibilité d'augmentation du degré d'oxydation de l'iridium,

Comninellis propose [54] un mécanisme généralisé, en partant du fait que la première étape d'oxydation consiste à la décharge de H₂O (milieu acide) ou OH⁻ (milieu alcalin), suivi de la formation de radicaux hydroxyles. Ceux-ci étant directement adsorbés sur l'électrode, symbolisée par MO_x:



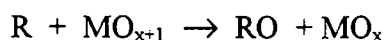
Lors de la deuxième étape, les radicaux hydroxyles adsorbés peuvent interagir avec les atomes d'oxygène déjà présents dans le réseau cristallin de l'oxyde et former ainsi l'oxyde dit de degré supérieur. On parle alors d'oxygène actif chimisorbé.



Deux cas sont maintenant possibles. En absence de produits organiques, l'oxygène chimisorbé se transforme en oxygène moléculaire et l'oxyde de départ est régénéré:



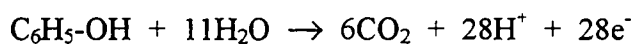
Par contre, en présence de produits organiques (R), l'oxygène chimisorbé participe à la formation sélective des produits d'oxydation (RO), comme par exemple les dérivés aromatiques du phénol (benzoquinone, hydroquinone et catéchol):



Ce mécanisme reflète donc plus le comportement de l'électrode que l'oxydation même du phénol. Cependant, il est en parfaite relation avec les quelques résultats obtenus jusqu'à présent. D'ailleurs, l'étude plus approfondie de l'oxydation du phénol sur Ti/IrO₂ constitue une partie de l'originalité de ce travail.

2.2.4.4.3 L'électrode Ti/SnO₂

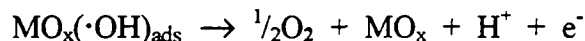
Actuellement, le mécanisme exact d'oxydation du phénol sur l'électrode Ti/SnO₂ n'est pas connu. Sur la base des expériences qualitatives qui ont été effectuées, il est cependant permis de faire des prévisions. Nous avons vu par exemple que l'électrode est peu sélective et que les produits sont oxydés en CO₂. De plus, il a été observé que le potentiel d'anode lors de l'oxydation du phénol (dans les mêmes conditions), est supérieur d'environ 0.6 Volt pour l'électrode Ti/SnO₂ par rapport à celui pour Ti/IrO₂. Ce résultat souvent rencontré dans la littérature est la conséquence directe d'une combustion électrochimique d'espèces organiques [67]. Dans le cas du phénol, la réaction d'oxydation globale s'écrit:



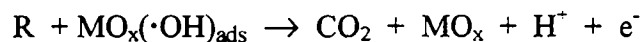
A partir maintenant des mêmes considérations qui ont été faites pour l'électrode Ti/IrO₂, où les radicaux hydroxyles sont pris comme les espèces actives du procédé, un mécanisme généralisé est proposé par Comninellis [54]. La première étape reste donc toujours la décharge de l'eau avec la formation des ·OH, suivie de leur adsorption sur l'anode (MO_x):



Dans le cas du SnO₂, il n'est pas possible d'atteindre (pour l'étain) un degré d'oxydation supérieur. Ainsi, les atomes d'oxygènes des radicaux, dits actifs, sont simplement physisorbés à la surface. Dès lors, en absence de substances organiques, les radicaux se déchargent à l'anode pour former l'oxygène moléculaire:



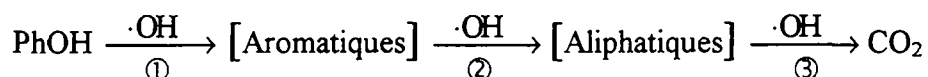
En présence maintenant de produits organiques (R), les ·OH physisorbés réagissent violemment avec ces espèces, provoquant l'ouverture du cycle aromatique, dans le cas du phénol, suivie de l'oxydation complète en CO₂:



A partir de là et pour mieux comprendre le mécanisme propre à l'oxydation du phénol, une analogie des résultats a été faite avec l'oxydation chimique par le réactif de Fenton. A haute température (140 °C) et haute pression (5 bars), seules en effet, de faibles quantités d'inter-

médiateurs aromatiques ont été observés et les produits principaux (les acides aliphatiques) ont été rapidement oxydés en CO_2 [43]. Quant à l'élimination du COT, elle avoisine les 90 %.

Il est bien connu que le réactif de Fenton génère des radicaux hydroxyles en solution, qui oxydent immédiatement les intermédiaires par attaque électrophile:



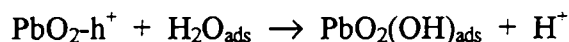
La constante de vitesse de la réaction ①, qui correspond à l'hydroxylation du phénol, est très élevée (env. $10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), alors que les réactions ② et ③, qui sont pour l'ouverture du cycle aromatique et pour la combustion finale du phénol, ont des constantes de vitesse relativement basse à température ambiante. Ces deux réactions ont des énergies d'activation élevées. Ainsi, les constantes de vitesse augmentent avec la température. A 140 °C donc, les trois réactions sont très rapides, comme c'est d'ailleurs le cas sur l'électrode Ti/SnO₂.

2.2.4.4.4 L'électrode PbO₂

Selon Fleszar [61], il apparaît que la première étape d'oxydation du phénol sur PbO₂, serait la formation du radical dihydroxycyclohexadiényle, résultant de l'attaque d'un radical hydroxyle. Ce mécanisme peut alors être fractionné en deux parties:

i) Formation des radicaux hydroxyles

Par une étude sur la photooxydation sur PbO₂ [68], un mécanisme basé sur l'activation d'un semi-conducteur-n a été proposé (l'électrode PbO₂ est certes du type conducteur métallique, mais ses propriétés électroniques incitent à un rapprochement avec les semi-conducteurs de type-n). L'activation d'un semi-conducteur-n est le procédé de transfert d'un électron des états électroniques occupés de la bande de valence vers des états libres de la bande de conduction. Il se crée ainsi un trou électronique (h^+) qui peut alors réagir avec un donneur d'électrons. Dans le cas d'une électrode semi-conductive, qui se trouve sous des conditions de polarisation anodique, il est possible que le trou se déplace vers la surface. La décomposition anodique de l'eau peut alors être considérée comme la réaction entre un trou positif et une molécule de H₂O adsorbée. Il en découle la formation d'un radical hydroxyle adsorbé:



Ces radicaux peuvent ensuite se recombiner en oxygène et en H₂O. En présence maintenant de molécules de phénol, elles aussi adsorbées, une réaction compétitive a lieu. C'est l'oxydation proprement dite du phénol.

ii) Oxydation du phénol

Selon Fleszar [61], le phénol adsorbé à la surface de PbO₂ peut réagir avec le radical hydroxyle et former le radical dihydroxycyclohexadiényle ①, comme le montre la Fig.2.29:

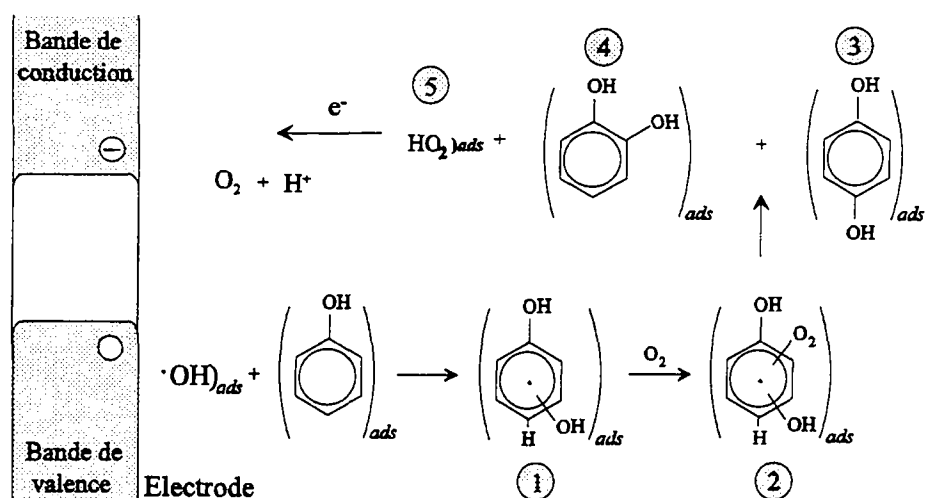


Fig.2.29 Mécanisme d'oxydation du phénol sur PbO₂. ① Radical dihydroxycyclohexadiényle, ② Radical peroxycyclohexadiényle, ③ Hydroquinone, ④ Catéchol, ⑤ Radical HO₂.

La substitution du groupe OH se fait généralement en position ortho ou para. Ensuite, par addition d'oxygène moléculaire, le radical peroxycyclohexadiényle ② se forme. Celui-ci subit alors des transformations et forme l'hydroquinone ③ et le catéchol ④, en libérant le radical HO₂ ⑤. Finalement, l'électron non apparié de ce radical est transféré dans la bande de conduction de PbO₂ et HO₂ se décompose en O₂ et H⁺.

La suite du mécanisme n'a pas la même séquence réactionnelle par rapport à l'hydroquinone ou au catéchol. En effet, aucun radical tri-hydroxylé ne se forme. Il semble néanmoins que l'ouverture du cycle aromatique soit la conséquence logique de la réaction entre les radicaux hydroxyles et les produits intermédiaires de l'oxydation du phénol.

2.2.4.4.5 L'électrode CoMn₂O₄

Une des rares études effectuées sur cette électrode de type spinelle est celle de Beck [69], qui propose un mécanisme général d'oxydation anodique de substances organiques. Aucune autre étude ne parle en effet d'essais préparatifs avec le phénol ou ne propose un mécanisme d'oxydation spécifique au phénol.

Ainsi, la réaction à l'anode passe par une étape préalable d'adsorption des produits organiques, largement discutée par Wendt [70]. A partir de ce concept, on peut distinguer deux mécanismes réactionnels probables:

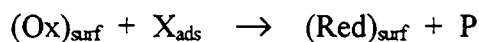
- La surface de l'anode est "inerte", elle ne montre en effet aucune activité rédox. L'échange d'électrons entre la surface et les produits à oxyder se fait donc directement, sans provoquer de changement de degré d'oxydation des métaux du spinelle.

• Pour des métaux de transition, ce mécanisme ne peut s'appliquer, puisque dans le réseau cristallin, ils existent déjà sous plusieurs états d'oxydoréduction. Les transitions électroniques peuvent ainsi avoir lieu entre la surface et les produits. On appelle d'ailleurs ce mécanisme la catalyse hétérogène d'oxydoréduction [71].

De façon tout à fait générale, on peut dissocier ce mécanisme en deux étapes. Lors de la première, les centres actifs de la surface (le manganèse, dans le cas du spinelle CoMn_2O_4) sont oxydés:



Il s'agit ici d'une étape électrochimique, où z électrons sont perdus par le réducteur pour former l'oxydant qui maintenant réagit chimiquement avec les produits organiques adsorbés:



Les nouveaux produits P sont formés, alors que le réducteur est recyclé. De plus, en tenant compte du dégagement d'oxygène et de la tendance qu'a le spinelle CoMn_2O_4 à se dissoudre, un mécanisme global d'oxydation des produits organiques peut maintenant être proposé [69]:

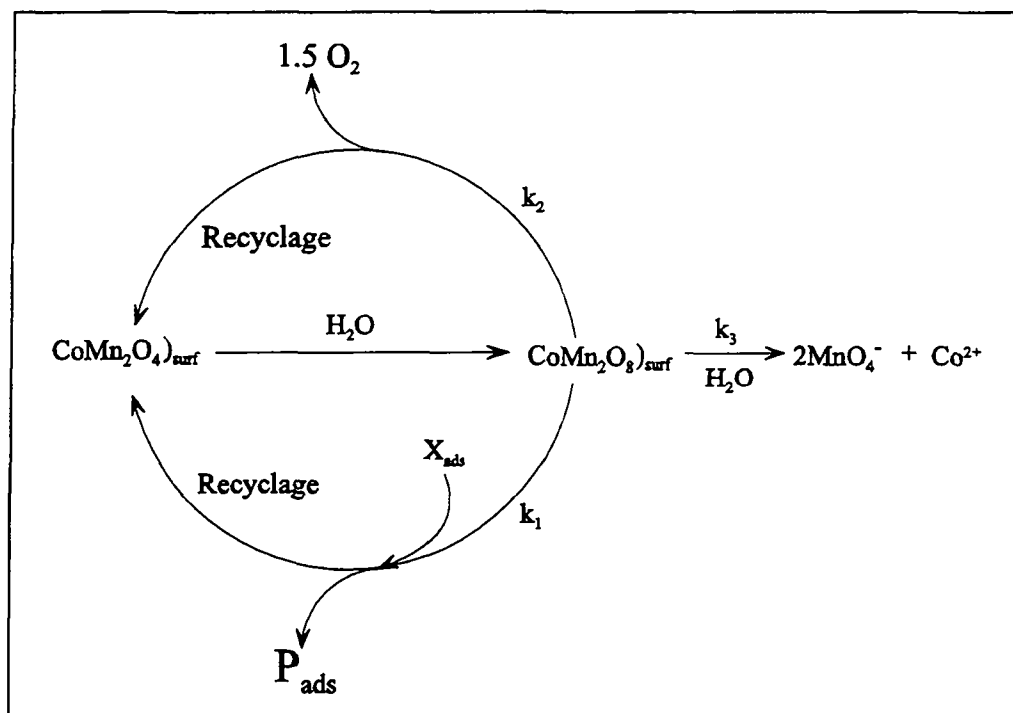


Fig.2.30 Schéma général de l'oxydation de produits organiques sur CoMn_2O_4 [69].

La Fig.2.30 fait apparaître trois constantes de vitesse de réaction, que ce soit pour l'oxydation chimique des produits organiques (k_1), ou pour le dégagement d'oxygène (k_2), ou pour la dissolution de l'oxyde supérieur en oxydes simples (k_3). Les mêmes auteurs [69] ont également pu établir, sur la base de mesures cinétiques, la séquence suivante:

$$k_1 > k_2 \gg k_3$$

Il est bien connu que les oxydes de manganèse réagissent rapidement avec les substances organiques, ce qui explique que k_1 soit nettement plus grand que k_2 et k_3 . Le dégagement d'oxygène (k_2) est aussi relativement important sur ces oxydes et engendre des mécanismes où les spinelles passent par des degrés d'oxydation supérieurs. Quant à la constante de vitesse k_3 , elle renseigne sur la stabilité de l'électrode.

2.2.4.4.6 Mécanisme générale de l'oxydation du phénol

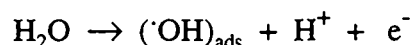
2.2.4.4.6.1 Introduction

Comme on aura pu s'en rendre compte, les mécanismes d'oxydation du phénol dépendent du type d'électrode utilisée. Ils paraissent tous aussi différents les uns des autres, et actuellement, aucun d'eux n'a pu être démontré avec certitude. Leur complexité fait que les théories avancées sont à la fois très générales et bien particulières à l'une ou l'autre des électrodes. De plus, plusieurs réactions peuvent avoir lieu simultanément, telles que le dégagement d'oxygène, la formation de radicaux hydroxyles ou encore des réactions de transformation de surface de l'électrode.

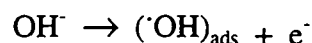
C'est pourquoi dans un premier temps, nous allons proposer un schéma général sur l'oxydation des produits organiques [54]. Ce mécanisme reprend en fait ceux proposés pour les électrodes de Ti/IrO₂ et de Ti/SnO₂. Quant à l'oxydation du phénol, nous proposerons plus loin un schéma réactionnel qui résume les différents résultats montrés précédemment, mais qui émane surtout d'une synthèse de nombreuses études [50].

2.2.4.4.6.2 Décomposition de l'eau

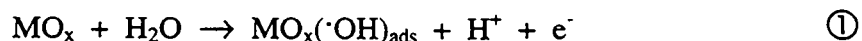
Lors de l'électrolyse de l'eau, il semble que la première étape produise des radicaux hydroxyles ·OH directement adsorbés à la surface de l'électrode [72]. La quantification de ces espèces très réactives fera d'ailleurs l'objet d'une recherche plus approfondie ultérieurement (§ 5.1), pour l'instant, notons simplement la réaction de formation suivante, en milieu acide:



En milieu basique, il faut considérer la décharge des anions hydroxyles:



Ces radicaux sont considérés comme les intermédiaires probables lors des mécanismes anodiques de transfert d'oxygène pour les espèces organiques [73]. Dans les deux milieux, les radicaux ·OH sont produits à la surface de l'anode de type oxyde (symbolisée par MO_x) selon la réaction:



2.2.4.4.6.3 La Conversion et/ou Combustion électrochimique

Selon le modèle proposé par Comninellis [54], l'oxydation électrochimique des produits organiques peut conduire à deux chemins réactionnels: La **conversion** et/ou la **combustion** électrochimiques. Lors de la conversion, les produits organiques sont oxydés sélectivement, mettant ainsi en évidence la sélectivité de l'électrode. Par contre, lors de la combustion, les produits sont complètement oxydés en CO_2 . Le schéma réactionnel de la Fig.2.31 résume ces différentes étapes:

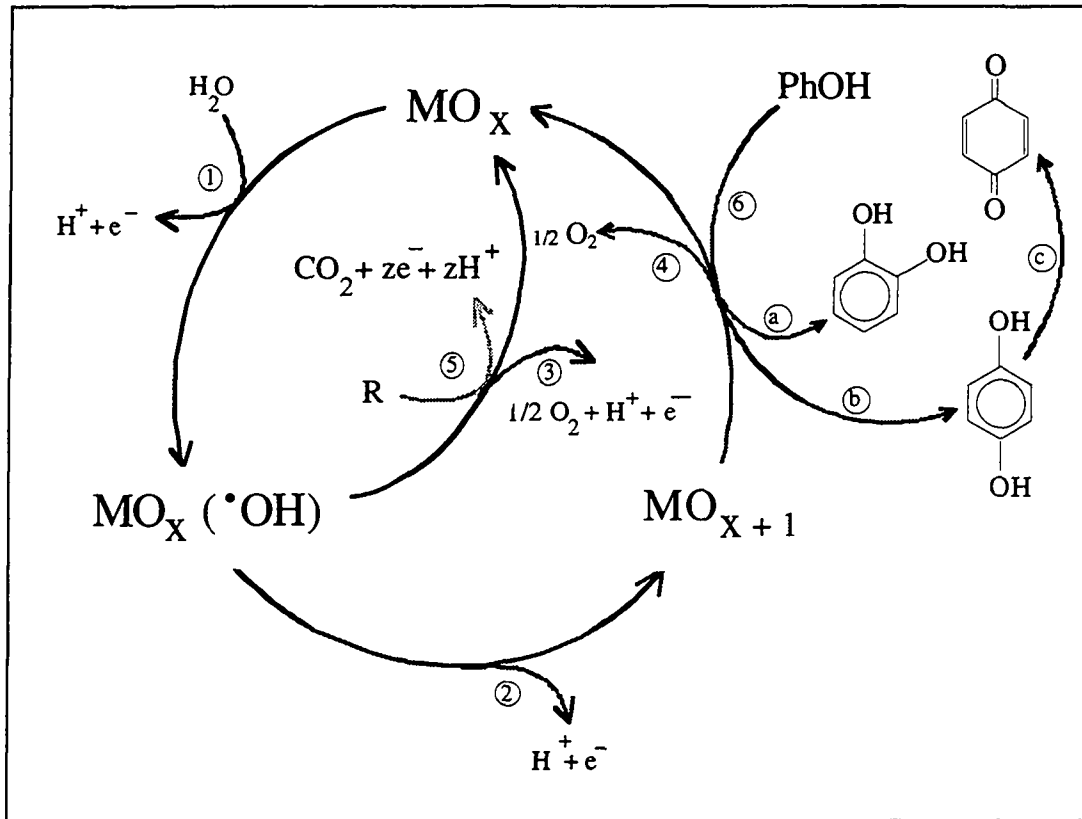


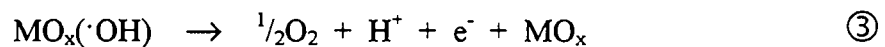
Fig.2.31 Schéma général lors de la conversion et/ou combustion électrochimique du phénol (R) avec dégagement simultané d'oxygène.

- ① Décomposition de l'eau (Etape électrochimique).
- ② Incorporation des atomes d'oxygène dans le réseau cristallin du métal (Le degré d'oxydation augmente).
- ③ Décharge des radicaux. Dégagement d'oxygène.
- ④ Dégagement de l'oxygène par décomposition de MO_{x+1} .
- ⑤ Combustion des organiques.
- ⑥ Réaction sélective avec les organiques (Réaction chimique) et formation de:
 - a Catéchol
 - b Hydroquinone
 - c Benzoquinone

Une fois le radical hydroxyle adsorbé, il peut interagir avec l'oxygène déjà présent dans le réseau cristallin de l'anode et s'y incorporer, engendrant l'oxyde dit supérieur, MO_{x+1} :

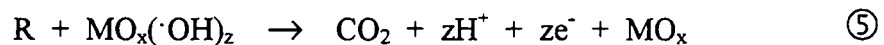


Il apparaît donc que l'oxygène actif peut se trouver dans deux états d'adsorption à la surface de l'électrode. On parle d'oxygène **physisorbé** pour les radicaux hydroxyles adsorbés et d'oxygène **chimisorbé** lorsqu'il s'incorpore dans le réseau. S'ils ne réagissent pas avec les produits organiques, ces intermédiaires se décomposent pour former l'oxygène moléculaire, selon:



Les mécanismes de dégagement d'oxygène sont évidemment beaucoup plus complexes et dépendent surtout de la nature de l'électrode, ainsi que du milieu électrolytique. Considérons simplement pour l'instant les étapes ③ et ④ comme globales.

En présence de produits organiques (R), l'oxygène actif physisorbé ($\cdot OH$) peut engendrer préférentiellement leur oxydation complète en CO_2 . Alors que les espèces actives chimisorbées (MO_{x+1}) initient plutôt la formation sélective d'autres produits organiques (RO):



Pour des électrodes où la conversion des produits organiques est dominante, la concentration des radicaux hydroxyles adsorbés en surface doit avoisiner zéro. Ainsi donc, la vitesse de transition des atomes d'oxygène dans le réseau cristallin ② doit être nettement supérieure à celle de formation des radicaux ①. Les électrodes de ce type sont réputées pour avoir de nombreux sites actifs en surface (trous, défauts d'oxygène) favorisant la conversion électrochimique.

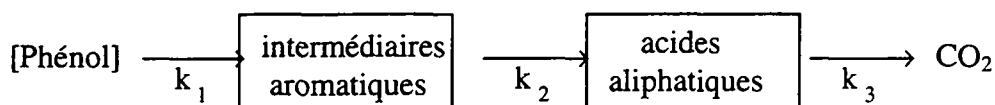
Pour une combustion totale des produits, la concentration en surface des radicaux doit être très grande. C'est le cas des électrodes qui n'offrent pas la possibilité à leur cation métallique de passer par un état d'oxydation supérieur. Mais finalement, la conversion et la combustion électrochimiques représentent, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, deux cas réactionnels extrêmes. Jamais l'un ne se produit complètement au détriment de l'autre. Il s'agit en fait de deux processus simultanés.

2.2.4.4.6.4 Mécanisme d'oxydation électrochimique du phénol

Le mécanisme réactionnel proposé par Gattrell [50], essaie au mieux de décrire la transformation du phénol soumis à l'oxydation. Trois lignes directrices marquent ce schéma: la formation de produits intermédiaires **aromatiques** et **aliphatiques**, la dégradation totale du phénol en CO_2 (pour autant que l'oxydation soit poussée assez loin) et la formation de **polymères**:

La première étape est une réaction radicalaire, par l'attaque des radicaux hydroxyles adsorbés qui provoquent la formation des radicaux phénoxy et/ou l'oxydation électrochimique directe. Ces derniers sont d'ailleurs responsables (selon leur concentration et leur durée de vie) des réactions de polymérisation à la surface de l'électrode (cf. Fig.2.32). En continuant l'oxydation, d'autres intermédiaires se forment (hydroquinone, benzoquinone, catéchol). Selon la nature de l'électrode, les produits aromatiques vont ouvrir leur cycle et les acides aliphatiques ainsi formés peuvent encore s'oxyder. Dès lors, on parle de combustion du phénol en CO_2 (cf. Fig.2.32).

En termes de vitesse de réaction, l'oxydation du phénol peut se décomposer selon la séquence suivante:



La constante de vitesse k_1 pour l'hydroxylation du phénol est très élevée [13] ($k_1 = 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cette réaction est considérée comme très rapide et contrôlée par la diffusion. Les constantes k_2 (ouverture du cycle aromatique) et k_3 (combustion) sont relativement lentes à température ambiante et valent $10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement [13].

Ces trois constantes de vitesse (k_1 , k_2 et k_3 , y compris celle pour le dégagement d'oxygène, k) dépendent fortement de la nature de l'électrode. Une étude comparative [56] a du reste montré l'influence de deux électrodes (Pt et Ti/SnO_2) sur le comportement de ces constantes:

| | k | k_1 | k_2 | k_3 |
|---------------------------|---------|--------|---------|--------|
| Pt | moyenne | élevée | moyenne | lente |
| Ti/SnO₂ | lente | élevée | élevée | élevée |

Tableau 2.4 Influence de la nature de l'électrode sur k (dégagement d'oxygène), k_1 (hydroxylation), k_2 (ouverture du cycle) et k_3 (combustion).

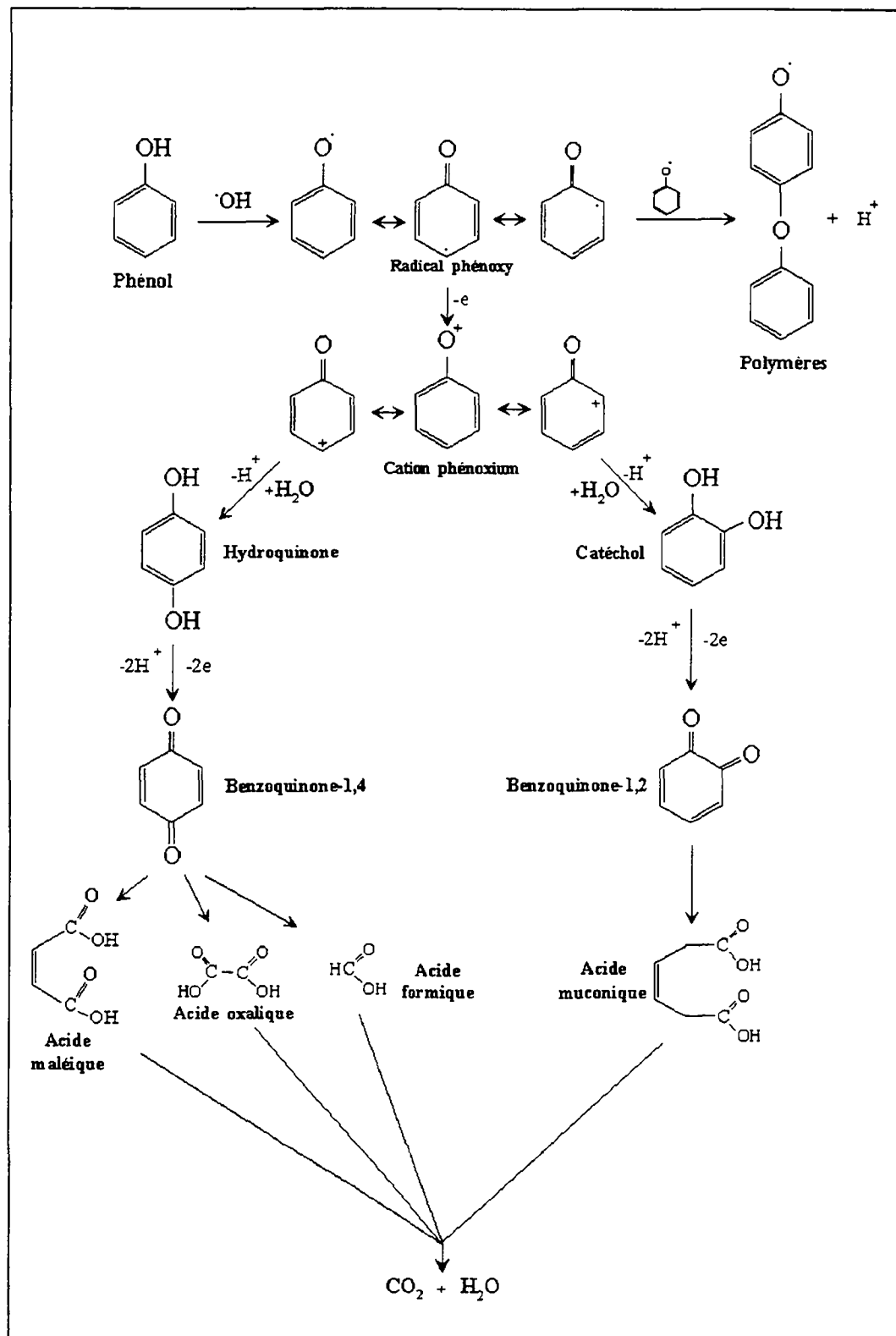


Fig.2.32 Schéma général du mécanisme d'oxydation du phénol.

2.2.4.5 FORMATION DU FILM DE POLYMERES

2.2.4.5.1 Introduction

Il est maintenant bien connu que les réactions électrochimiques peuvent être complètement inhibées par l'adsorption de faibles quantités de produits sur la surface de l'électrode. Ce phénomène, largement utilisé pour protéger les métaux contre la corrosion, résulte souvent de la formation d'un film de polymères. Ce film possède des propriétés de perméabilité sélective. Par exemple, Gileadi et al. [74] ont remarqué lors de l'oxydation électrochimique des bromures et des iodures, que la présence de phénol inhibait la réaction, alors que l'électrolyse de l'eau (formation de O_2) n'était pas affectée.

Les hypothèses qui ont été faites dans la partie précédente (§ 2.2.4.2, Essais préparatifs), indiquent la présence de polymères adsorbés sur certaines électrodes. Néanmoins, la nature exacte de ces espèces n'a toujours pas été reconnue expérimentalement. Dans cette partie, nous présentons l'étude qui a été menée par Bruno [75] sur la formation du film de type "oxyde polyphényle" (OPP) sur des électrodes métalliques, comme le platine. Les investigations ont été faites lors de l'électrolyse de phénols disubstitués et notamment le 2,6-xylénol (2,6-diméthylphénol) sur une électrode de fer. Il s'agit donc de conditions expérimentales bien particulières et paraissant à priori fort distinctes de celles qui sont présentées dans ce travail. Cependant, d'après les auteurs, la théorie proposée ici pour le 2,6-xylénol s'applique à la plupart des phénols, même non substitués et notamment le phénol. En effet, la nature du film formé à partir du 2,6-xylénol est en tout point similaire à celle pour le phénol. Quant à l'électrode utilisée, nous verrons plus loin qu'elle ne modifie pas la nature du film, mais simplement qu'elle engendre la formation plus ou moins rapide de celui-ci. En outre, il ne s'agit ici que d'une étude qualitative et non quantitative de la formation du film.

Nous verrons entre autres quelques-unes des méthodes utilisées pour suivre la formation du film, ainsi que les propriétés physiques du film. Finalement, nous proposerons un mécanisme pour la formation du film de polymères à partir d'une solution de phénol. Ce mécanisme est inspiré de celui proposé pour le 2,6-xylénol.

2.2.4.5.2 Méthodes d'analyse du film

Notons tout d'abord que les expériences d'oxydation sont effectuées en milieu fortement basique ($pH \gg pK_a(\text{phénols})$), afin que la concentration des phénates soit maximale et que la réaction conduise à la formation du phénate radicalaire. Cette condition limite en fait l'oxydation directe des phénols en quinones. La concentration initiale du 2,6-xylénol est de 100 mM.

2.2.4.5.2.1 Mesure du coefficient de friction

Cette méthode consiste à mesurer le coefficient de friction dynamique (μ) d'une plaque de quartz polie glissant lentement sur l'électrode. De reporter simultanément ce coefficient et le courant d'anode en fonction du potentiel appliqué, permet de prédire avec précision si une réaction électrochimique modifie l'état de surface de l'électrode. Dans le cas du 2,6-xylénol,

trois domaines de potentiels différents ont été observés, sur une plage de balayage allant de 0 à 1.5 Volt (vs. SCE):

i) **de 0 à 0.5 Volt:** le coefficient de friction est identique à celui mesuré en absence de 2,6-xylénol ($\mu = 0.32$). Le courant d'oxydation commence à augmenter seulement à partir de 0.45 Volt. Dans ce domaine, l'électrode ne subit donc pas de modification.

ii) **de 0.5 à 1.0 Volt:** A partir de 0.5 V (début de l'oxydation), la valeur du coefficient augmente pour atteindre un maximum ($\mu = 0.40$). Le courant atteint également un maximum à 0.8 V, puis diminue rapidement. C'est donc dans cette zone que le film se forme, car la passivité de l'électrode provoquant la diminution du courant d'oxydation, indique bien que des espèces se sont adsorbées.

iii) **de 1.0 à 1.5 Volt:** Ni le coefficient de friction, ni le courant ne varient. Le premier reste à $\mu = 0.40$ et le second à une valeur proche de 0 mA. Ainsi, la formation du film est stationnaire et l'électrode rendue totalement passive par l'accumulation d'un film adhérent et empêchant la migration des ions phénates vers l'électrode.

2.2.4.5.2.2 La mesure de mouillabilité

Une façon de mesurer la mouillabilité d'une surface, est de mesurer l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur cette surface. Ainsi, dans le cas de l'électrode de Fe, l'angle de contact avant la formation du film est de 0° . Le métal est donc totalement hydrophile. Par contre, après l'expérience d'oxydation du 2,6-xylénol, cet angle passe à environ 100° , indiquant un fort caractère hydrophobe du film.

2.2.4.5.2.3 Mesure de l'épaisseur

Cette mesure s'effectue généralement par méthode optique ou électrique. Cette dernière mesure en fait la capacité du film pris "en sandwich" entre deux miroirs de cuivre. Sous l'effet de variations locales du champ électrique, l'épaisseur du film n'est pas constante. Elle se situe, dans le cas du film de type oxyde polyphényle, entre 500 et 1000 Å. En marge de cette mesure, notons que le film garde toutes ses propriétés indéfiniment pour des températures allant jusqu'à 150°C , mais qu'il se dénature après seulement 10 minutes à 350°C .

2.2.4.5.3 Influence des conditions d'oxydation sur la formation du film

2.2.4.5.3.1 Influence de la nature de l'anode

Le même phénomène de passivation a été observé pour des électrodes comme l'or, le platine, le titane ou encore le zinc. Il a été observé que l'oxydation du 2,6-xylénol est plus rapide sur des métaux nobles comme l'or ou le platine. En effet, ces deux métaux ne sont pas oxydés. Le zinc ou le titane, sont quant à eux souvent recouverts d'une fine couche d'oxyde et la

formation du film est plus lente. Pour l'aluminium ou le plomb, par exemple, la formation du film n'a pas lieu, car ils sont recouverts en permanence d'une épaisse couche d'oxyde.

2.2.4.5.3.2 Influence du solvant

Le film peut se former pour autant que la forme monomère soit soluble dans un solvant, mais que le polymère y soit insoluble. Ainsi, tous les solvants vérifiant cette règle, peuvent être généralement utilisés.

2.2.4.5.3.3 Influence du pH

Afin de limiter l'oxydation des phénols en quinones, il est important de travailler en milieu alcalin. Le film peut néanmoins se former en milieu acide, mais à moins grande échelle. Par contre, en milieu fortement basique, la haute concentration des OH^- n'est pas favorable à la formation du film.

2.2.4.5.4 Mécanisme de formation du film

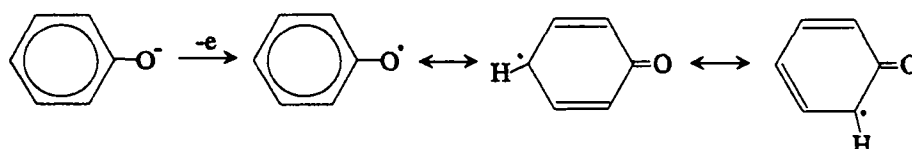
Une théorie basée sur les mécanismes classiques des réaction de polymérisation a donc été proposée par Bruno [75] pour la polymérisation électrochimique du 2,6-xylénol. Cette théorie s'applique aussi bien dans le cas du phénol. Dans le cas du 2,6-xylénol, c'est la position para qui est fortement activée et toute attaque d'une autre espèce se fera préférentiellement à cet endroit. Dans le cas du phénol, qui n'est pas substitué, ce sont les positions ortho et para qui sont statistiquement les plus actives.

Par contre, l'encombrement stérique des molécules, défavorise la position ortho. Par exemple, pour le 2,4-diméthylphénol, où la position ortho est la seule position activée, aucune formation de polymères n'a été décelée. Nous allons donc montrer ci-dessous le mécanisme de Bruno adapté pour l'oxydation du phénol.

Le mécanisme de polymérisation considéré pour la formation d'un film de type "oxyde polyphénilique", est une série alternée d'étapes radicalaires et ioniques, selon le modèle:

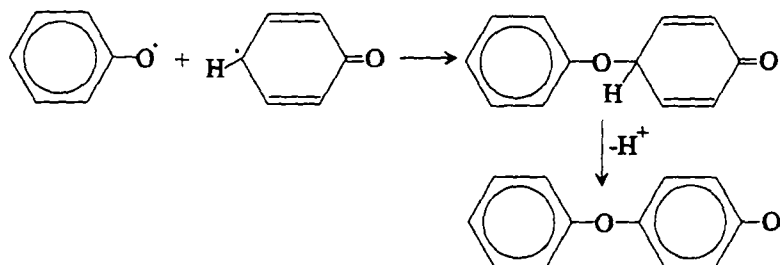
i) Initiation

En milieu basique ($\text{pH} > \text{pK}_a$), le phénol se trouve sous sa forme déprotonée. Ainsi, l'oxydation du phénate produit le radical phénate (ou radical phénoxy). Celui-ci présente trois formes stabilisées par mésomérie:

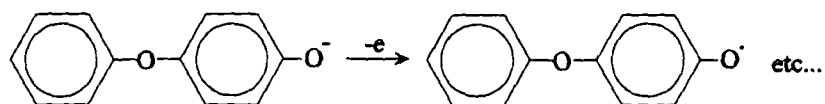
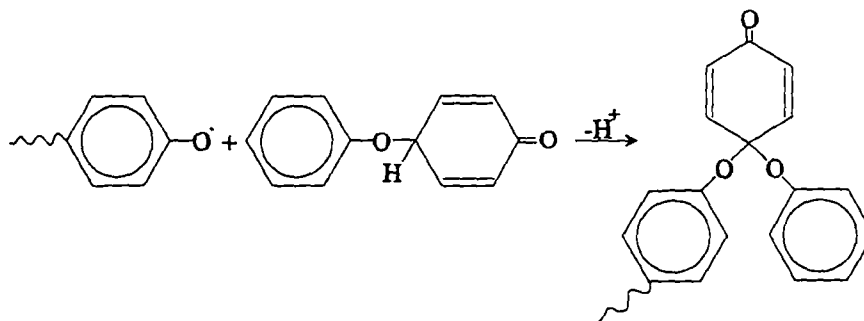


ii) Propagation

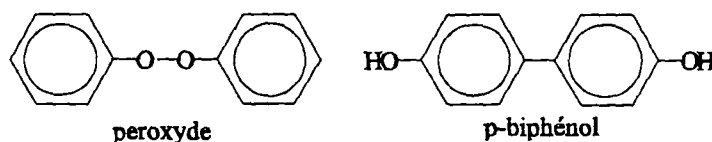
La forme mésomère stabilisée en position para va orienter la polymérisation selon un couplage dit "tête-à-queue" de deux radicaux phénates. Toujours en milieu alcalin, il s'ensuit une déprotonation du dimère formé:



par propagation, ce dimère subit une nouvelle oxydation et un électron est libéré, comme lors de l'initiation. Et ainsi de suite. Notons que le même enchaînement se fait également sur la position ortho.

**iii) Terminaison**

Ce mécanisme part du principe que les centres réactionnels sont toujours à proximité de la surface de l'électrode et c'est ce qui explique l'uniformité et la forte adhésion du film formé sur l'électrode. Cependant, il peut apparaître des réactions parasites lors de l'oxydation du phénol en polymères. Elles naissent de couplages différents des radicaux phénates. Par exemple un couplage "tête-à-tête" conduit à la formation d'un peroxyde très instable, alors qu'un couplage "queue-à-queue" conduit à la formation d'un p-diphénol.



Finalement et comme le suggèrent les auteurs [75], ce mécanisme peut s'appliquer à tout type d'électrodes, pour autant que le potentiel d'oxydation de l'anode soit supérieur à celui d'oxydation du phénate. Comme nous avons pu nous en rendre compte dans cette partie, l'étude qualitative du film est relativement aisée, ceci notamment grâce à la haute performance

des techniques d'analyse. Le mécanisme de formation, quant à lui, repose sur des suppositions inspirées des résultats de ces analyses, mais également sur des notions générales des réactions de polymérisation. Mais la grande inconnue de cette théorie du film est certainement la quantification du phénomène. Jusqu'à présent, aucune étude allant dans ce sens n'a permis la mesure directe de la distribution de masse molaire des polymères formés.

Par contre, Gattrell [50] propose par une méthode indirecte, ou plutôt par voie de déduction à partir de bilans de masse et de charge, d'estimer la fraction de phénol oxydée en polymères. Il considère donc toutes les réactions qui se déroulent lors de l'oxydation du phénol, y compris le dégagement d'oxygène (Fig.2.33), ainsi que les bilans:

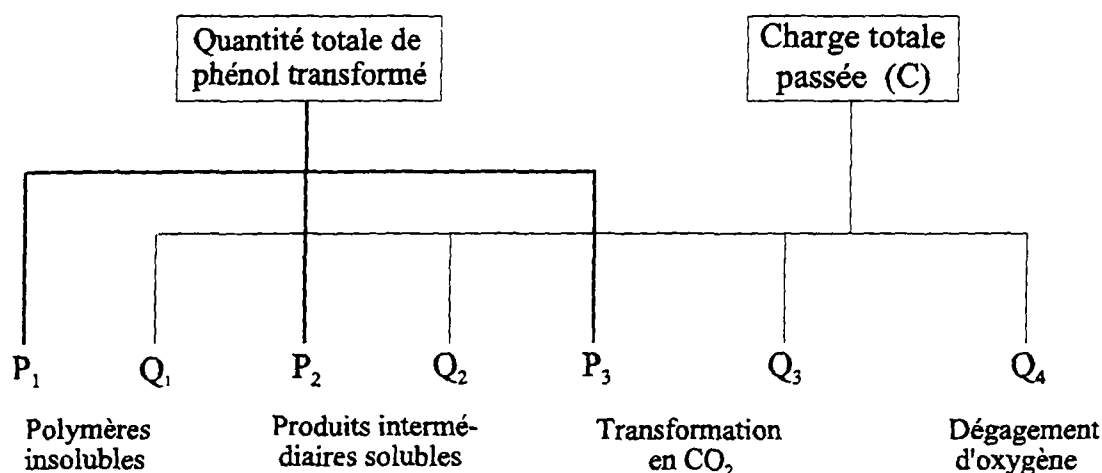


Fig.2.33 Histogramme généralisé de l'oxydation du phénol. P_1 , P_2 et P_3 : Quantités de polymères, produits intermédiaires solubles et CO_2 . Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4 : Charges consommées pour la formation des polymères, produits intermédiaires solubles, CO_2 et O_2 .

Bilan de charge: $Q_1 = z_1 F \cdot P_1$ (2.2)

$$Q_2 = z_2 F \cdot P_2 \quad (2.3)$$

$$Q_3 = z_3 F \cdot P_3 \quad (2.4)$$

$$Q_4 = z_4 F \cdot P_4 \quad (2.5)$$

$$Q_{\text{Totale}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 \quad (2.6)$$

Bilan de masse (mol): $P_{\text{Totale}} = P_1 + P_2 + P_3$ (2.7)

Courant (rendement) $\eta_c = (Q_T - Q_4) / Q_T$ (2.8)

avec:

z = nombre d'électrons

P = quantité des produits (mol)

F = Faraday = 96'487 (C/mol)

Q = charge (C)

η_c = rendement de courant

pour l'oxydation du phénol

Remarque: z_1 est le nombre d'électrons libérés par mole de phénol pour former les polymères. $z_1 = 2(n-1)/n$, où n est le nombre de monomères dans le polymère. z_2 est le nombre d'électrons libérés par mole de phénol pour former les produits intermédiaires [$z_2 = 2$ (hydroquinone, catéchol), 4 (benzoquinone), 22 (acide oxalique)]. z_3 est le nombre d'électrons libérés pour oxyder totalement une mole de phénol (CO_2). $z_3 = 28$.

Ce modèle cherche donc à déterminer la quantité de polymères P_1 . Les valeurs de P_2 et z_2 (produits intermédiaires) sont connues, de même que P_T et Q_T et z_3 . Quant à z_1 , il a été pris ici comme valant 1.6. Pour résoudre ce problème, il apparaît un système de six équations (éq. (2.2)-(2.7)), mais avec 7 inconnues (la quantité d' O_2 formé n'a pas été mesuré par Gattrell). La solution peut être donnée sous forme d'équation linéaire d'une droite et qui exprime P_1 en fonction de η_c :

Gattrell s'est donc imposé plusieurs potentiels d'anode (vs. SCE) et a reporté P_1 par rapport au rendement de courant (η_c) de la réaction d'oxydation du phénol, sur une électrode en graphite. Les droites de la Fig.2.34 ont été établies dans des conditions d'électrolyse acide, à température ambiante et pour une concentration initiale de phénol de 10 mM. L'acquisition des mesures s'est faite sur la première heure d'expérience.

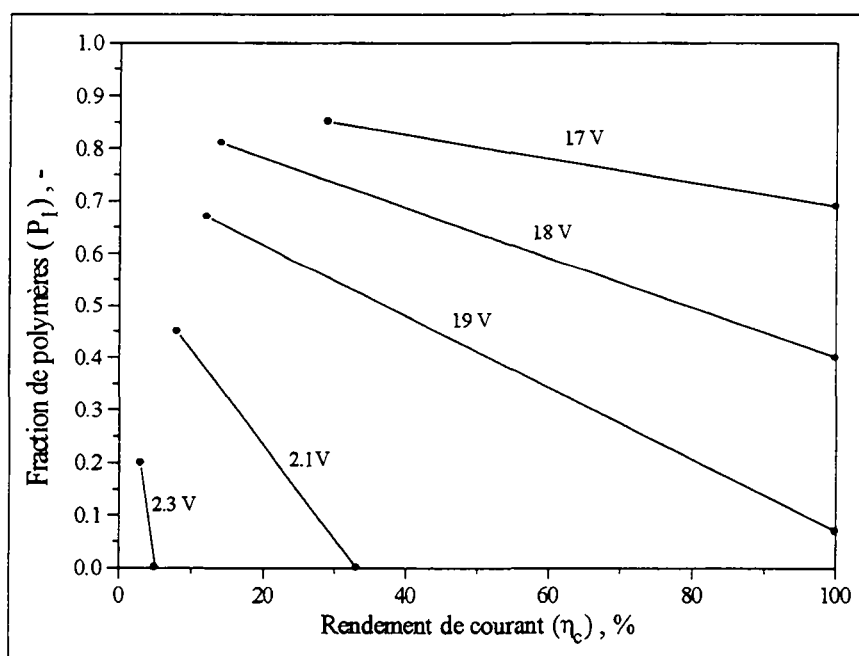


Fig.2.34 Représentation graphique de P_1 en fonction du rendement de courant pour l'oxydation du phénol (η_c), pour 5 potentiels d'anodes (1.7, 1.8, 1.9, 2.1 et 2.3 V, vs. SCE). $[\text{PhOH}]_0 = 10 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 3$. Anode: graphite.

Il ressort de cette figure qu'au plus faible potentiel, le phénol qui a réagi est presque entièrement transformé en polymères. A 2.3 Volts (vs. SCE), la fraction de polymères formés diminue rapidement avec le rendement de courant qui augmente, signifiant donc que la quantité de produits intermédiaires formés augmente. Il a en effet été observé, que la quantité de quinones et d'acides organiques formés augmente avec le potentiel. Cette figure montre également que les hauts potentiels favorisent l'électrolyse de l'eau (formation de O_2).

2.2.5 DISCUSSION

Au travers de cette partie bibliographique, nous avons essayé de donner un aperçu conceptuel sur l'oxydation électrochimique du phénol et sur la formation des radicaux hydroxyles par voie électrochimique. Pour chaque électrode ou pour chaque expérience présentée, nous avons voulu, malgré le peu d'information sur ces domaines, être le plus exhaustif possible. Rares sont cependant les études qui ont tenté d'aborder, ces quinze dernières années, la combinaison entre l'oxydation du phénol ou les radicaux hydroxyles et l'électrochimie. Il apparaît donc encore de nombreuses lacunes, tant au niveau des investigations, qu'à celui de la rigueur expérimentale. Les études semblent quelque peu incohérentes entre elles et les résultats sont présentés sous forme pour le moins sporadique.

Tout d'abord, concernant l'oxydation électrochimique du phénol, il y a plusieurs remarques importantes à formuler, qui tiennent essentiellement de la systématique de l'étude. En électrochimie, en effet, lorsque l'on veut mettre en évidence l'oxydation d'un produit sur un type d'électrode, certaines démarches sont nécessaires, voire indispensables. Nous en donnons quelques-unes ci-dessous:

- Suivi analytique de la disparition du produit et de l'apparition des produits intermédiaires formés, par HPLC, DCO et COT.
- Mesure du dégagement d'oxygène par la méthode du Mass-Flow Meter.
- Estimation du rendement de courant pour les produits intermédiaires, de la sélectivité de la réaction ou encore du taux de conversion du produit de départ.
- Influence des conditions d'oxydation sur l'évolution de la concentration du produit de départ et de celle des produits formés. Ces conditions sont généralement la température, le pH, la densité de courant ou le potentiel appliqués, la concentration initiale du produit, etc...
- Bilans de matière (produits organiques + polymères + CO₂ + ...) et de charges (produits organiques + O₂).
- Mesures électrochimiques, comme par exemple la voltamétrie cyclique ou linéaire, ou encore l'établissement de courbes courant-tension, etc...

Par contre, si l'on veut mettre plus en évidence la nature ou le comportement d'une électrode par rapport à l'oxydation électrochimique d'un produit, alors là également, d'autres expériences sont judicieuses:

- Reproductibilité de l'électrode en suivant l'oxydation du produit sur un même type d'électrode, mais préparée différemment.
- Vieillesse de l'électrode en suivant par exemple la disparition du produit sur plusieurs expériences enchaînées, ou en suivant la tension d'anode sur les mêmes expériences.

Important! Pour qu'ils soient comparables entre eux, ou entre différents auteurs, les résultats de ces études doivent être exprimés en unités comparatives, par exemple en $Ah l^{-1}$. Ainsi, nous suivrons la disparition du phénol en fonction de la charge passée et non pas simplement en fonction du temps.

A propos maintenant des radicaux hydroxyles, lorsque l'on veut quantifier leur formation sur un type d'électrode, là également, une démarche systématique s'impose:

- Mise au point de la technique d'analyse. Influence des conditions d'oxydation sur l'absorbance dans la cas de la p-nitrosodiméthylaniline (RNO) , comme par exemple, la concentration de RNO, le pH ou la température. Etude du comportement de RNO par mesures de voltamétrie cyclique.
- Suivi de l'évolution de l'absorbance de RNO en fonction de la charge passée ($Ah l^{-1}$), pour les différents types d'électrode.
- Vieillessement des électrodes dans les conditions d'oxydation requises, en suivant la diminution de l'absorbance.
- Réactions d'inhibition entre les radicaux $\cdot OH$ et RNO en présence d'un produit compétiteur, en suivant l'absorbance de la solution en fonction de la charge passée et de la concentration du produit.

Il est certes vrai que dans cette partie bibliographique nous avons eu un aperçu de tous les points susmentionnés, autant pour l'oxydation électrochimique du phénol que pour la formation des radicaux hydroxyles, mais de façon diffuse et fragmentée. Aucune étude en effet n'a montré, pour une électrode donnée, une démarche systématique et cohérente. Sous forme d'un tableau éloquent, nous montrons en guise de résumé, les points essentiels qui ont été traités ou non, pour chaque électrode présentée dans cette partie. Nous évaluons la façon dont sont traités chacun de ces points pour chaque électrode, de la manière suivante:



Etude inexistante.



Etude incomplète et non reproductible.



Etude assez approfondie et reproductible.



Etude modèle, idéale.

A la vue du Tableau 2.5, nous pouvons mieux nous rendre compte maintenant de la disparité des études ayant trait au domaine. Il est vrai cependant que de prétendre à une étude complète pour chaque électrode implique une masse considérable de travail.
















































| | Graphite | Pt | IrO ₂ | SnO ₂ | PbO ₂ | CoMn ₂ O ₄ |
|---|---|---|------------------|---|---|---|
| Disparition du phénol |   |   | |   |   | |
| Apparition des produits |  |   | |  |   | |
| Analyses (DCO, COT) |  |  | |  |   | |
| Mesure du dégagement d'O ₂ | | | | |  | |
| Sélectivité de la réaction, rendement de courant | |   | |  | | |
| Influence des conditions d'oxydation (T, pH, i ou V, conc.) |   |   | |  |    | |
| Vieillessement, reproductibilité | | | | |   | |
| Mesures électrochimiques (Voltamétrie cyclique, ...) | |  | |  |  | |
| Mécanisme d'oxydation du phénol | |  | |  |    |   |
| Formation des ·OH | |   | | |   | |

Tableau 2.5 Evaluation des investigations bibliographiques sur l'étude du comportement d'électrodes, lors de l'oxydation du phénol.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de séparer l'étude du comportement des électrodes lors de procédés d'oxydation anodique, en trois parties principales et selon les buts à atteindre:

① **Les essais préparatifs en présence de phénol**, c'est-à-dire tout ce qui concerne l'oxydation du phénol: apparition des produits, influence des conditions d'oxydation, rendements de courant, sélectivité, vieillissement, etc. Le but ici est de mettre en évidence le caractère **sélectif ou/et combustif** des électrodes.

② **La voltamétrie cyclique en présence de phénol**, c'est-à-dire la mise en évidence de l'influence de la nature de l'électrode sur l'oxydation du phénol. Le but est de mettre en évidence la passivation des électrodes par **la formation d'un film de polymères** à la surface.

③ **La formation électrochimique des radicaux hydroxyles**, c'est-à-dire la mise en évidence de l'influence de la nature de l'électrode sur la production des $\cdot\text{OH}$. Le but est ici d'étudier la production des $\cdot\text{OH}$, selon la nature des électrodes.

Nous n'allons évidemment pas étudier ces trois parties pour chaque électrode, mais plutôt procéder à une sorte de synthèse des études bibliographiques que nous avons présentées précédemment. Pour cela, nous avons fait un choix d'électrodes pour chacune des trois parties:

Partie ①

Electrode Ti/IrO₂: c'est une électrode de type DSA[®], très récente. Peu d'études ont été effectuées dans le domaine de l'oxydation électrochimique. Elle est facile à préparer, peu coûteuse et surtout très stable dans des conditions d'oxydation même hostiles. L'intérêt tient ici du caractère fiable de l'électrode.

Electrode PbO₂: c'est une des plus anciennes électrodes. De nombreuses études l'ont caractérisée jusqu'à présent. Elle est également facile à préparer et relativement stable pour des pH ni trop acides, ni trop basiques. L'intérêt de ce choix est donc de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature et de vérifier la reproductibilité des expériences.

L'électrode Ti/CoMn₂O₄: aucune étude sur l'oxydation du phénol n'existe à son sujet. Elle se prépare facilement, mais est relativement instable (corrosion). L'intérêt porte ici sur le côté novateur de cette électrode.

Partie ②

Electrode de platine: cette électrode est celle de référence dans le domaine de la voltamétrie cyclique. Elle présente, comme nous le verrons plus loin, la particularité de se passiver extrêmement rapidement lors de l'oxydation du phénol. L'intérêt est donc de pouvoir étudier la formation du film de polymères.

Electrode Ti/IrO₂: cette électrode, au contraire, ne semble pas favoriser la formation du film de polymères. L'intérêt est ici de comparer une à une ces deux électrodes présentant des comportements extrêmes.

Partie ③

Toutes les électrodes présentées sur le Tableau 2.5, à l'exception de celles en graphite et de CoMn₂O₄. Cette dernière a été écartée de la sélection de part son instabilité à pH basique.

L'absorbance de la solution de RNO est totalement faussée lors de la dissolution (même infime) du dépôt.

Quant au choix du produit organique, pour l'étude de l'oxydation électrochimique sur différentes électrodes, il s'est porté sur le phénol. Ce produit est en effet bien connu dans le domaine de la chimie, puisqu'il a fait l'objet de nombreux travaux notamment lorsqu'il s'agit de montrer le pouvoir oxydant de certains réactifs, comme par exemple le réactif de Fenton, ou l'ozone. Les produits d'oxydation du phénol sont ainsi répertoriés et peuvent être facilement quantifiés par HPLC.

D'autre part, le phénol est très représentatif de la composition d'une eau polluée. Lors de l'étude de la dégradation par voie électrochimique d'une telle eau, il permet par exemple d'en simuler un échantillonnage.

En conclusion

Nous allons donc étudier l'oxydation du phénol sur différents type d'électrodes, de même que la formation des radicaux hydroxyles dans le but de mettre en évidence les différences de comportements des électrodes utilisées. Nous verrons dans la partie théorique de ce travail (cf. § 3), que nous pouvons classer les électrodes de type MO_x selon deux catégories bien distinctes:

Celle où le métal M peut accéder à un degré d'oxydation supérieur (MO_{x+1}) et où les espèces oxydantes sont les atomes d'oxygène incorporés dans le réseau cristallin de MO_x (électrode active). Dans ce cas, l'oxydation électrochimique d'un produit organique se fait de façon **sélective**, c'est-à-dire que le produit de départ est oxydé en un autre produit organique.

Celle où le métal M ne peut atteindre un degré d'oxydation supérieur (électrode inerte). Dans ce cas, les espèces oxydantes sont les radicaux hydroxyles (issus de la première étape de décomposition de l'eau) adsorbés sur l'électrode. Alors l'oxydation d'un produit organique est très rapide et complète. C'est la **combustion électrochimique** du produit organique en CO_2 .

Ainsi, nous essaierons par ce travail, de situer les électrodes choisies entre ces deux cas idéaux, mais irréels, puisque généralement, toute électrode a le caractère des deux possibilités. L'une ou l'autre voie est préférentiellement choisie, mais en aucun cas l'une seule.

Les perspectives de ce travail sont donc de pouvoir proposer des conceptions d'électrode (sur la base de nos résultats) pouvant s'appliquer aux domaines industriels actuels les plus diversifiés. Un exemple serait la mise au point d'une électrode sélective pour les méthodes de synthèses électrochimiques, ou encore pour le prétraitement des eaux polluées, avant l'oxydation ultime par les microbactéries des STEP. Un autre exemple serait l'élaboration d'une électrode permettant la combustion totale en CO_2 de substances organiques très toxiques, en guise de traitement des eaux polluées.

3. PARTIE THEORIQUE

3.1 INTRODUCTION

Lors d'une réaction électrochimique, de nombreux facteurs rentrent en jeu, comme par exemple le potentiel, la densité de courant, la température ou encore la concentration des constituants de la solution électrolytique. Un des paramètres fondamentaux est également la nature des électrodes utilisées. Nous allons donc proposer un modèle mathématique, pour un système hétérogène "Electrode-Solution", visant à rassembler toutes ces variables et à les relier avec la vitesse de la réaction électrochimique.

Comme pour l'établissement de tout modèle, il y a au préalable quelques précisions à apporter. Tout d'abord, nous partons d'une électrode de type oxyde, c'est-à-dire une électrode constituée d'un support conducteur recouvert d'une couche d'oxyde métallique. Nous écrivons par la suite cette électrode MO_x , M pour le métal et O_x pour x atomes d'oxygène.

En fait, le comportement de l'électrode dépend essentiellement de la nature du métal M. C'est pourquoi, pour une même électrode MO_x , nous allons distinguer deux cas bien distincts qui vont orienter cette partie théorique:

- Le métal M d'une électrode MO_x n'est pas dans son état d'oxydation maximum. Il peut donc, par l'incorporation d'un atome d'oxygène dans le réseau cristallin de l'oxyde, voir son degré d'oxydation augmenter. On parle alors de **l'oxyde de degré d'oxydation supérieur MO_{x+1}** . Ce sont généralement les oxydes des métaux de transition, et dans ce cas, l'électrode est dite "**active**".
- Le métal M est déjà à son degré d'oxydation maximum. La transition électronique entre M et un atome d'oxygène n'est pas permise et l'électrode reste sous sa forme MO_x . L'électrode ne s'oxyde donc plus. On dit alors que MO_x est **l'oxyde de degré d'oxydation maximum**. Ces oxydes sont constitués des métaux sp (IV-A) et par conséquent, l'électrode est dite "**inerte**".

Notre système "Electrode-solution" sera considérée comme un système anodique, c'est-à-dire où seules s'y déroulent des réactions d'oxydation, par libération d'électrons. La solution quant à elle, est constituée d'un produit organique P.

Selon la nature de l'électrode, nous pouvons donc distinguer plusieurs types de mécanisme pour la réaction d'oxydation d'un produit P à la surface de l'électrode [71]. Sur la Fig.3.1, nous en représentons quatre différents, dont les deux derniers s'adaptent aux deux cas cités pour l'électrode MO_x .

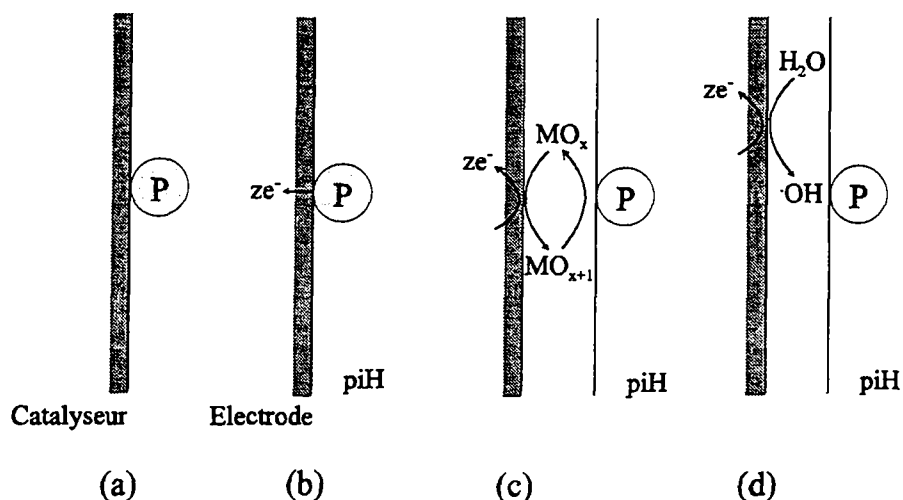


Fig.3.1 Représentation schématique de la catalyse chimique hétérogène (a), de l'électrocatalyse hétérogène (b), de la catalyse rédox hétérogène (c) et de l'oxydation par les radicaux hydroxyles (d).
P: Produit organique MO_x/MO_{x+1} : couple rédox

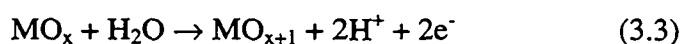
(a) **La catalyse chimique hétérogène:** Le produit P est fortement adsorbé à la surface de l'électrode, qui agit ici comme simple catalyseur, puisque aucun transfert de charge entre l'électrode et P n'a lieu. L'oxydation est donc parfaitement chimique et conduit, par la formation d'un produit intermédiaire Z également adsorbé, à la formation du produit d'oxydation PO.



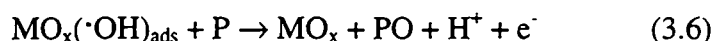
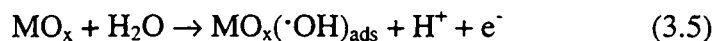
(b) **L'électrocatalyse hétérogène:** Le principe d'adsorption ici reste le même, mais un net transfert d'électrons apparaît entre P et l'électrode. P est donc directement au contact de l'électrode et le transfert de charge s'effectue dans un plan interne de Helmholtz (piH), contrairement au plan externe, où P ne serait pas en contact avec l'électrode.



(c) **La catalyse rédox hétérogène:** Lorsqu'une couche d'un système rédox modifie la surface de l'électrode, alors ce système rédox peut agir comme médiateur pour le transfert de charge entre P et l'électrode, de même que comme nouvelle surface adsorbante. Le système rédox présente toutes les caractéristiques d'un catalyseur, mais ne joue qu'un rôle temporaire, car il n'est jamais consommé lors du processus global. Si le métal M d'une électrode MO_x peut accéder au degré d'oxydation supérieur, alors le couple rédox MO_x/MO_{x+1} est un catalyseur rédox:



(d) **L'oxydation par les radicaux hydroxyles:** Lorsque l'électrode ne peut former l'oxyde supérieur, des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés sont formés à la surface de l'électrode lors de l'électrolyse de l'eau. P peut alors réagir avec les $\cdot\text{OH}$, qui libèrent un site actif de l'électrode pour la formation d'un nouveau radical hydroxyle:



Nous allons donc proposer deux modèles mathématiques associant les conditions d'électrolyse à la vitesse de réaction lors de l'oxydation d'un produit P sur une électrode MO_x , selon que la réaction d'oxydation soit du type catalyse rédox hétérogène ou qu'elle s'effectue par les radicaux hydroxyles.

3.2 CATALYSE REDOX HETEROGENE

3.2.1 Cinétique

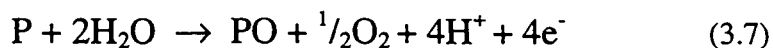
Soit une électrode MO_x , polarisée anodiquement dans un milieu aqueux, contenant un produit organique P. Soit également la première réaction, à caractère électrochimique, et qui consiste en l'oxydation de l'anode oxyde, ①. Un atome d'oxygène supplémentaire s'incorpore dans une maille du réseau cristallin de l'oxyde MO_x . Le métal passe alors à un degré d'oxydation supérieur en libérant 2 électrons. Nous écrivons le produit de cette réaction MO_{x+1} (Fig.3.2).

Toujours en polarisation anodique et en présence d'un produit organique P, deux réactions peuvent se dérouler simultanément:

- ① L'oxyde supérieur MO_{x+1} réagit avec le produit organique P, en lui cédant un atome d'oxygène. D'une part, P est oxydé sélectivement en PO et d'autre part, MO_x est régénéré.
- ② Un atome d'oxygène du réseau cristallin est rétrocedé au système. Cet atome, en se combinant avec un autre, forme une molécule d'oxygène qui se dégage à l'électrode.

Les espèces actives lors de l'oxydation d'un produit P sur une électrode MO_x , dont le métal M peut atteindre un degré d'oxydation supérieur et former MO_{x+1} , sont les atomes d'oxygène incorporés dans le réseau cristallin.

Finalement, la réaction globale du processus, en admettant que chacune des réactions (① et ②) se déroule dans un rapport 1:1 et en supposant que le taux de régénération de MO_x est de 100 % peut s'écrire (Fig.3.2):



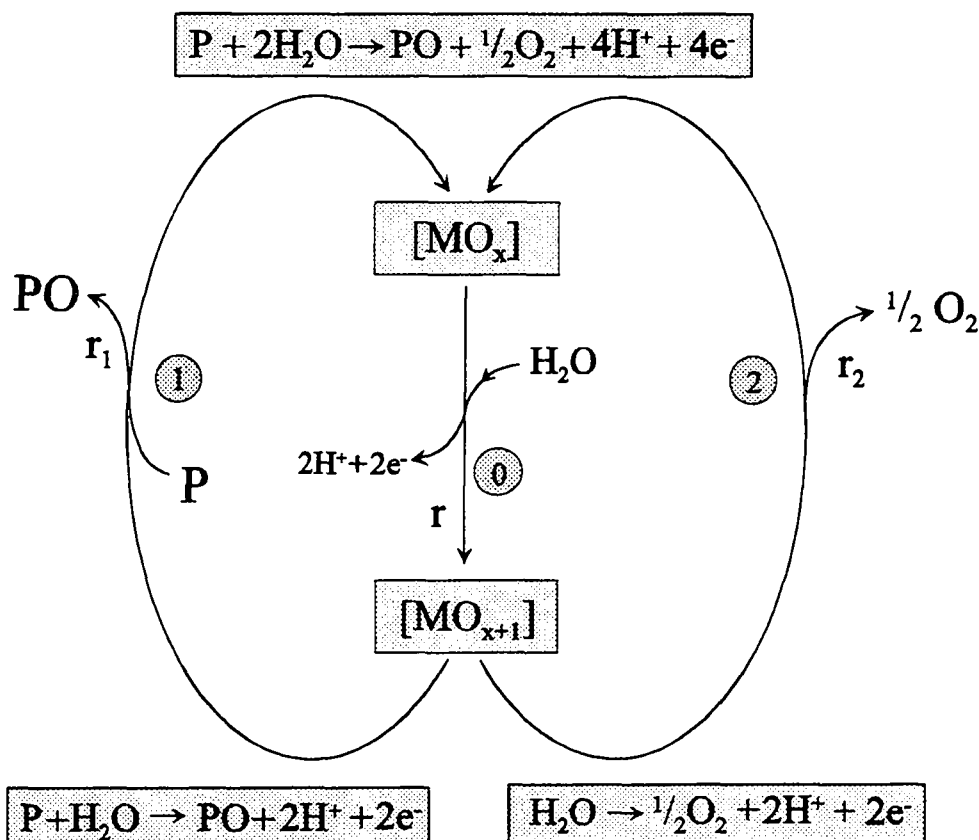


Fig.3.2 Schéma général de l'oxydation d'un produit organique P sur une électrode MO_x pouvant former l'oxyde de degré d'oxydation supérieur MO_{x+1} (électrode active). ① Oxydation de l'anode oxyde, par l'incorporation d'un atome d'oxygène dans le réseau cristallin. ② Dégagement simultané d'oxygène.

3.2.2 Le modèle

Pour simplifier au mieux l'approche théorique, nous émettons deux hypothèses:

- Le produit organique n'est pas chimisorbé à la surface de l'électrode.
- La cinétique de la réaction entre MO_{x+1} et P (réaction ①) est de premier ordre en P et MO_{x+1} .
- La cinétique du dégagement d'oxygène est de premier ordre en MO_{x+1} (réaction ②).

Finalement, pour établir un modèle, basé sur la cinétique des trois réactions susmentionnées et sur des notions de catalyse hétérogène, nous allons procéder par deux approches bien distinctes. L'une considère que la réaction d'oxydation du produit organique à l'électrode n'est pas influencée par le transfert de matière (de P vers MO_{x+1}), l'autre assimile la réaction comme un processus limité par la diffusion.

3.2.2.1 Limitation par la diffusion négligeable

Dans ce cas, la réaction entre P et MO_{x+1} n'est pas limitée par le transfert de P du sein de la solution vers l'électrode. La concentration de P dans la solution $[\text{P}]$ est égale à celle à la surface de l'électrode $[\text{P}]_s$, comme l'indique la Fig.3.3:

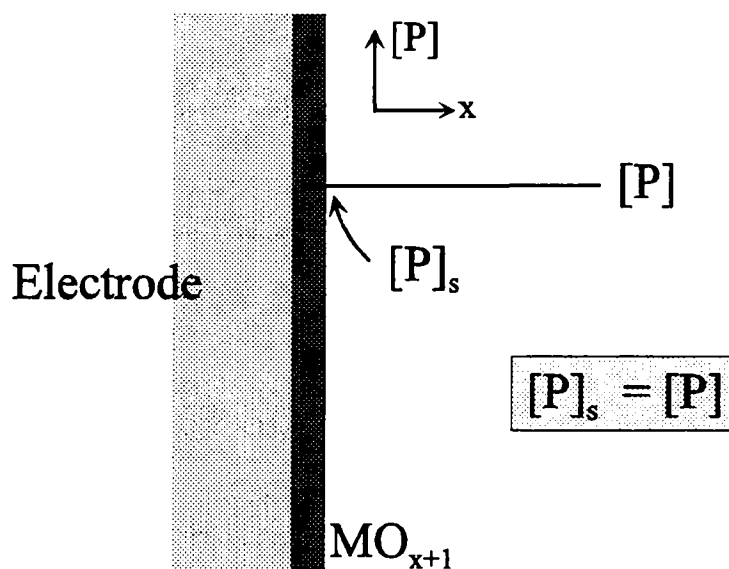


Fig.3.3 Représentation schématique du profil de concentration du produit organique P lorsque la réaction entre P et MO_{x+1} n'est pas limitée par la diffusion de P vers l'électrode.

Nous pouvons maintenant écrire les expressions des vitesses des réactions ①, ② et ③, exprimées en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$\textcircled{3} \quad r = \frac{I}{zFS} = \frac{i}{zF} \quad (3.8) \quad \textcircled{1} \quad r_1 = k_1 \cdot [\text{P}] \cdot \theta \cdot \Gamma_s \quad (3.9) \quad \textcircled{2} \quad r_2 = k_2 \cdot \theta \cdot \Gamma_s \quad (3.10)$$

| | | | |
|----|---------|---|--|
| où | r : | Vitesse de formation de MO_{x+1} | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | r_1 : | Vitesse de formation de PO | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | r_2 : | Vitesse du dégagement d'oxygène | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | k_1 : | Constante de vitesse de la réaction ① | $[\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | k_2 : | Constante de vitesse de la réaction ② | $[\text{s}^{-1}]$ |
| | I : | Courant | $[\text{A}]$ |
| | i : | Densité de courant | $[\text{A}\cdot\text{m}^{-2}]$ |

| | | |
|--------------|---|------------------------|
| z : | Nombre d'électrons libérés | [-] |
| S : | Surface de l'électrode | [m ²] |
| F : | Constante de Faraday | [C·mol ⁻¹] |
| [P]: | Concentration du produit P | [mol·m ⁻³] |
| Γ_s : | Concentration de MO _{x+1} à saturation | [mol·m ⁻²] |
| θ : | Taux de recouvrement de MO _{x+1} | [-] |

A l'état stationnaire, c'est-à-dire lorsque le système est à l'équilibre, nous pouvons écrire:

$$r = r_1 + r_2 \quad (3.11)$$

$$\frac{i}{zF} = k_1 \cdot [P] \cdot \theta \cdot \Gamma_s + k_2 \cdot \theta \cdot \Gamma_s \quad (3.12)$$

d'où l'on obtient θ :

$$\theta = \frac{i}{zF\Gamma_s} \cdot \frac{1}{(k_1[P] + k_2)} \quad (3.13)$$

Ainsi, et comme l'on pouvait s'y attendre, le taux de recouvrement θ de MO_{x+1} est directement proportionnel à la densité de courant i , mais inversement aux vitesses des réactions ① et ②. Nous voyons par exemple que si i augmente, le taux de recouvrement de MO_{x+1} augmente. Par contre, si les réactions d'oxydation de P en PO et du dégagement d'oxygène sont lentes, alors θ augmente. De la relation (3.13), nous pouvons sortir deux cas extrêmes:

$\theta \rightarrow 0$: dans ce cas, $k_1[P] + k_2 \rightarrow \infty$. C'est-à-dire que les réactions d'oxydation du produit organique et du dégagement d'oxygène réunies sont tellement rapides, que MO_{x+1}, une fois formé, est spontanément réduit en MO_x par ces deux réactions.

$\theta \rightarrow 1$: ici, c'est l'inverse. Les vitesses des réactions ① et ② sont très lentes. Ainsi MO_{x+1} recouvre totalement la surface MO_x de l'électrode. De plus, comme la formation de MO_{x+1} est dans ce modèle la réaction électrochimique, si θ tend vers 1, il apparaît alors une densité de courant maximale: $i = i_{\max}$.

$$i_{\max} = zF \Gamma_s (k_1[P] + k_2) \quad (3.14)$$

et
$$i = \theta \cdot i_{\max} \quad (3.15)$$

Remarque: Expérimentalement, en absence de produit organique P ou si par exemple celui-ci a été complètement oxydé, il n'y a plus guère alors qu'une réaction en solution: le dégagement d'oxygène. Des densités de courant supérieures à 20 kAm^{-2} peuvent alors être mesurées, sans aucune limitation.

A partir des relations (3.9) et (3.10), en introduisant θ , nous pouvons réexprimer les vitesses des réactions ① et ②:

$$r_1 = \frac{i}{zF} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1[P]}} \quad (3.16)$$

que nous pouvons également écrire:

$$r_1 = \frac{i}{zF} \cdot \frac{1}{1 + \lambda} \quad (3.17)$$

Ainsi, nous avons défini un facteur λ adimensionnel, qui exprime en fait le rapport entre les vitesses de réaction du dégagement d'oxygène et de l'oxydation de P:

$$\lambda = \frac{k_2}{k_1[P]} = \frac{\text{Réaction du dégagement d'oxygène}}{\text{Réaction d'oxydation de P}} \quad (3.18)$$

De même, il vient pour r_2 :

$$r_2 = \frac{i}{zF} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\lambda}} \quad (3.19)$$

Et nous avons toujours:
$$r = r_1 + r_2 = \frac{i}{zF} \quad (3.8)$$

Nous voulons maintenant définir le rendement de courant (η_c) pour la réaction d'oxydation du produit organique P, c'est-à-dire la fraction du courant (global) utilisé pour oxyder P en PO. Ce rendement peut donc s'exprimer comme le rapport de la vitesse d'oxydation de P et de celle de formation de MO_{x+1} :

$$\eta_c = \frac{r_1}{r} \quad (3.20)$$

en remplaçant par les expressions (3.16) et (3.8), respectivement:

$$\eta_c = \frac{\frac{i}{zF} \cdot \frac{1}{1+\lambda}}{\frac{i}{zF}} \quad (3.21)$$

$$\boxed{\eta_c = \frac{1}{1+\lambda}} \quad (3.22)$$

De l'expression (3.22), nous pouvons faire deux constatations importantes. D'une part, le rendement de courant **ne dépend pas** de la densité de courant appliquée. D'autre part, le rendement de courant augmente lorsque λ diminue, ou en d'autres termes, lorsque la vitesse de la réaction d'oxydation de P en PO augmente, au détriment du dégagement d'oxygène (cf. expression (3.18)).

De cette relation entre λ et η_c , nous pouvons faire apparaître une nouvelle dépendance, celle de la température. Rappelons en effet que λ représente le taux de fréquence de la réaction du dégagement d'oxygène par rapport à celui pour l'oxydation du produit organique:

$$\lambda = \frac{k_2}{k_1 [P]} \quad (3.18)$$

Selon la loi d'Arrhénius, qui exprime la constante de vitesse d'une réaction en fonction notamment de la température:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.23)$$

| | | | |
|------|-------|----------------------|---------------------------------------|
| avec | E_a | Energie d'activation | [Jmol ⁻¹] |
| | A | Facteur de fréquence | [-] |
| | R | Constante des gaz | [Jmol ⁻¹ K ⁻¹] |
| | T | Température | [K] |

il en découle que:

$$\lambda \sim e^{\frac{E_{a1}-E_{a2}}{RT}} \quad (3.24)$$

Deux cas sont donc possibles:

1° $E_{a1} > E_{a2}$: L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du produit organique est plus élevée que celle pour le dégagement d'oxygène, ce qui est souvent le cas.

Alors dans ce cas, si:

$$T \nearrow \Rightarrow \lambda \searrow \Rightarrow \eta_c \nearrow$$

C'est-à-dire que la réaction d'oxydation de P sera toujours plus facilitée lorsque la température augmente et le rendement de courant augmente en conséquence.

2° $E_{a1} < E_{a2}$: L'énergie d'activation de la réaction du dégagement d'oxygène est plus élevée que celle pour l'oxydation du produit organique.

Alors dans ce cas, si: $T \nearrow \Rightarrow \lambda \nearrow \Rightarrow \eta_c \searrow$

La réaction du dégagement d'oxygène voit sa fréquence augmenter avec la température et le rendement de courant pour la réaction d'oxydation du produit organique diminue.

3.2.2.2 Limitation par la diffusion

L'approche que nous allons présenter ci-dessous considère que la réaction entre un produit organique P et l'électrode MO_{x+1} est limitée par la diffusion de P dans la solution. Si par exemple la vitesse de transformation de P à la surface de l'électrode est plus rapide que le transfert (lui-même) de P, du sein de la solution vers l'électrode, alors à l'interface électrode-solution, il peut y avoir un **gradient de concentration de P**, selon le schéma de la Fig.3.4.

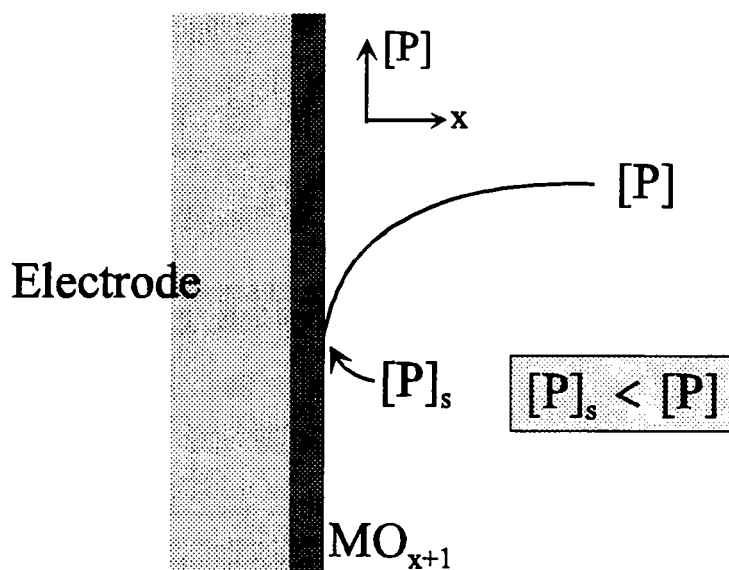


Fig.3.4 Représentation schématique du profil de concentration du produit organique P lorsque la réaction entre P et MO_{x+1} est limitée par la diffusion de P vers l'électrode.

En négligeant la migration du produit P (présence d'électrolyte support), la vitesse du transfert de P est proportionnelle au gradient de concentration de P à la surface de l'électrode:

$$J_P = -k_m([P]_s - [P]) \quad (3.25)$$

| | | |
|----|---|--|
| où | J_P : Flux de P de la solution vers l'électrode | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | k_m : Coefficient du transfert de masse | $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | $[P]$: Concentration du produit P dans la solution | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ |
| | $[P]_s$: Concentration du produit P à la surface | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ |

Pour le produit P, il y a donc deux processus à considérer. D'une part, son transfert dans la solution vers l'anode et d'autre part, sa réaction d'oxydation à la surface de celle-ci. Nous avons pour la réaction ① de la Fig.3.2, où la concentration de P est celle à la surface de l'électrode $[P]_s$:

$$r_1 = k_1 \cdot [P]_s \cdot \theta \cdot \Gamma_s \quad (3.26)$$

A l'état stationnaire, c'est-à-dire lorsque le système est à l'équilibre, nous pouvons écrire:

$$J_P = r_1 \quad (3.27)$$

$$k_m([P] - [P]_s) = k_1 \cdot [P]_s \cdot \theta \cdot \Gamma_s \quad (3.28)$$

L'intérêt de cette approche, par la limitation de la réaction d'oxydation de P par la diffusion, est de mettre en évidence une corrélation entre la concentration de P à la surface de l'électrode $[P]_s$ et celle en solution $[P]$. Ainsi, de l'expression (3.28), nous avons:

$$[P]_s = \frac{[P]}{1 + \frac{k_1 \theta \cdot \Gamma_s}{k_m}} \quad (3.29)$$

que l'on peut écrire:

$$\boxed{[P]_s = \frac{[P]}{1 + \phi}} \quad (3.30)$$

Nous faisons ainsi apparaître un nouveau terme, ϕ , qui a les unités d'un nombre adimensionnel et qui exprime en fait le rapport entre les vitesses de la réaction de P à la surface de l'électrode et de celle du transfert de P par diffusion:

$$\boxed{\phi = \frac{k_1 \theta \cdot \Gamma_s}{k_m} = \frac{\text{Réaction d'oxydation de P à la surface}}{\text{Transfert de P à la surface}}} \quad (3.31)$$

C'est donc le facteur qui relie la concentration de P dans la solution à celle à la surface de l'électrode, dans le cas où le processus d'oxydation de P à la surface de l'électrode est contrôlé par la diffusion. Nous avons maintenant deux possibilités par rapport aux fréquences des deux étapes:

1° Réaction à la surface << Transfert par diffusion : Alors, d'après les relations (3.30) et (3.31):

$$\phi \cong 0 \quad \text{et} \quad [P]_s \cong [P]$$

2° Réaction à la surface >> Transfert par diffusion : Selon les mêmes relations (3.30) et (3.31):

$$\phi \gg 0 \quad \text{et} \quad [P]_s \ll [P]$$

Lorsque la vitesse de réaction d'oxydation de P à la surface de l'électrode est nettement inférieure à celle de transfert de ce même produit P à la surface, alors la concentration de P est uniforme dans tout le système considéré. Dans ce cas, nous rejoignons l'approche qui a été faite au § 3.2.2.1, en négligeant la diffusion de P dans la solution.

Nous avons donc trouvé une relation entre $[P]_s$ et $[P]$, lorsque la réaction d'oxydation de P peut être limitée par la diffusion. Nous allons maintenant chercher à mettre en relation les deux approches que nous venons de faire, c'est-à-dire de trouver une corrélation entre la réaction limitée par la diffusion et la même réaction non limitée par la diffusion. Selon la même démarche que sous § 3.2.2.1, nous pouvons définir également un nombre adimensionnel λ_d pour le cas où la diffusion intervient, mais la concentration de P est celle à la surface de l'électrode

$$\lambda_d = \frac{k_2}{k_1 [P]_s} \quad (3.32)$$

En remplaçant $[P]_s$ par l'équation (3.30) et en reprenant l'expression pour λ (éq. (3.18)), nous obtenons:

$$\lambda_d = \frac{k_2 (1 + \phi)}{k_1 [P]} = \lambda (1 + \phi) \quad (3.33)$$

Par exemple, si $\phi = 0$, le transfert de P par diffusion est beaucoup plus rapide que la réaction d'oxydation de P à la surface et $\lambda_d = \lambda$. Ce qui signifie que dans les deux cas, le dégagement d'oxygène et l'oxydation de P se déroulent selon le même rapport.

Par analogie à l'équation (3.22), nous pouvons également définir le rendement de courant de la réaction d'oxydation du produit organique P, lorsque le processus est limité par la diffusion:

$$\eta_c^d = \frac{1}{1 + \lambda_d} \quad (3.34)$$

Comparons maintenant les rendements de courant, que la réaction soit limitée ou non par la diffusion:

$$\frac{\eta_c^d}{\eta_c} = \frac{1+\lambda}{1+\lambda_d} = \frac{1+\lambda}{1+\lambda+\lambda\phi} \quad (3.35)$$

Ce rapport des rendements représente en quelque sorte un facteur effectif entre les deux cas limites, c'est-à-dire où se situe réellement la réaction, entre un processus limité par la diffusion et un autre où ce phénomène est négligé. Ce facteur peut donc être défini ainsi:

$$\text{Facteur effectif} = \frac{\text{Rendement de courant réel, avec diffusion}}{\text{Rendement de courant théorique, sans diffusion}} \quad (3.36)$$

Si par exemple $\phi = 0$ et donc si le transfert de P de la solution vers l'électrode est extrêmement plus rapide que la réaction d'oxydation de P à l'électrode, alors le facteur effectif est égal à 1.

A l'inverse, si $\phi \rightarrow \infty$, ou si l'oxydation de P à l'électrode est nettement plus rapide que le transfert de P vers la surface, alors dans ce cas $[P]_s \rightarrow 0$ et le facteur effectif tend vers zéro, c'est-à-dire que η_c^d tend vers zéro.

Entre ces deux valeurs limites de ϕ , nous montrons sur la Fig.3.5, quelques valeurs du facteur effectif, en fonction de ϕ , pour des valeurs différentes de λ :

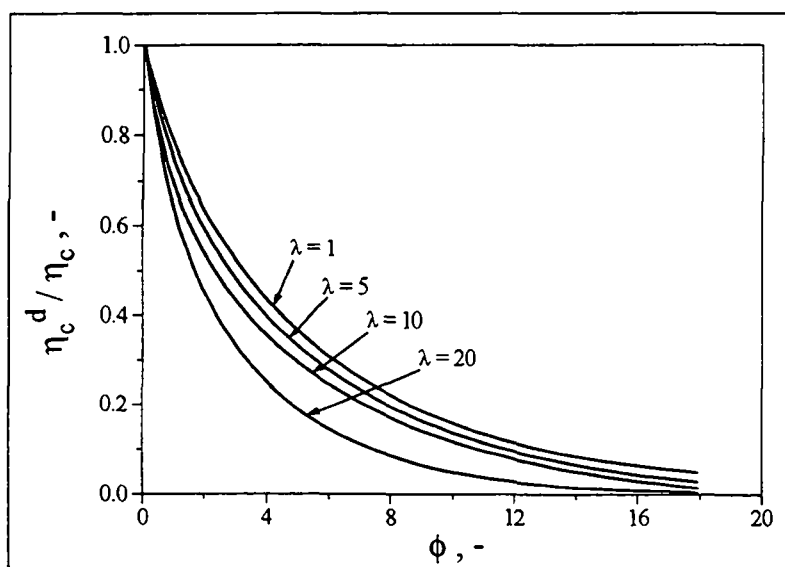


Fig.3.5 Représentation graphique du facteur effectif en fonction de ϕ , pour $\lambda = 1, 5, 10$ et 20 .

3.3 L'OXYDATION PAR LES RADICAUX HYDROXYLES

3.3.1 Cinétique

Soit l'électrode MO_x , polarisée anodiquement dans un milieu aqueux, mais dont le métal M est à son degré d'oxydation maximum. La première étape électrochimique, lors de l'électrolyse de l'eau, est la formation des radicaux hydroxyles [72], qui s'adsorbent à la surface de l'électrode, comme le montre la réaction ①' de la Fig.3.6. L'atome d'oxygène des $\cdot OH$ ne peut donc être incorporé dans le réseau cristallin de l'oxyde. Deux réactions simultanées sont alors possibles pour ces radicaux :

- ①' En présence d'un produit organique P, les radicaux, qui sont des espèces très oxydantes, réagissent avec ce dernier à la surface de l'électrode. Le produit organique est totalement oxydé en CO_2 .
- ②' Les radicaux hydroxyles, en absence de produit organique, se déchargent et forment l'oxygène moléculaire en libérant un électron et un proton.

Ces deux réactions simultanées sont représentées sur la Fig.3.6, en supposant qu'elles se déroulent l'une par rapport à l'autre dans un rapport 1:1.

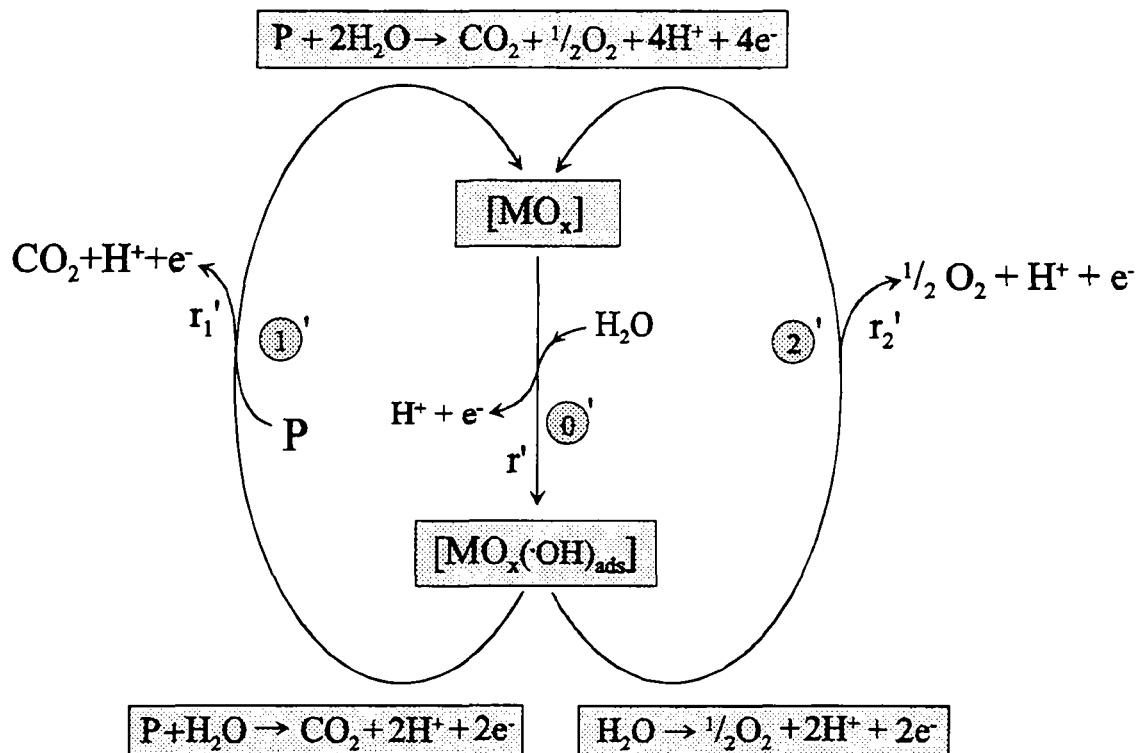


Fig.3.6 Schéma général de l'oxydation d'un produit organique P sur une électrode MO_x n'autorisant pas un état d'oxydation supérieur pour le métal M (électrode inerte). ①' Adsorption des radicaux hydroxyles. ①' Oxydation du produit organique. ②' Dégagement simultané d'oxygène.

3.3.2 Le modèle

3.3.2.1 Limitation par la diffusion négligeable

L'approche est la même que précédemment, à la différence près que la surface de l'électrode est représentée par la couche d'oxyde MO_x , sur laquelle sont adsorbées les espèces actives ($\cdot\text{OH}$). Si la réaction n'est pas limitée par la diffusion, alors la concentration de P est la même dans la solution et à la surface de l'électrode.

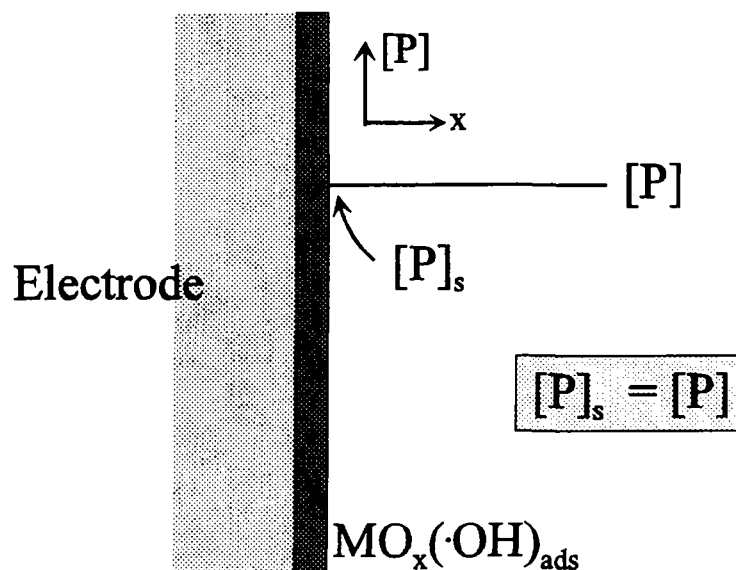


Fig.3.7 Représentation schématique du profil de concentration du produit organique P lorsque la réaction entre P et $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})_{\text{ads}}$ n'est pas limitée par la diffusion de P vers l'électrode.

L'expression des vitesses (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) pour les réactions $\textcircled{1}'$, $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}'$, c'est-à-dire lorsque l'oxyde métallique ne peut pas accéder à un état d'oxydation supérieur (électrode inerte), peut s'écrire de façon analogue lorsque MO_x peut atteindre cet état d'oxydation supérieur (électrode active). Cependant, même si nous gardons ici les mêmes symboles, nous les différencions par un ($'$), indiquant cette différence de comportement. En outre, il est important de noter les changements pour les espèces dites actives:

Concentration de MO_{x+1} à saturation: $\Gamma_s \rightarrow \Gamma'_s$: Concentration des $\cdot\text{OH}$ à saturation
 Taux de recouvrement de MO_{x+1} : $\theta \rightarrow \theta'$: Taux de recouvrement des $\cdot\text{OH}$

$$\textcircled{1}' \quad r' = \frac{i}{zF} \quad (3.37) \quad \textcircled{1} \quad r_1 = k_1 \cdot [\text{P}] \cdot \theta' \cdot \Gamma'_s \quad (3.38) \quad \textcircled{2}' \quad r'_2 = k'_2 \cdot \theta' \cdot \Gamma'_s \quad (3.39)$$

| | | | |
|-----|----------------|---|--|
| où: | r' : | Vitesse de formation et d'adsorption des $\cdot\text{OH}$ | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | r'_1 : | Vitesse de formation de CO_2 | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | r'_2 : | Vitesse du dégagement d'oxygène | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | k'_1 : | Constante de vitesse de la réaction ①' | $[\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
| | k'_2 : | Constante de vitesse de la réaction ②' | $[\text{s}^{-1}]$ |
| | $[\text{P}]$: | Concentration du produit P | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ |
| | Γ'_s : | Concentration des $\cdot\text{OH}$ à saturation | $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}]$ |
| | θ' : | Taux de recouvrement des $\cdot\text{OH}$ | $[-]$ |

Ainsi, maintenant que l'analogie est faite entre les deux types de comportement de l'électrode MO_x , nous n'allons pas reformuler toutes les démarches pour arriver aux relations importantes., Nous donnerons simplement les principales, ou celles qui nécessitent un commentaire particulier.

Tout d'abord, le taux de recouvrement des radicaux hydroxyles (équation (3.40)). Intuitivement, il doit augmenter avec la densité de courant, puisque la formation des $\cdot\text{OH}$ est proportionnelle au courant appliqué. De plus, θ' doit dépendre inversement des réactions ①' et ②' et donc augmenter lorsque les vitesses de celles-ci diminuent.

$$\theta' = \frac{i}{zF\Gamma'_s} \cdot \frac{1}{\left(k'_1 [\text{P}] + k'_2 \right)} \quad (3.40)$$

Deux cas limites apparaissent pour θ' :

$\theta' \rightarrow 0$: A peine formés et adsorbés à la surface de l'électrode, les radicaux hydroxyles entrent instantanément en réaction avec le produit organique, pour l'oxyder en CO_2 et former simultanément l'oxygène.

$\theta' \rightarrow 1$: Le recouvrement des sites actifs de l'électrode MO_x par les radicaux hydroxyles est complet. Ce qui signifie que les réactions d'oxydation de P en CO_2 et du dégagement d'oxygène sont très lentes. Dans ce cas de recouvrement saturé, la densité de courant atteint sa valeur limite, i_{max} .

De même que pour l'approche de MO_{x+1} (éq. (3.18)), nous pouvons faire apparaître le facteur adimensionnel qui exprime le rapport entre le dégagement d'oxygène et l'oxydation de P en CO_2 , (éq. (31)):

$$\lambda' = \frac{k'_2}{k'_1 [\text{P}]} = \frac{\text{Réaction du dégagement d'oxygène}}{\text{Réaction d'oxydation de P en } \text{CO}_2} \quad (3.41)$$

De cette expression, nous pouvons constater la dépendance inverse de λ' et de k'_1 . Nous pouvons rappeler la même dépendance dans le cas où la formation de MO_{x+1} est possible, mais dans ce cas-là, k_1 représentait la constante de vitesse de la réaction d'oxydation sélective du produit P en un autre produit PO. Cette valeur ne varie donc pas dans le temps, puisque la réaction reste la même dans le temps (réaction unique).

Par contre, lorsque l'état d'oxydation supérieur du métal de MO_x n'est pas atteignable et que ce sont les radicaux hydroxyles qui agissent comme espèces oxydantes non sélectives, alors le produit P s'oxyde d'abord en un premier intermédiaire, puis celui-ci en un autre, et ainsi de suite jusqu'à ce que P soit complètement transformé en CO_2 . Par conséquent, la constante de vitesse k'_1 varie au cours de l'oxydation. C'est pourquoi k'_1 est en fait une valeur instantanée, qui dépend du temps d'électrolyse. Elle peut donc être exprimée par la sommation de toutes les constantes de vitesse $k'_1{}^i$ des produits i formés avant l'étape ultime (CO_2):

$$k'_1 = \sum_i k'_1{}^i \quad (3.42)$$

Remarque: Au fur et à mesure que l'oxydation de P avance, des produits intermédiaires se forment, puis se transforment en d'autres et finalement ces derniers s'oxydent en CO_2 . Ainsi, les produits deviennent de moins en moins oxydables et donc k'_1 diminue, puisque les $k'_1{}^i$ diminuent. Comme pour k'_1 , la concentration de P peut s'exprimer par la sommation des concentrations de tous les produits P^i :

$$[P] = \sum_i P^i \quad (3.43)$$

Le rendement de courant pour l'oxydation de P en CO_2 dépend directement des considérations qui viennent d'être faites. η_c' doit donc être pris également comme rendement instantané, puisque:

$$\boxed{\eta_c' = \frac{1}{1+\lambda'}} \quad (3.44)$$

Comme k'_1 diminue au cours de l'électrolyse, alors λ' augmente et donc le rendement de courant diminue. Nous avons vu dans le cas où MO_x peut former l'oxyde supérieur que ce rendement de courant diminue également au cours de l'électrolyse, mais d'après d'autres critères. En effet, η_c (éq. (3.22)) doit forcément diminuer, car la concentration de P diminue. Tandis que dans le cas de l'équation (3.44), autant la diminution de la concentration de P que celle de la constante de vitesse k'_1 provoque la diminution du rendement de courant η_c' .

3.3.2.2 Limitation par la diffusion

La réaction d'oxydation de P en CO_2 est limitée dans ce cas par la diffusion du produit P de la solution vers l'anode. Nous montrons sur la Fig.3.8 le profil de concentration entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. La surface active est représentée ici par $MO_x(\cdot OH)_{ads}$. Comme précédemment, le développement des relations ne change pas, seules la terminologie et l'interprétation de celles-ci feront l'objet de commentaires.

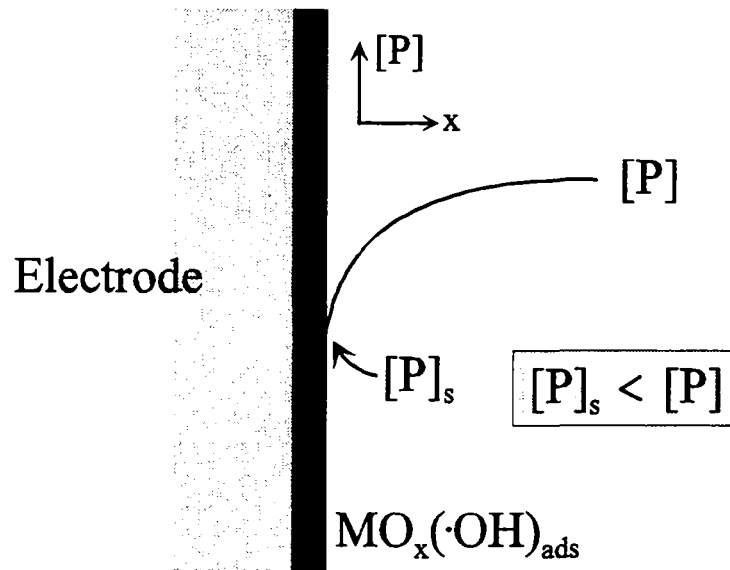


Fig.3.8 Représentation schématique du profil de concentration du produit organique P lorsque la réaction entre P et $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})_{\text{ads}}$ est limitée par la diffusion de P vers l'électrode.

Que la surface active soit MO_{x+1} ou $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})_{\text{ads}}$, le transfert de P de la solution vers l'électrode ne change pas et nous avons toujours pour J_P :

$$J_P = -k_m([P]_s - [P]) \quad (3.45)$$

En reprenant également la vitesse d'oxydation de P, mais en remplaçant la concentration de P en solution par celle à la surface de l'électrode, nous pouvons écrire r'_1 , dans le cas où les $\cdot\text{OH})_{\text{ads}}$ sont les espèces actives:

$$r'_1 = k'_1 \cdot [P]_s \cdot \theta' \cdot \Gamma'_s \quad (3.46)$$

A l'état stationnaire, $J_P = r'_1$, d'où nous sortons $[P]_s$ en fonction de $[P]$, selon la même procédure que pour obtenir l'équation (3.30):

$$\boxed{[P]_s = \frac{[P]}{1 + \phi'}} \quad (3.47)$$

avec:

$$\boxed{\phi' = \frac{k'_1 \theta' \cdot \Gamma'_s}{k_m} = \frac{\text{Réaction d'oxydation de P à la surface}}{\text{Transfert de P à la surface}}} \quad (3.48)$$

Ce nombre adimensionnel dépend de deux paramètres qui peuvent varier au cours du temps, k'_1 et θ' . Dans le cas où MO_{x+1} est l'espèce active, seul θ a cette particularité. Ainsi, nous voyons que si le taux de recouvrement des $\cdot OH$ augmente, la réaction d'oxydation de P à la surface est favorisée (ϕ' augmente).

Cependant, il y a également k'_1 qui varie et qui diminue au cours de l'oxydation de P en CO_2 . Dans ce cas-là, ϕ' diminue également et la concentration de P à la surface augmente, jusqu'au cas limite où ϕ' est nul ($[P]_s = [P]$). En fait, il s'agit ici d'une sorte d'effet compensatoire. Lorsque k'_1 diminue, c'est que de moins en moins de produit P (ou d'autres intermédiaires) peut encore être oxydé, mais parallèlement, de moins en moins de radicaux hydroxyles vont réagir et donc le taux de recouvrement va augmenter. Ainsi, ϕ' ne pourra jamais être nul et $[P]_s$ sera toujours inférieure à $[P]$.

Lorsque P est oxydé par les radicaux hydroxyles adsorbés et lors d'un processus diffusionnel, nous avons le rendement de courant, donné par l'équation (3.49):

$$\eta'_c = \frac{1}{1 + \lambda'_d} \quad (3.49)$$

avec

$$\lambda'_d = \frac{k'_2}{k'_1 [P]_s} \quad (3.50)$$

3.4 COMPARAISON ENTRE LES ELECTRODES ACTIVE ET INERTE

Finalement, il est intéressant de comparer les deux types d'électrodes, celle active, où MO_x peut former MO_{x+1} , et celle inerte, où cet état d'oxydation supérieur n'est pas atteignable. Nous allons simplement considérer une réaction d'oxydation lors de laquelle la diffusion n'intervient pas. Nous pouvons ainsi exprimer le rapport des rendements de courant pour ces deux électrodes, comme le rapport des équations (3.22) et (3.44):

$$\frac{\eta_c}{\eta'_c} = \frac{1 + \lambda'}{1 + \lambda} \quad (3.51)$$

Si nous supposons maintenant que λ et λ' sont tous deux beaucoup plus grands que 1, ce qui est d'ailleurs souvent le cas, car rappelons que λ et λ' expriment le taux de fréquence entre la

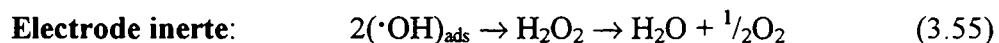
réaction du dégagement d'oxygène et celle d'oxydation du produit P, nous pouvons estimer le rapport des rendements (éq. (3.51)) par:

$$\frac{\eta'_c}{\eta_c} \cong \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{k_2}{k_1[P]} \cdot \frac{k'_1[P]}{k'_2} \quad (3.52)$$

Ce qui donne, après réarrangement et en reprenant les équations (3.42) et (3.43):

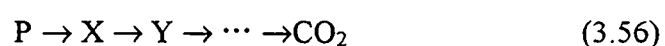
$$\boxed{\frac{\eta'_c}{\eta_c} \cong \frac{k_2}{k'_2} \cdot \frac{\sum_i k'_i [P_i]}{k_1 [P]}} \quad (3.53)$$

Nous voyons que la comparaison de ces rendements de courant dépend en fait du produit de deux rapports. Le premier exprime le rapport des vitesses du dégagement d'oxygène entre une électrode active et une électrode inerte. Il est cependant très difficile de quantifier ce rapport ou du moins de l'évaluer. Néanmoins, nous pouvons prédire une tendance, c'est-à-dire estimer si ce rapport est supérieur ou inférieur à 1. En effet, si nous écrivons les réactions du dégagement d'oxygène pour les deux électrodes, nous avons:



Sur l'électrode active, les atomes d'oxygène qui participent ensuite au dégagement d'oxygène, sont incorporés dans le réseau cristallin de l'oxyde. Cette réaction de dissociation nécessite une énergie élevée et nous pouvons prévoir que k_2 sera plus petite que k'_2 . En effet, dans le cas d'une électrode inerte, les radicaux hydroxyles ne sont que partiellement adsorbés à la surface et leur participation au dégagement d'oxygène, via la formation intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, ne requiert pas une grande énergie de désorption. Ainsi, le rapport entre k_2 et k'_2 semble à priori plus petit que 1.

Quant au deuxième terme de l'équation (3.53), il apparaît comme le rapport des vitesses d'oxydation du produit P entre l'électrode inerte et celle active. Tout d'abord, k_1 ne varie pas au cours de l'oxydation de P. Quant à la concentration de P (électrode active), elle diminue progressivement pour finalement tendre vers zéro, en fin de réaction. Concernant maintenant k'_1 et P (électrode inerte), tous deux sont en fait la sommation des $k'_1{}^i$ et des P_i , c'est-à-dire des valeurs qui diminuent certes durant l'oxydation (les produits deviennent de moins en moins oxydables et les $k'_1{}^i$ diminuent), mais sont non nulles (ou ne tendent pas vers zéro) jusque peu avant la formation du CO_2 . En effet, avant cette étape ultime, il reste encore des produits en solution, selon:



Ainsi, au cours de l'oxydation de P, il apparaît que $k'_1 \cdot [P]$ est plus grand que $k_1 \cdot [P]$. De l'équation (3.53), nous en déduisons donc que η'_c est plus grand que η_c , ou en d'autres termes, que le rendement de courant pour l'oxydation d'un produit organique P sur une électrode inerte est plus élevé que sur une électrode active. Ceci paraît du reste logique, si l'on sait que les radicaux hydroxyles sont des espèces extrêmement oxydantes et que ce sont elles qui participent directement à l'oxydation de P, sur une électrode MO_x qui ne peut accéder à un état d'oxydation supérieur.

3.5 CONCLUSION

Nous avons donc comparé deux types d'électrodes ayant le même type de structure (MO_x), mais présentant des comportements différents. Nous les avons considérées lors de ces démarches, comme représentatives d'un comportement bien particulier. Soit l'état d'oxydation supérieur MO_{x+1} (électrode active) est possible et dans ce cas les espèces actives sont les atomes d'oxygène incorporés dans le réseau de l'oxyde, soit cet état d'oxydation supérieur n'est pas possible (électrode inerte), auquel cas ce sont les radicaux hydroxyles adsorbés qui sont actifs. Ce sont en fait deux électrodes idéales ou théoriques. En réalité, et nous le verrons par la suite de ce travail, une électrode du type MO_x se comporte en quelque sorte selon une combinaison de ces deux cas extrêmes. L'une ou l'autre voie sera donc préférentiellement empruntée par l'électrode lors de l'oxydation d'un produit P, mais en aucun cas l'une ou l'autre voie seule. Un des buts donc de ce travail consiste à mettre en évidence le caractère plutôt sélectif ou combustif des quelques électrodes de type MO_x .

4. PARTIE EXPERIMENTALE

4.1 PREPARATION DES ELECTRODES

4.1.0 GEOMETRIE DES ELECTRODES

Les électrodes utilisées dans ce travail se présentent sous deux formes géométriques différentes, selon le type d'expérience effectuée. Chacune d'elles est constituée d'une plaque (ou support), soit de platine, de plomb ou de titane recouvert d'un dépôt catalytique. Une tige droite ($\varnothing = 2\text{mm}$) du même matériau et de longueur comprise entre 10 et 15 cm est soudée sur une arête du support. Les autres dimensions sont données sur la Fig.4.1. Une des faces, ainsi que la tige sont isolées par de la bande adhésive (Scotch® 3M) et une gaine isolante thermoretractile (Shrink-Kon®, HSB 125), respectivement.

| | | |
|-----------|----------------------|------------------|
| Surfaces: | Electrode plane | 5 cm^2 |
| | Electrode circulaire | 50 cm^2 |

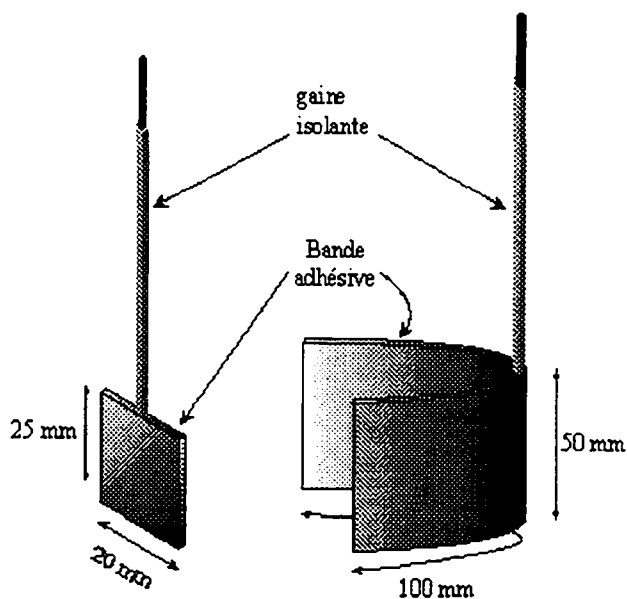


Fig.4.1 Géométrie plane et circulaire des deux types d'électrodes. $S = 5\text{ cm}^2$ et 50 cm^2 , respectivement.

4.1.1 L'ELECTRODE DE PLATINE

L'électrode est simplement constituée d'une plaque de platine pur, qui est traitée avant les expériences pour enlever les éventuelles impuretés (graisses, oxydes, etc.). Deux méthodes ont été utilisées:

Flamme:

- Polissage de la plaque (papier Emery-P1000).
- Traitement de la plaque dans la flamme d'un Bec Bunsen, jusqu'à incandescence.

HCl:

- Polissage de la plaque (papier Emery-P1000).
- Traitement de la plaque dans HCl 32 %, à ébullition pendant 15 minutes.

4.1.2 L'ELECTRODE IrO₂

4.1.2.1 Préparation du support

Une plaque de titane de 1 mm d'épaisseur est découpée, à laquelle nous soudons une tige également en titane (Ti ASTM-348, $\varnothing = 2$ mm). Afin d'assurer une adhésion maximale de la couche d'oxyde (IrO₂), nous préparons le support comme suit:

- Sablage de la surface, afin d'augmenter la rugosité.
- Décapage et dégraissage de la surface dans HCl 32 %, pendant 45 minutes à ébullition.
- Rinçage à l'eau désionisée et à l'acétone.
- Séchage à l'air.

4.1.2.2 Dépôt

La méthode de déposition est celle mise au point et proposée par Vercesi [52]. Le principe repose sur la décomposition thermique du sel métallique précurseur, via la formation de l'oxyde. La procédure est très rigoureuse, mais reproductible:

- Déposer délicatement la solution du sel précurseur (H₂IrCl₆·6H₂O 15 % dans l'isopropanol) à l'aide d'un pinceau sur toute la surface de l'électrode.
- Evaporation du solvant: 5 minutes à l'étuve à 80 °C.
- Formation de la couche d'oxyde: 5 minutes au four à 550 °C.
- Laisser refroidir à l'air.
- Répéter dix fois les opérations. Lors de la dernière couche, laisser l'électrode une heure au four.

Selon cette méthode, la densité surfacique de l'oxyde est d'environ **15 gm⁻²**. Par la suite, nous écrivons l'électrode Ti/IrO₂.

4.1.3 L'ELECTRODE PbO₂

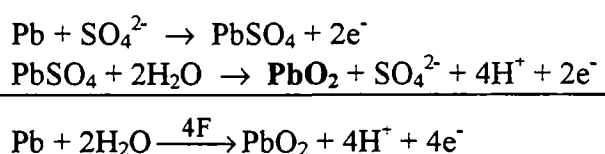
Nous avons utilisé et testé des électrodes de PbO₂ préparées selon deux méthodes différentes. La première, dite "d'anodisation", consiste simplement à polariser anodiquement une plaque de plomb brut dans H₂SO₄. La deuxième, dite "d'électrodéposition", permet la formation de PbO₂

par polarisation anodique d'un support conducteur trempé dans une solution du sel précurseur. Par cette méthode, l'oxyde peut être dopé en ajoutant à la solution le sel du métal dopant.

4.1.3.1 Anodisation → Pb/PbO₂

Le support est une plaque de plomb brut, laquelle est préalablement polie afin d'éliminer les éventuelles traces d'oxydes. Le dépôt se fait ensuite en polarisant anodiquement la plaque dans une solution de H₂SO₄ 10 %, à 25 °C et pendant une heure environ [58]. La densité de courant appliqué est de 50 mAcm⁻².

Remarque: L'oxyde se forme simplement lors de la réaction d'oxydation du plomb:



4.1.3.2 Electrodeposition → Ti/IrO₂/PbO₂ et Ti/IrO₂/PbO₂-Bi₂O₅

L'électrode Ti/IrO₂ est en fait le support des deux électrodes. La méthode est la même pour les deux électrodes. Pour la deuxième électrode, du nitrate de bismuth est simplement rajouté à la solution, afin de doper l'oxyde de plomb:

Le support est polarisé anodiquement pendant 10 minutes, sous une densité de courant de 25 mAcm⁻² et à 65 °C. Les solutions, donc, ne sont pas les mêmes:

Solution pour PbO₂ 350 g l⁻¹ Pb(NO₃)₂ + 30 g l⁻¹ Cu(NO₃)₂ dans H₂O désionisée. Ajouts périodiques de CuCO₃ pour garder le pH à 3. Densité surfacique de **240 gm⁻²**

Solution pour PbO₂-Bi₂O₅ Pb(NO₃)₂ 0.1 M + Bi(NO₃)₃ 0.01 M dans HNO₃ 4%. Ajouts périodiques de CuCO₃ pour garder le pH à 3. Densité surfacique de **180 gm⁻²**

La première méthode a été proposée par Comninellis [76] et la seconde par Johnson [73].

4.1.4 L'ELECTRODE SnO₂-Sb₂O₅

Ici également, le support est l'électrode Ti/IrO₂. La méthode de déposition de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine est basée sur la technique standard dite de "spray-pyrolysis", dont les détails sont donnés par Correa [77]:

- Solution du précurseur: 10 g SnCl₄·5H₂O + 0.1 g SbCl₃, dans 96 ml d'éthanol + 4 ml de HCl 32 % (afin d'augmenter la solubilité de SbCl₃).

- Préchauffage du substrat à environ 550 °C. La solution est déposée par une buse préchauffée à 65 °C, avec un débit de 1.86 ml min⁻¹.

Pendant un dépôt de 30 minutes, la densité surfacique peut atteindre environ 50 gm⁻². L'électrode fraîchement préparée a la particularité de n'offrir qu'une faible activité électrocatalytique pour l'oxydation de produits organiques. C'est pourquoi nous lui avons fait subir, au préalable de chaque expérience, une activation suggérée par [78].

Activation:

- Polarisation anodique pendant 5 heures, $i = 12 \text{ mAcm}^{-2}$ à $T = 25 \text{ °C}$, dans une solution de 50 gl⁻¹ Na₂SO₄ + 4 gl⁻¹ NaOH.

4.1.5 L'ELECTRODE CoMn₂O₄

4.1.5.1 La méthode par évaporation

Le principe consiste à déposer à la surface du support, une solution contenant les nitrates des métaux correspondant au spinelle (solution du précurseur). Ensuite, la décomposition (ou formation de CoMn₂O₄) s'opère à une température entre 300 et 400 °C.

4.1.5.2 Solution du précurseur

Les solutions des précurseurs de départ sont composées des nitrates de cobalt (Co(NO₃)₂·6H₂O) et de manganèse (Mn(NO₃)₂·4H₂O) en quantités équimolaires (0.25 M). Selon la stoechiométrie de CoMn₂O₄, elles sont mélangées dans un rapport 1:2, pour le cobalt et le manganèse, respectivement. Le méthanol a été choisi comme solvant, car il permet une excellente solubilité pour ces nitrates.

4.1.5.3 Support

Le support est découpé dans une plaque de titane de 1 mm d'épaisseur. Les autres dimensions sont données à la Fig.4.1. La préparation du support est la même que pour l'électrode Ti/IrO₂ (§ 4.1.2)

4.1.5.4 Dépôt

La déposition se fait par couches successives répandues avec un pinceau. Pour chaque couche, l'électrode passe à l'étuve à 90 °C, environ 2 minutes pour évaporer le méthanol. Ensuite, elles sont mises au four à 350 °C pendant 15 minutes. C'est durant cette phase que se forme le spinelle.

Ces opérations sont répétées 10 fois. Lors de la dernière couche, l'électrode reste 2 heures au four. La méthode est très reproductible, puisque pour chaque série d'électrodes, la densité ne varie que très peu et se situe entre 12 et 16 g/m², comme le montre la Fig.4.2.

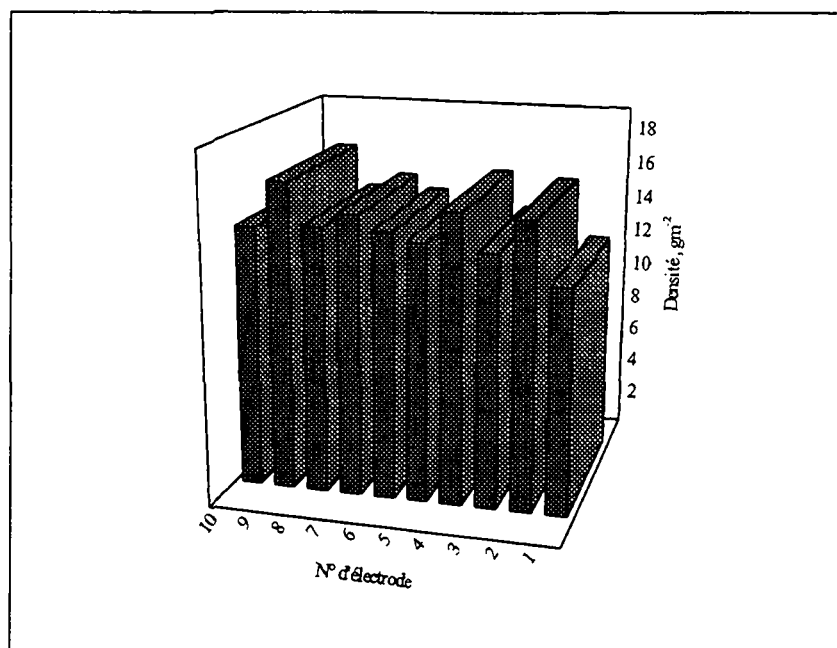


Fig.4.2 Densité spécifique du dépôt (en g/m^2) de CoMn_2O_4 pour une série d'électrodes.

Remarque: Cette méthode de déposition par pinceau assure des densités deux fois supérieures à celles proposées par Beck [69], où le dépôt se fait par microseringue et à partir de solutions de départ nettement moins concentrées (0.075 M): ~ 5 à 6 g/m^2 , pour 10 couches également.

4.2 OXYDATION ELECTROCHIMIQUE

Nous présentons ici les conditions d'électrolyse, ainsi que le schéma de la cellule qui ont permis l'étude de l'oxydation électrochimique du phénol (§ 5.3.). Quatre électrodes sont testées, Ti/IrO_2 , $\text{Ti/IrO}_2/\text{PbO}_2$, Pb/PbO_2 et $\text{Ti/CoMn}_2\text{O}_4$, toutes de géométrie semblable.

4.2.1 CONDITIONS D'ELECTROLYSE

Une solution de Na_2SO_4 5 % est préparée et ajustée à pH 2 par adjonctions successives de H_2SO_4 1 M. 155 ml de cette solution sont ensuite introduits dans la cellule Metrohm d'une capacité de 160 ml et thermostatée à la température de consigne. Une quantité fixée de phénol est alors dissoute dans 5 ml d'électrolyte, que nous ajoutons au reste de la solution. Après une agitation d'environ 2 minutes, l'expérience peut commencer. Les conditions d'électrolyse sont:

| | | |
|--------|-----------------------|-----------------------|
| [PhOH] | 10.64mM | (1 gl^{-1}) |
| i | 28 mAcm^{-2} | (I = 1.4 A) |
| T | 60 °C | |
| pH | 2 | |

4.2.2 CELLULE METROHM

- 1 Cellule Metrohm à double manteau.
Capacité: 160 ml.
- 2 **Anode**: support circulaire, recouvert de l'oxyde désiré. Surface = 50 cm².
- 3 Diaphragme: tube cylindrique fermé en céramique SVL.
- 4 **Cathode**: tige en Zr. Surface ≈ 7 cm².
- 5 Electrode de référence (Hg/Hg₂SO₄ dans K₂SO₄ sat.) fixée sur capillaire Lugin. E° = 640 mV (vs. ENH).
- 6 Thermomètre.
- 7 Barreau magnétique.
- 8 Agitation.

Source de courant: Dr K. Widmer (0-5 A)

Voltmètre: Fluke 77

Thermostat: Haake F3 (0-100 °C)

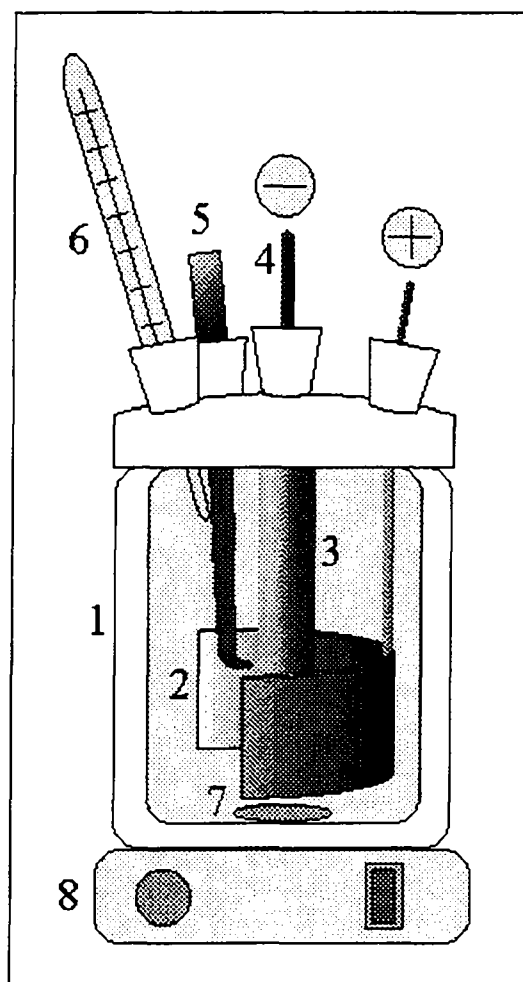


Fig 4.3 Cellule Metrohm.

Lorsque l'expérience démarre, au temps $t = 0$, des prélèvements de 1 ml sont effectués toutes les demi-heures au minimum. Ceux-ci sont ensuite destinés à l'analyse de COT, de la DCO et par HPLC. Pour les expériences de longue durée ($t > 5$ heures), le volume est complété régulièrement en ajoutant des fractions d'eau désionisée. Le pH est maintenu constant par adjonction de H₂SO₄ 1 M. Les électrodes sélectionnées sont: Ti/IrO₂, Ti/IrO₂/PbO₂, Pb/PbO₂ et Ti/CoMn₂O₄.

4.3 DEGAGEMENT D'OXYGENE

La mesure du dégagement d'oxygène a fait l'objet d'une série d'expériences incluses dans la partie sur l'étude de l'oxydation du phénol (§ 5.3.). Nous avons choisi deux électrodes parmi les sept présentées plus haut, selon trois critères de base:

- **Stabilité en milieu basique:** Vu la durée des expériences et le milieu basique (pH 12), il est nécessaire que l'électrode soit stable et qu'elle garde ainsi la même efficacité durant l'expérience. Cette

technique est en effet très sensible et ce critère est très important pour la reproductibilité des résultats.

- **Densité de courant:** Ici également, le critère de la densité de courant influence sur la sensibilité de la technique de mesure. De trop faibles débits d'oxygène (faible i) ne permettent pas une lecture précise sur l'enregistreur, alors que des débits trop élevés saturent la sonde de détection et le profil des courbes enregistrées est en "dents de scie".
- **Film de polymères:** La technique permet de mettre en évidence la formation de substances insolubles à la surface des électrodes. Il est donc tout naturel de choisir deux électrodes, afin de les comparer, l'une réputée pour la formation du film de polymères sur sa surface, l'autre non.

Les deux électrodes sélectionnées: **Ti/IrO₂** et **Ti/CoMn₂O₄**.

4.3.1 CONDITIONS D'ELECTROLYSE

Une solution de Na₂SO₄ 5 % est préparée et versée dans la cellule à gaz d'une capacité de 800 ml. Le pH est ajusté à 12 en ajoutant des quantités successives de NaOH 1M par un régulateur automatique de pH. Le système peut alors être thermostatisé à la température désirée. Lorsque la température de consigne est stabilisée, la source de courant, ainsi que le débitmètre à oxygène sont enclenchés. L'adjonction du phénol (préalablement dissous dans 5 ml de la solution de départ) s'opère au moyen d'une seringue, au moment où le dégagement d'oxygène est stable. L'expérience commence à cet instant, à $t = 0$.

Des échantillons sont ensuite prélevés toutes les 30 minutes pour les analyses de la DCO et du COT. Les analyses par HPLC ont été écartées, les produits sont indétectables en milieu basique, car instables.

Mises à part lors de l'étude de l'influence des paramètres sur le dégagement d'oxygène, les conditions d'électrolyse ont été fixées à:

| | |
|--------|--------------------------------|
| pH | 12 |
| T | 60 °C |
| i | 60 mAcm ⁻² |
| [PhOH] | 31.9 mM (3 g l ⁻¹) |

Remarque: La diminution du pH vers des valeurs plus acides se fait par adjonctions régulées de H₂SO₄ 1 M à la solution de départ (Na₂SO₄ 5 %).

4.3.2 CELLULE A GAZ (Mass Flow Meter)

L'étanchéité de la cellule à gaz est le principal problème rencontré lors de ce type d'expérience. Elle est d'une part assurée par un joint O-Ring entre le couvercle et le corps de la cellule, mais il est nécessaire de colmater tous les orifices avec de la graisse KWS. Des tests comparatifs

avec un débitmètre à savon sont effectués pour d'une part, s'assurer de l'étanchéité du système et d'autre part, pour vérifier la calibration du Mass Flow Meter.

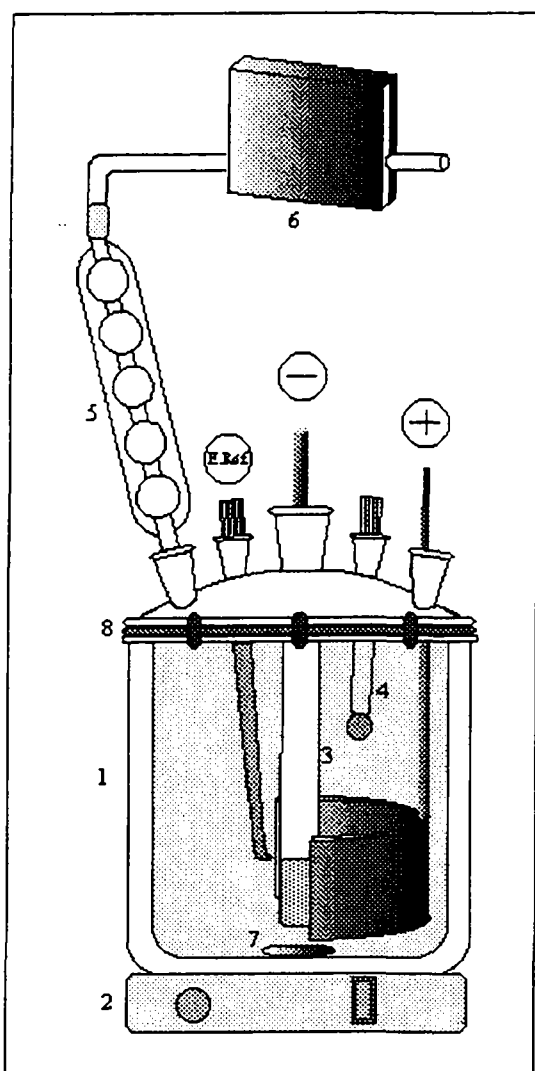


Fig.4.4 Cellule à gaz (Mass Flow Meter).

- 1 Cellule à double manteau SVL.
Capacité: 0.8 l.
- 2 Agitation.
- 3 Diaphragme (micro doigt filtrant, porosité 4/ROBN).
- 4 Electrode-pH. Metrohm (ZE-470).
- 5 Réfrigérant à bulles.
- 6 Mass-Flow FM-360 (0-50 cm³ min⁻¹), Tylan General.
- 7 Barreau magnétique.
- 8 O-Ring (joint d'étanchéité).

Anode: plaque de Ti héli-circulaire, recouverte de l'oxyde désiré. Surface = 50 cm².

Cathode: tige de Zr. Surface = 17 cm².

Electrode de référence: Hg/Hg₂SO₄ dans K₂SO₄ sat.) fixée sur capillaire Lugin. E° = 640 mV (vs. ENH).

Source de courant: Farnell AP-70 V-30 A.

Thermostat: Haake F3 (0-100 °C).

Régulateur-pH: Titrino 719-S Metrohm.

Enregistreur: Bryans BS-273.

Un enregistreur est relié au Mass Flow et aux électrodes de référence et de travail, via un voltmètre. Ainsi, la mesure du potentiel d'anode et le débit d'oxygène sont directement donnés graphiquement en fonction du temps, le premier en volts, le deuxième en cm³min⁻¹.

Le rôle du réfrigérant à la sortie de la cellule est de refroidir le gaz à environ 25 °C, température pour laquelle le Mass Flow est calibré. L'homogénéité de la solution est assurée par agitation magnétique.

Quant au régulateur de pH, il a pour fonction d'ajuster en permanence le pH de la solution. Lors de l'électrolyse d'une solution phénolée, le pH a tendance à diminuer, le régulateur ajoute alors progressivement la quantité de NaOH 1 M nécessaire. La vitesse d'adjonction maximale est consignée à 0.5 ml min⁻¹. L'ajustement du pH se fait généralement sur des laps de temps très courts (environ 5 secondes).

4.4 DETECTION DES RADICAUX HYDROXYLES

La méthode de détection des radicaux hydroxyles par la p-nitrosodiméthylaniline (RNO) a nécessité la mise au point d'une cellule électrolytique dessinée dans nos laboratoires. Nous présentons ici les fonctionnalités des différentes parties qui la constituent. Quant aux électrodes testées, elles sont au nombre de cinq, parmi les sept décrites plus haut, à savoir Pt, Ti/IrO₂, Ti/IrO₂/PbO₂, Ti/IrO₂/PbO₂-Bi₂O₅ et Ti/IrO₂/SnO₂-Sb₂O₅. Les deux électrodes Pb/PbO₂ et Ti/CoMn₂O₄ n'ont pas été retenues, car elles présentent des signes de corrosion, qui ont tendance à modifier fortement l'absorbance de la solution.

4.4.1 CONDITIONS DE MESURE

La technique du spin-trapping par RNO est très spécifique. C'est-à-dire que RNO ne réagit qu'exclusivement avec les $\cdot\text{OH}$, seulement sous certaines conditions électrolytiques (ou chimiques). Il est d'une part très important que le pH de la solution soit constant pendant la durée des expériences et qu'il se situe entre 9 et 10 (1^{re} condition de spécificité). D'autre part, la solution elle-même ne doit pas interagir avec les radicaux, en faisant office par exemple de piège (compétitif) pour les $\cdot\text{OH}$ (2^e condition de spécificité).

Le candidat idéal pour ces conditions est le tampon Borax ou tetraborate de sodium Na₂B₄O₇. Nous préparons une solution 0.1 M de tampon qui amène justement le pH à 9.5. Ainsi, le tampon phosphate Na₂HPO₄ a été écarté, car il a la particularité de piéger les électrons hydratés et certains radicaux.

Pour des raisons d'absorbance, la concentration de RNO a été fixée pour toutes les expériences à $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Il n'y a aucun problème de dissolution dans le tampon Borax. Finalement, la solution, ainsi que les conditions expérimentales se résument ainsi:

| | | |
|-------------------|--|--------------------------------------|
| Solution | [Na ₂ B ₄ O ₇] | 0.1 mol l ⁻¹ |
| | [RNO] | $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ |
| Conditions | T | 25 °C |
| | pH | 9.5 |

Lors de l'étude sur les réactions compétitives (§5.1.4), nous ajoutons à la solution de base, un produit organique. Que ce soit le phénol, l'éthanol, le méthanol, l'acide maléique ou encore l'acide oxalique, les concentrations seront données dans la partie des résultats. De même que les concentrations du Réactif de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), concernant la production chimique des $\cdot\text{OH}$ (§ 5.1.2.2.2).

Toujours pour l'étude de la production chimique des $\cdot\text{OH}$, l'ozone est généré à partir d'oxygène moléculaire par décharge électrique. L'appareil utilisé est un ozoniseur (Ozon Generator, Oz-II Fischer) alimenté par une bonbonne d'oxygène (Carbagas-O₂). Le gaz barbote dans une trappe à eau à la sortie de l'appareil, jusqu'à ce que la solution aqueuse soit saturée en ozone. Pour éviter un dégagement d'ozone dans l'atmosphère, un flacon laveur rempli d'une solution saturée en KI est placé à la sortie de la trappe à eau ($\text{O}_3 + \text{KI} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$).

4.4.2 LA CELLULE D'ELECTROLYSE

La cellule présentée sur la Fig.4.5 est inspirée d'une cellule Metrohm classique. Sa capacité est de 70 ml. Il est important de travailler à compartiments séparés, afin d'éviter toute réaction indésirable venant du côté cathodique. Nous avons donc incorporé deux bras de part et d'autre de l'électrode de travail centrale. La géométrie assure ainsi une bonne répartition du courant, de plus, la pression hydrostatique exercée par le catholyte sur la frite (séparation des compartiments), confine l'anolyte.

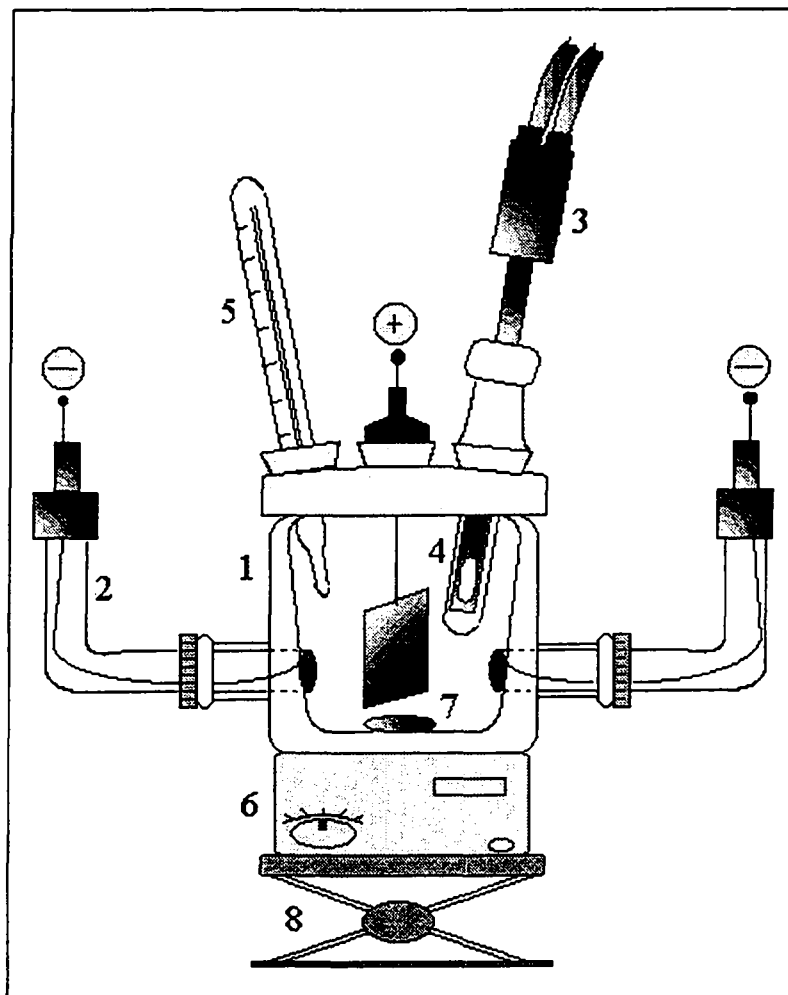


Fig.4.5 Cellule pilote pour la détection des $\cdot\text{OH}$.

- | | |
|---|---|
| 1 Cellule électrochimique à double manteau SVL. Capacité: 70 ml. | 4 Coiffe isolante, en tissu "Nybolt Carbolex" PA-15/10. |
| 2 "Bras" cathodique terminé par une frite de porosité "3", surface $\approx 1.5 \text{ cm}^2$. Capacité: $2 \times 10 \text{ ml}$." | 5 Thermomètre. |
| 3 Sonde à fibres optiques, reliée à un spectrophotomètre (Guided Wave Model-260). $l = 1.5 \text{ cm}$. | 6 Agitation magnétique. |
| | 7 Barreau magnétique. |
| | 8 Elévateur. |

| | |
|---------------------------|--|
| Anode: | Plaque de Pt ou de Ti recouverte de l'oxyde désiré. Surface = 5 cm ² . |
| Cathodes: | Tiges de Zr. Ø = 3 mm. |
| Source de courant: | K.W. Dr K. Widmer (0-2 A). Courant appliqué: 0.05 et 0.1 A. |
| Thermostat: | Haake F3 (0-100 °C). |
| Ordinateur: | IBM PC-386, avec système d'acquisition muni d'une carte "Analog Devices RTI-815". Software GW-260. |
| Imprimante: | Epson FX 850. |

Le spectrophotomètre est relié à une sonde à double fibres optiques plongée directement dans la solution. Le programme d'acquisition de données permet de mesurer l'absorbance de la solution en fonction du temps et de la longueur d'onde du spectre. L'appareil est calibré sur une plage allant de 260 à 550 nm. La durée d'une expérience est de 1 heure et une mesure est effectuée automatiquement toutes les 5 minutes. L'imprimante trace le spectre d'absorbance à la fin de chaque expérience.

L'avantage de la technique est de pouvoir travailler in situ, dans un système ouvert, exposé à la lumière. Cependant, avant chaque expérience, une mesure de référence est effectuée dans les mêmes conditions de luminosité, mais dans une solution de tampon Borax seul. Cette mesure indispensable donne la ligne de base des spectres obtenus par acquisition.

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la sensibilité de la sonde. Lors de la polarisation anodique de l'électrode de travail, de nombreuses bulles d'oxygène sont produites. Avec l'agitation de la solution, elles passent à travers la sonde et interfèrent sur le faisceau lumineux. La réponse se traduit par un spectre totalement illisible. C'est pourquoi nous avons mis au point dans nos laboratoires une sorte de coiffe en tissu qui enrobe la sonde. Ce tissu de type "Nybolt-Carbolex", dont la dimension des mailles est donnée en micromètres (PA 15/10), permet la libre circulation de la solution, mais empêche les bulles de gaz de passer au travers. Cette coiffe est coulissante le long de la sonde et est ajustée au moment de commencer l'expérience.

4.5 LES TECHNIQUES D'ANALYSE

4.5.1 HPLC

L'analyse du phénol et de ses produits d'oxydation a été effectuée par HPLC (High Performance Liquid Chromatography) à l'aide d'un analyseur Shimadzu HPLC LC-9, constitué par un système de contrôle SCL-6B, d'un injecteur automatique SIL-6B et d'un spectromètre UV SPD-6A. La colonne est de type Supelco LC-ABZ N°250746-AA et l'éluant est composé d'acétonitrile et H₂O (35:65), à pH 2.

Conditions: Le détecteur UV est fixé à 210 nm, le débit de l'éluant à 0.7 ml min⁻¹. Le volume des échantillons est de 20 µl, la pression de travail de la pompe oscille entre 78 et 82 bars. La durée d'une analyse est de 15 minutes. Les mesures sont données en mg(produit)/l.

4.5.2 COT

Les analyses du COT (Carbone Organique Total) sont effectuées à l'aide d'un analyseur Shimadzu modèle TOC-5050, muni d'un système de mesure automatique Shimadzu modèle ASI-5000. Le pH des échantillons est ajusté à 2, par H_2SO_4 1 M, puis ceux-ci sont strippés par de l'azote (afin d'entraîner les traces de CO_2 dissous). Les échantillons sont dilués 10 fois avant d'en injecter 2 ml dans l'appareil.

4.5.3 DCO

Le principe de la DCO consiste à oxyder les produits organiques par le bichromate de potassium (K_2CrO_7), en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) et d'un agent complexant (Hg_2SO_4), et à mesurer par spectrophotométrie la quantité d'oxydant consommée. La DCO représente la quantité d'oxygène nécessaire (en mgO_2/l) pour oxyder ces produits organiques en CO_2 et H_2O .

L'analyse se fait par un spectrophotomètre à lecture directe de type HACH DR/2000. La méthode employée est à haute résolution (HR Method COD-435) et s'effectue à une longueur d'onde de 620 nm. Les standards d'analyse sont prévus pour des concentrations comprises entre 0 et 1500 ppm DCO, HACH N°21259-25. Les échantillons sont dilués 5 fois, puis deux millilitres sont ensuite simplement introduits dans les standards. L'oxydation se fait dans un four à 150°C pendant deux heures. Les valeurs sont données en mgO_2/l .

4.5.4 LA VOLTAMETRIE CYCLIQUE

Les mesures de voltamétrie cyclique sont réalisées dans une cellule Metrohm identique à celle de la Fig.4.3, d'une capacité de 160 ml. Nous avons utilisé un système à 3 électrodes:

- Electrode de référence:** • $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ saturé. $E^\circ = 640$ mV (vs. ENH)
- Contre-électrode:** • Fil de platine torsadé de 7.8 cm^2 de surface.
- Electrodes de travail:** • Fil de platine traité. Surface = 0.63 cm^2 .
• Plaque de platine isolée par une gaine thermorétractile au bout de laquelle est percé un trou de $\varnothing = 4.5$ mm. Surface = 0.16 cm^2 .
• Plaque de Ti/IrO_2 . Idem que plaque de platine. Surface = 0.16 cm^2 .

La rampe de potentiel est assurée par un potentiostat-galvanostat EG & G. PARC modèle 362. L'enregistrement du voltamogramme est effectué à l'aide d'une table X-Y RECORDERLAB-A3. Les vitesses de balayage sont: 10, 20, 50, 100 et 200 mVs^{-1} . Les rampes de potentiel sont comprises entre -1.0 V et + 1.3 V (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ saturé).

- Solutions:**
- Tampon Borax pur 0.1 M, pH 9.5
 - Tampon Borax 0.1M + $\text{RNO } 2 \cdot 10^{-5}$ M
 - NaOH 1M + Phénol de 10 à 70 mmol l^{-1} .

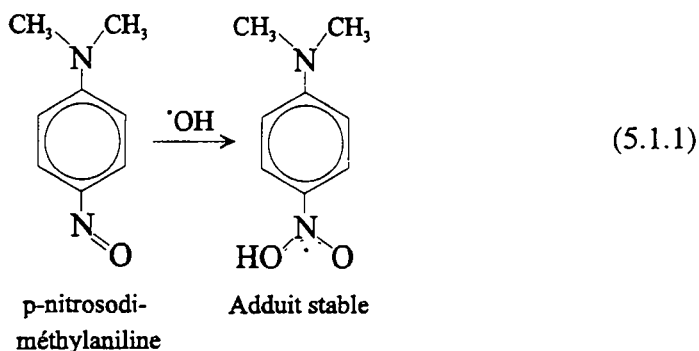
Remarques: La cellule ne contient pas de diaphragme, la solution n'est pas agitée pendant les analyses et la température est à 25°C .

5. RESULTATS

5.1 RADICAUX HYDROXYLES

5.1.1 INTRODUCTION

Dans cette partie des résultats, nous allons mettre en évidence, la méthode dite de "spin-trapping" des radicaux hydroxyles par la p-nitrosodiméthylaniline, abrégée RNO, selon la réaction:



Cette méthode est bien connue dans les domaines de la biochimie et de la chimie physique, notamment pour quantifier ces radicaux. Mais jusqu'ici, toutes les études portaient d'un mode de production des $\cdot\text{OH}$ essentiellement chimique, comme par exemple en utilisant le réactif de Fenton ou l'ozone. Le but donc de nos résultats, est de montrer qu'il est également possible, par cette technique, de quantifier les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits par voie électrochimique, lors de l'oxydation de l'eau.

Dans un premier temps, toute une série d'essais préliminaires seront effectués, visant d'une part à la mise au point de la méthode, mais également à l'estimation de sa fiabilité. Nous allons étudier le comportement de RNO dans différentes conditions expérimentales et lors d'une production chimique des radicaux hydroxyles.

Cette méthode sera ensuite appliquée en testant 5 électrodes susceptibles de former des radicaux, à savoir Pt, Ti/IrO₂, Ti/IrO₂/PbO₂, Ti/IrO₂/PbO₂-Bi₂O₅ et Ti/IrO₂/SnO₂-Sb₂O₅. Là également, nous allons essayer de quantifier l'effet de spin-trapping selon la nature et le comportement des électrodes, dans des conditions électrolytiques diversifiées.

Finalement, sur la base d'un modèle cinétique établi pour des réactions compétitives, les constantes de vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyles et des produits organiques, comme le phénol, l'éthanol, le méthanol et les acides oxalique et maléique seront déterminées. Nos valeurs pourront alors être comparées (production électrochimique des $\cdot\text{OH}$) avec celles proposées par la littérature (production chimique des $\cdot\text{OH}$).

5.1.2 ESSAIS PRELIMINAIRES

5.1.2.1 Absorbance de RNO

5.1.2.1.1 Spectre d'absorbance

La Fig.5.1.1 représente un spectre-type d'absorbance de RNO en fonction de la longueur d'onde. Nous verrons plus loin que cette courbe est très sensible par rapport aux conditions électrolytiques. De plus, il existe des conditions idéales pour que la réaction entre les radicaux hydroxyles et RNO soit spécifique et dans un rapport stoechiométrique 1:1 (éq.5.1.1):

| | | |
|--------------------|----------------|-----------------------|
| Conditions idéales | [RNO] | : $2 \cdot 10^{-5}$ M |
| | [Tampon Borax] | : 0.1 M (pH = 9.5) |
| | Température | : 25 °C |

Alors dans ces conditions, le maximum d'absorbance de RNO se situe à une longueur d'onde de 440 nm et est généralement compris entre 1.00 et 1.10. Souvent, la ligne de base du spectre n'est pas d'ordonnée nulle. Par conséquent, toutes les valeurs d'absorbance sont corrigées systématiquement et toujours données par rapport à la ligne de base.

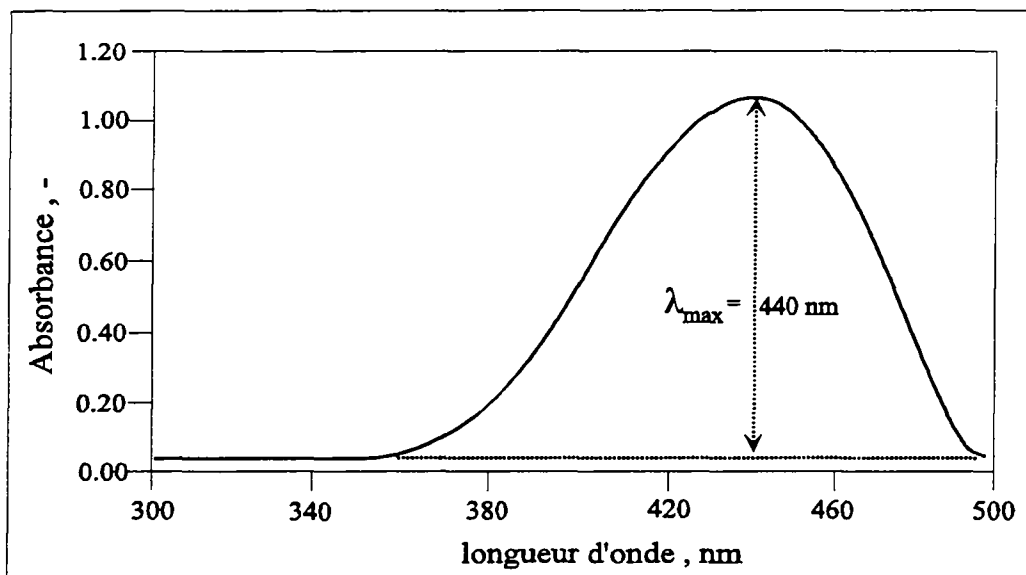


Fig.5.1.1 Spectre d'absorption de RNO. [RNO] = $2 \cdot 10^{-5}$ M, [Borax] = 0.1 M, pH = 9.5 et T = 25 °C.

5.1.2.1.2 Influence de la concentration sur le spectre d'absorption

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons mesuré le spectre d'absorption de RNO en fonction de concentrations se situant aux alentours de la concentration idéale:

$1 \cdot 10^{-6} \leq [\text{RNO}] \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. La Fig.5.1.2 représente les spectres d'absorption de la solution pour trois concentrations différentes.

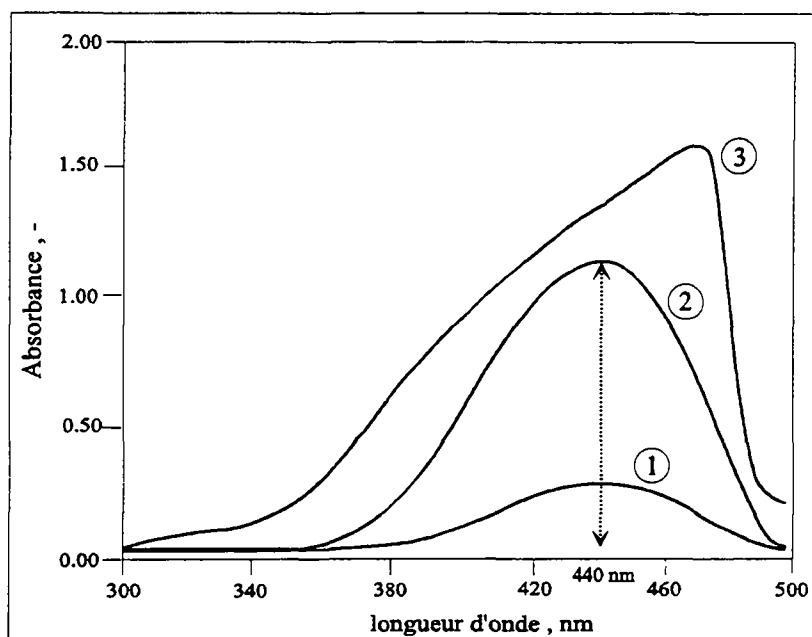


Fig.5.1.2 Spectre d'absorption de RNO pour trois concentrations $[\text{RNO}] = 2 \cdot 10^{-6}$ ①, $2 \cdot 10^{-5}$ ② et $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ③, $[\text{Borax}] = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH} = 9.5$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour la plus faible concentration ($2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) le maximum d'absorbance se situe bien à 440 nm, mais la grande dilution de la solution fait apparaître un pic d'à peine 0.1 d'absorbance. L'incertitude prend dans ce cas beaucoup trop d'ampleur. Quant à la plus forte concentration ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), l'absorbance est certes élevée, mais la longueur d'onde à laquelle l'absorption est maximale se déplace très nettement (jusqu'à environ 480 nm) et le pic n'est plus régulier. C'est l'effet "Front tail" (par opposition à l'effet "Back tail"). Ici également, l'incertitude qui découle de ce type de spectre n'est pas tolérable. C'est pourquoi, par souci de reproductibilité, nous avons définitivement fixé la concentration initiale de RNO à $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

En variant maintenant la concentration entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, selon la loi de Lambert-Beer, il est possible de déterminer le coefficient d'extinction molaire (ϵ) de RNO. Rappelons que la relation entre l'absorbance et la concentration est linéaire, ainsi la pente des droites de la Fig.5.1.3 donne directement ϵ . Sur cette figure, l'absorbance de RNO en fonction de différentes concentrations est reportée. Nous avons répété l'expérience avec les mêmes solutions, mais chaque fois à un jour d'intervalle, ceci pour mettre en évidence la stabilité de la solution dans le temps.

Il apparaît clairement sur cette figure que la solution reste stable sur plusieurs jours. Nous pouvons donc conserver et utiliser la même solution plusieurs jours sans pour autant diminuer la reproductibilité des résultats. De toute façon, avant chaque expérience, la solution de départ est prise comme référence, ainsi chaque mesure donne des valeurs relatives.

Par régression linéaire sur les trois séries de points, nous avons calculé le coefficient d'extinction molaire. Il vient, pour une distance (du faisceau lumineux) $l = 1.5 \text{ cm}$:

| | |
|----------------------|--|
| 1 ^{er} jour | $\epsilon = 3.78 \cdot 10^4 \text{ [lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ |
| 2 ^e jour | $\epsilon = 3.68 \cdot 10^4 \text{ [lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ |
| 3 ^e jour | $\epsilon = 3.57 \cdot 10^4 \text{ [lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ |

Ainsi, le coefficient ϵ reste constant au cours des expériences. La littérature [8] propose pour la forme basique de RNO, un coefficient $\epsilon = 3.35 \cdot 10^4 \text{ [lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$. Nous pouvons donc conclure à une bonne fiabilité des conditions expérimentales et de l'appareillage.

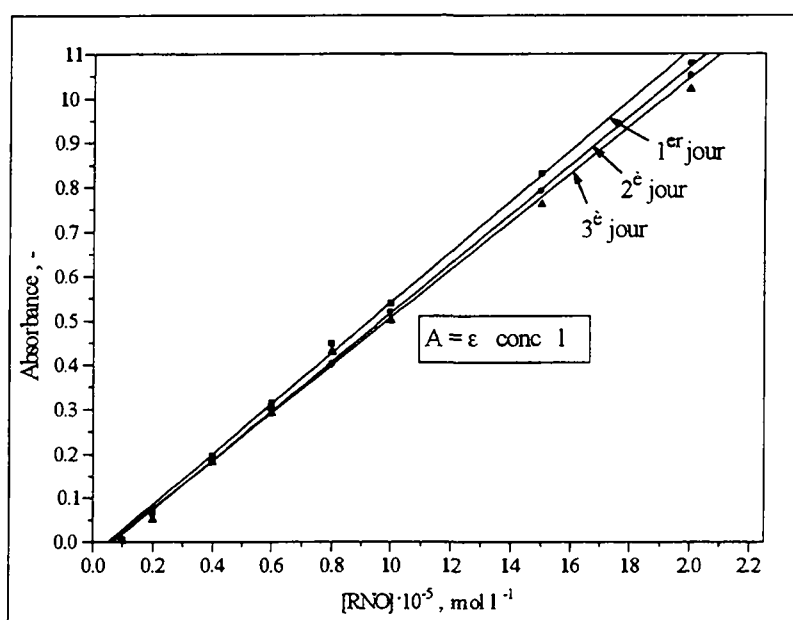


Fig.5.1.3 Absorbance de RNO en fonction de la concentration, pour trois expériences à 1 jour d'intervalle. [Borax] = 0.1 M, pH = 9.5 et T = 25 °C.

5.1.2.1.3 Influence du pH sur le spectre d'absorption

5.1.2.1.3.1 Spectres d'absorption

Nous allons étudier ici l'influence du pH sur le pic d'absorption de RNO. Nous avons vu sur la Fig.5.1.3 qu'à pH très basique (pH = 9.5), il n'y a qu'un maximum à **440 nm**. A pH très acide (pH < 3), maintenant, le RNO absorbe à **360 nm**, avec un seul maximum également. Pour des valeurs intermédiaires de pH, deux pics d'intensités réparties apparaissent à ces longueurs d'onde. La Fig.5.1.4 représente l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde, pour 4 valeurs de pH. Le pH est ajusté simplement par des tampons phosphates de pH déterminé.

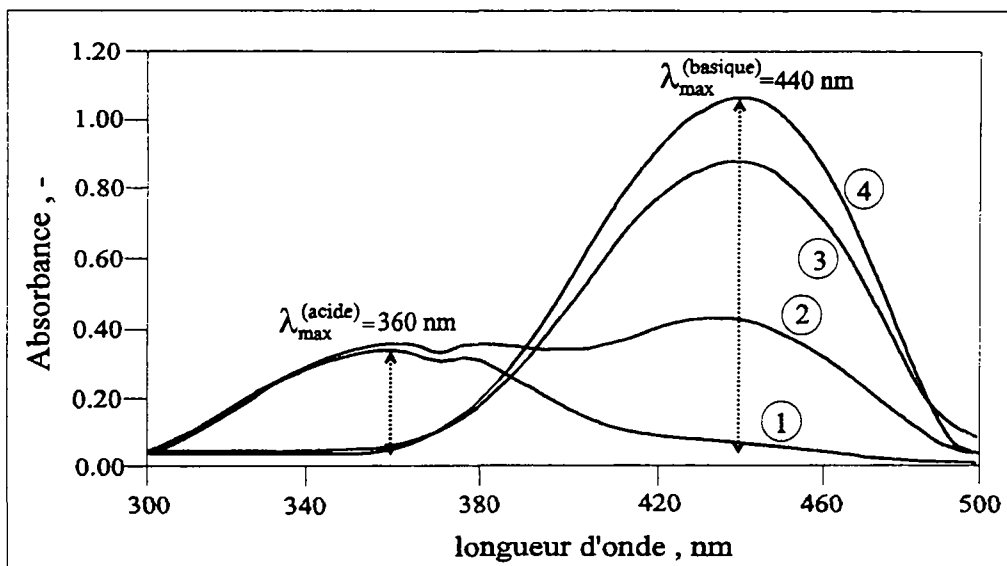
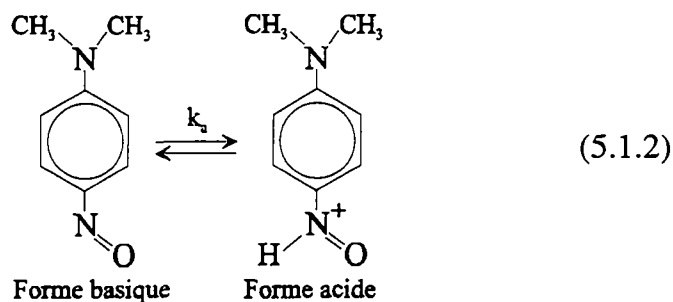


Fig.5.1.4 Spectres d'absorption de RNO en fonction du pH. Tampon phosphate pH = 3.5 ①, 4.0 ②, 7.5 ③ et 9.2 ④. [RNO] = $2 \cdot 10^{-5}$ M, et T = 25 °C.

Quant au coefficient d'extinction molaire, il peut être calculé comme précédemment pour la forme protonnée de RNO (pH acide). Ainsi, à 360 nm, $\epsilon = 2.07 \cdot 10^4$ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]. Aucune valeur tirée de la littérature n'est accessible, puisque la méthode n'a d'intérêt qu'exclusivement par la forme basique de RNO:



5.1.2.1.3.2 Détermination du pK_a

Lors de cette expérience, nous allons estimer, sur la base d'une variation du pH de la solution, le pK_a de RNO. Le pH d'une solution est donné par une relation qui fait intervenir le rapport des concentrations des formes acide et basique, ainsi que le pK_a de l'espèce en question:

$$\text{pH} = pK_a - \log \left[\frac{(\text{Forme acide})}{(\text{Forme basique})} \right] \quad [-] \quad (5.1.3)$$

Connaissant la hauteur des pics d'absorbance pour les formes acides et basiques, nous en déduisons leur concentration. En reportant maintenant le log de leur rapport en fonction du pH, nous obtenons une courbe classique de titrage. Au point de pH où les concentrations sont égales ($\log = 0$), alors le pH de la solution est égal au pK_a de RNO.

De la Fig.5.1.5, nous déterminons une valeur de $pK_a = 4.3$. Quant à celle donnée par la littérature, $pK_a = 3.7$ [12].

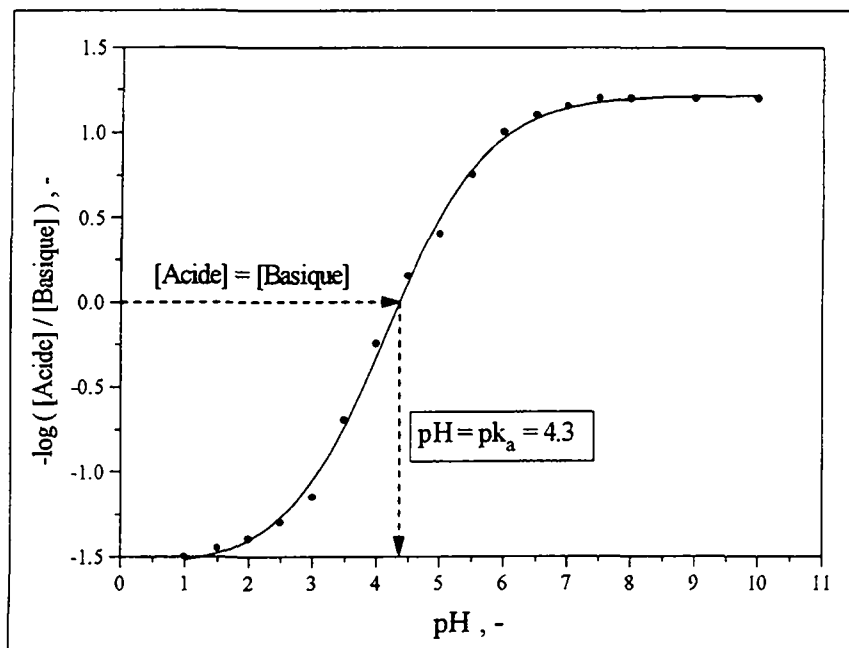


Fig.5.1.5 Détermination du pK_a de RNO en utilisant l'équation (5.1.3).
 $[RNO] = 2 \cdot 10^{-5}$ M et $T = 25$ °C.

De cette figure, nous pouvons observer qu'à partir d'un pH supérieur à 8, la forme basique de RNO est la seule en solution. Nous voyons mieux ainsi l'importance de travailler par la suite avec un tampon, et à un pH élevé (Tampon Borax 0.1 M, pH 9.5).

5.1.2.1.4 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique qui permet, entre autres, d'étudier l'influence d'un milieu électrolytique sur le comportement de l'électrode. Nous avons procédé ici à un balayage de potentiel sur une électrode de platine, en présence du tampon Borax (0.1 M, pH = 9.5) et en présence de Borax + RNO ($2 \cdot 10^{-5}$ M). Nous n'effectuons qu'un cycle par expérience:

Paramètres:

| | |
|------------------------|----------------------------------|
| Balayage | de -520 à + 720 mV |
| Vitesse de balayage | 100 mVs ⁻¹ |
| Surface de l'électrode | 0.63 cm ² (fil de Pt) |
| Température | 20 °C |

Tout d'abord, sur la Fig.5.1.6, nous pouvons constater que le voltamogramme en présence de Borax se présente comme ceux généralement observés sur l'électrode de platine [79]. Deux zones nous intéressent plus particulièrement dans la partie anodique du courant:

i) entre 0 et 600 mV: dans cette plage de potentiel, le courant de réponse correspond à la formation d'oxydes sur l'électrode.

ii) au-delà de 600 mV: à partir de cette valeur, le courant de réaction est essentiellement dû au dégagement d'oxygène.

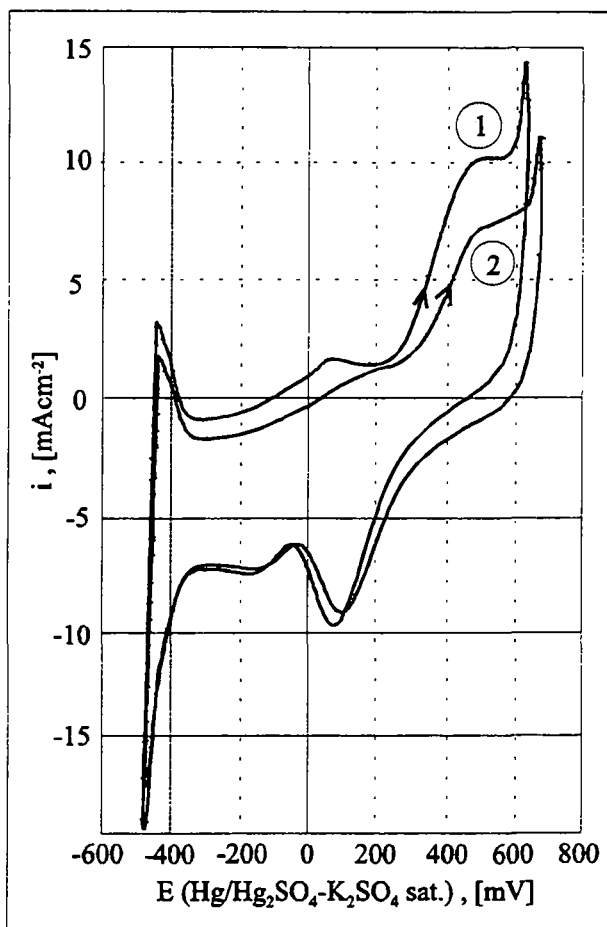
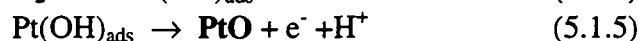
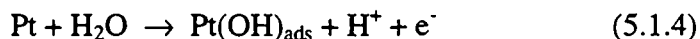


Fig.5.1.6 Voltammogrammes sur une électrode de Pt en présence de tampon Borax 0.1 M ① et de Borax + RNO $2 \cdot 10^{-5}$ M ②.

En présence maintenant de Borax + RNO, le voltammogramme ne diffère que très peu du premier. Cependant, la densité de courant entre 0 et 600 mV est inférieure pour le deuxième voltammogramme, de même que pour le dégagement d'oxygène. De plus, il semble que le potentiel du dégagement d'oxygène se déplace vers la droite d'environ 50 mV. Si nous regardons le mécanisme de formation des oxydes proposé par Burke [79],



nous pouvons comprendre qu'il se forme moins d'oxyde, si simultanément les radicaux hydroxyles réagissent avec RNO. Ainsi, le courant pour cette réaction est plus faible. Les deux voltammogrammes témoignent donc plus de la réaction entre les radicaux hydroxyles et RNO, qu'une variation du comportement de l'électrode en présence de RNO. Il n'y a en effet aucune réaction secondaire (aucun autre pic de courant), prouvant ainsi que l'électrode est inerte vis-à-vis de RNO.

5.1.2.2 Réactivité de RNO

L'ozone et le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) sont deux réactifs chimiques bien connus pour produire des radicaux hydroxyles. Nous allons dans cette partie étudier le comportement de RNO avec ces deux réactifs. Le but ici est de mettre en évidence la spécificité et la stoechiométrie de la réaction entre RNO et les radicaux hydroxyles.

5.1.2.2.1 Réactivité de RNO avec l'ozone

Nous reportons sur la Fig.5.1.7 la diminution de la concentration de RNO en fonction d'ajouts successifs de 5 ml d'une solution d'ozone de $3.5 \cdot 10^{-4}$ M, soit $1.72 \cdot 10^{-6}$ mol/5 ml. L'expérience s'effectue à pH ou très acide ($\lambda_{\text{max}} = 360$ nm), ou basique ($\lambda_{\text{max}} = 440$ nm). La température est maintenue à 15°C pour éviter la décomposition trop rapide de l'ozone. Le volume initial de RNO est de 100 ml. En plus donc de la réaction entre RNO et l'ozone, l'absorbance de la solution peut diminuer sous l'effet de la dilution, lors des adjonctions d'ozone. Ainsi, une surévaluation de la quantité de RNO ayant été consommée est certainement envisageable.

Dans les deux cas de pH, la diminution de la concentration de RNO (calculée d'après l'absorbance de la solution) est très rapide. En milieu acide, RNO diminue de plus de 90 %, après adjonction de seulement 20 ml (ou $6.9 \cdot 10^{-6}$ moles) d'ozone. Dès les premières adjonctions, la vitesse de réaction semble constante (car linéaire), puis vers la fin, il apparaît comme un ralentissement. Ce comportement est de ce fait typique d'une réaction de premier ordre.

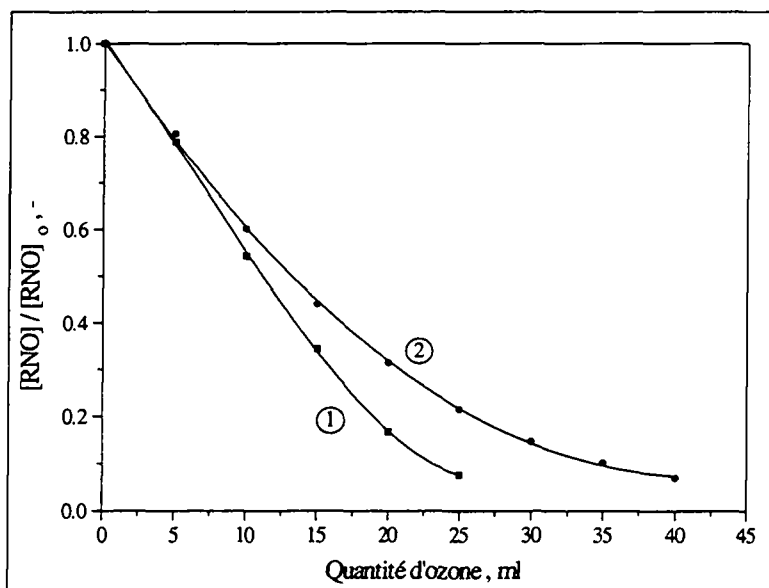


Fig.5.1.7 Evolution de la concentration de RNO en fonction d'ajouts successifs de 5 ml d'ozone. ① pH acide (2.6) et ② pH basique (9.4). $[\text{Ozone}] = 3.5 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ M (volume initial = 100 ml), $T = 15^\circ\text{C}$.

Nous avons calculé la stoechiométrie de la réaction entre RNO et O_3 , c'est-à-dire le nombre de moles n de RNO consommées par mole d'ozone. La concentration de RNO ayant réagi est

déterminée par différence avec la concentration initiale, la concentration d'ozone ajoutée est quant à elle connue. Le rapport des deux donne directement le coefficient stoechiométrique de la réaction. Cependant, pour que la démarche soit correcte, nous devons supposer que pour l'ozone, la réaction avec RNO soit la seule mise en jeu. Il vient alors pour les deux milieux:

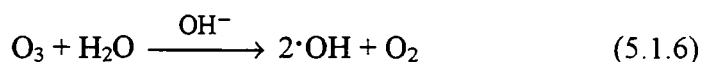
$$n \text{ (acide)} \approx 3 \qquad n \text{ (basique)} \approx 2$$

La stoechiométrie de la réaction n'est donc pas la même selon le pH de la solution. Ainsi, la réactivité des deux espèces est influencée par l'acidité de la solution. En effet, l'ozone peut réagir selon deux modes différents en fonction du pH:

- **Milieu acide:** L'ozone réagit par voie directe, il s'agit alors soit d'une ozonolyse, par cyclo-addition-1.3 sur des liaisons insaturées, soit d'une addition électrophile, dans le cas d'une réaction avec un composé aromatique (comme le RNO). Les réactions de ce type sont donc très sélectives.

- **Milieu alcalin:** La réaction est dite indirecte, c'est-à-dire que l'ozone se transforme préalablement en d'autres espèces. Les plus fréquentes dans ces conditions sont les radicaux hydroxyles, qui peuvent maintenant provoquer une attaque électrophile sur RNO. La réaction est alors peu sélective.

Peu d'études ont été faites sur la décomposition de l'ozone en milieu acide. Par contre, en milieu basique, il a été prouvé qu'une molécule d'ozone produit 2 molécules de radicaux hydroxyles [13].



Comme donc la réaction entre RNO et les radicaux hydroxyles en milieu alcalin est très spécifique (rapport 1:1), alors comme le montre nos résultats, 2 moles de RNO sont consommées par mole d'ozone.

Ainsi, l'ozone en milieu alcalin peut être considérée comme une source de radicaux hydroxyles. D'ailleurs par la suite, nous pourrons comparer la méthode de production chimique avec celle électrochimique.

5.1.2.2 Réactivité de RNO avec le réactif de Fenton

Le réactif de Fenton est une des techniques les plus connues pour produire des radicaux hydroxyles par voie chimique. La décomposition de H_2O_2 est accélérée par le Fe^{2+} :



Nous allons donc, dans cette partie, étudier la réaction entre ce réactif et RNO. Mais dans un premier temps, nous allons vérifier que RNO ne réagit ni avec H_2O_2 seule, ni avec Fe^{2+} seul. Toutes les expériences s'effectuent en milieu basique (pH = 9.5, ajusté par le tampon Borax) et à 25 °C.

5.1.2.2.1 Réaction entre RNO et H₂O₂

Comme la réaction entre les radicaux et RNO est spécifique et que chaque mole de H₂O₂ libère une mole de $\cdot\text{OH}$ (éq.(5.1.7)), nous veillerons à travailler avec des concentrations initiales équimolaires. Nous avons vu que le maximum d'absorbance pour RNO se situe à 440 nm, alors que celui d'une solution de $1 \cdot 10^{-3}$ M de H₂O₂ se situe à environ 320 nm. Cependant, le mélange des deux espèces provoque un léger blanchiment de la solution et les deux pics d'absorbance ont tendance à se rapprocher.

La Fig.5.1.8 représente la concentration relative de RNO par rapport à l'adjonction successive de 1 ml de H₂O₂. L'absorbance de la solution initiale de RNO de $1 \cdot 10^{-5}$ M est de 0.572. Nous retrouvons ainsi le coefficient d'extinction molaire, qui vaut pour cette expérience $\epsilon = 3.8 \cdot 10^4$ l mol⁻¹cm⁻¹. A partir de cette valeur, qui reste constante au cours de l'expérience, nous avons calculé l'absorbance théorique que devrait avoir la solution de RNO en fonction d'ajouts de H₂O₂. Autrement dit, nous donnons l'absorbance théorique en fonction de l'effet de dilution de la solution, en supposant qu'aucune réaction n'ait lieu. Nous traduisons ensuite la diminution de l'absorbance en terme de concentration de RNO, comme le montre la droite supérieure de la Fig.5.1.8.

Ainsi, nous constatons que mis à part l'effet de dilution, RNO réagit avec H₂O₂. Comme nous verrons plus loin, cette réaction peut être considérée comme relativement lente. Néanmoins, cette expérience montre qu'il existe une réaction directe entre H₂O₂ et RNO. Car ce ne sont pas les radicaux hydroxyles qui réagissent ici, puisque H₂O₂ sans fer est relativement stable.

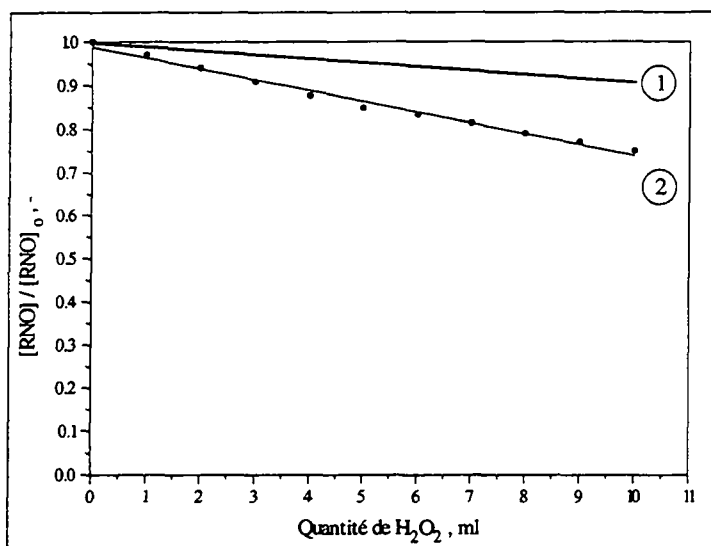


Fig.5.1.8 Disparition de RNO en fonction d'adjonctions successives de 1 ml de H₂O₂ ($1 \cdot 10^{-3}$ M). ① Disparition théorique, dilution seule et ② Disparition mesurée, réaction + dilution. $[\text{RNO}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ M, pH = 9.5 (Borax) et T = 25 °C.

5.1.2.2.2 Réaction entre RNO et Fe²⁺

La même démarche que précédemment a été effectuée. Au départ, nous mesurons l'absorbance d'une solution de RNO de $1 \cdot 10^{-5}$ M, à laquelle nous ajoutons successivement 1 ml d'une

solution de Fe^{2+} $1 \cdot 10^{-3}$ M (précurseur: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Le volume réactionnel est de 100 ml, ainsi au début, nous avons bien des quantités équimolaires des deux réactifs. Avec le coefficient d'extinction molaire pour la solution de RNO seule, nous déterminons l'absorbance théorique de la solution sous le simple effet de dilution. Nous comparons ci-dessous l'absorbance mesurée et celle calculée, après avoir ajouté 10 ml de Fe^{2+} . Le coefficient d'extinction a été mesuré pour cette expérience à $\epsilon = 3.6 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le maximum d'absorbance de la solution de fer seul se situe environ à 335 nm, alors que le pic d'absorbance de RNO, même en présence de solution de Fe^{2+} , n'est pas déplacé et reste à 440 nm.

Absorbance mesurée

0.489

Absorbance calculée

0.492

Il apparaît clairement que RNO et Fe^{2+} ne réagissent pas. La faible diminution de RNO est la conséquence de l'effet de dilution, uniquement.

5.1.2.2.3 Réaction entre RNO et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, la formation des radicaux hydroxyles dépend du rapport des concentrations des deux réactifs. Pour cette expérience, nous avons préparé 100 ml d'une solution de RNO $1 \cdot 10^{-5}$ M, à laquelle nous ajoutons 1 ml d'une solution de H_2O_2 $1 \cdot 10^{-3}$ M. Ainsi, nous évitons un trop important effet de dilution, et d'autre part, nous minimisons la réaction directe entre RNO et H_2O_2 . D'ailleurs, nous reportons la concentration relative de RNO afin de "masquer" cet effet. Nous ajoutons ensuite 10 ml de solutions de fer (II) à différentes concentrations, par incréments successifs de 1 ml. Nous mesurons l'absorbance de RNO après chaque adjonction. Bien que deux autres pics apparaissent, celui de RNO ne se déplace pas et reste à 440 nm. La Fig.5.1.9 montre la disparition de RNO en fonction de la quantité de Fe^{2+} ajoutée, pour différentes concentrations initiales de fer. Le rapport des concentrations entre H_2O_2 et Fe^{2+} varie donc entre 0.1 et 100 (au maximum 110, si l'on tient compte de la dilution).

Nous avons également reporté sur cette figure la première expérience, où le fer est ajouté à une solution de RNO seule (sans H_2O_2). Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, RNO ne réagit pas en présence de Fe^{2+} . La faible diminution de la concentration de RNO ne découle que de l'effet de dilution.

En présence cette fois-ci de H_2O_2 , nous pouvons observer une légère diminution de RNO, pour la plus faible concentration de fer. Après avoir ajouté 10 ml de Fe^{2+} , seulement 15 % de RNO a réagi avec le réactif. Puis au fur et à mesure que la concentration initiale de fer augmente, celle de RNO en solution diminue. Ou en d'autres termes, lorsque le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ diminue, la disparition de RNO augmente. Par exemple dans le cas où les trois réactifs sont en concentrations équimolaires (1 ml Fe^{2+} $1 \cdot 10^{-2}$ M dans 100 ml $\rightarrow 1 \cdot 10^{-5}$ M), la disparition de RNO est très rapide lors de l'adjonction des 3 premiers ml de fer. Environ 80 % de RNO disparaissent. Il semble ensuite que des adjonctions supplémentaires n'ont plus beaucoup d'influence.

Ce que montre finalement cette expérience, c'est en quelque sorte la fiabilité de la méthode du spin-trapping. En effet, car il est maintenant acquis que le réactif de Fenton est une source

idéale de production de radicaux hydroxyles qui dépend de la variation du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$. Ainsi, de vérifier ce comportement par une méthode analytique autorise à justifier la validité de celle-ci.

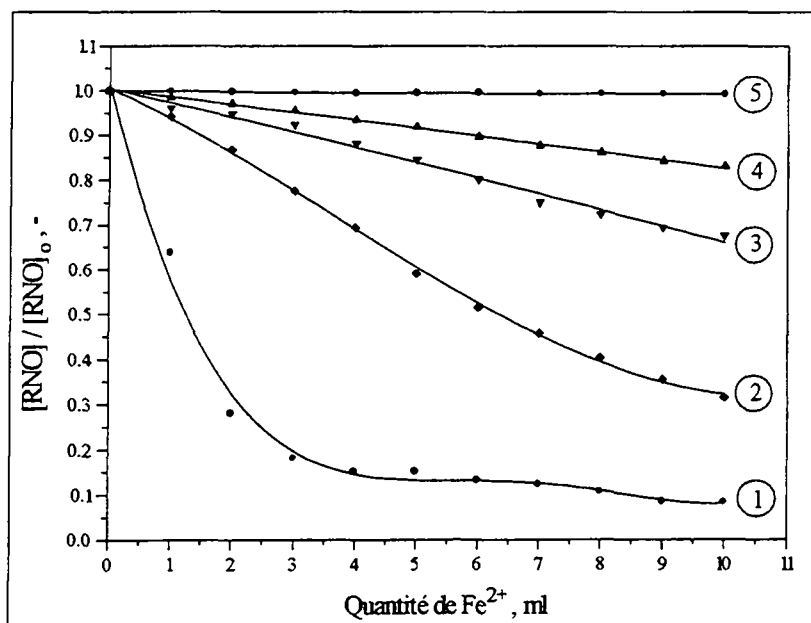


Fig. 5.1.9 Disparition de RNO en fonction d'adjonctions successives de Fe^{2+} à différentes concentrations. $[Fe^{2+}]_0 =$ ① 10^{-2} , ② 10^{-3} , ③ 10^{-4} et ④ 10^{-5} M. ⑤ Fe^{2+} 10^{-5} M sans H_2O_2 . $[RNO]_0 = 10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0 = 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C et $pH = 9.5$ (Borax).

5.1.3 COMPORTEMENT DES ELECTRODES

5.1.3.1 Disparition de RNO

Dans cette partie, nous allons comparer 5 électrodes (Pt, Ti/IrO₂, Ti/IrO₂/PbO₂, Ti/IrO₂/PbO₂-Bi₂O₅ et Ti/IrO₂/SnO₂-Sb₂O₅), lors de l'électrolyse d'une solution de RNO. Nous allons donc suivre l'absorbance de cette solution en fonction de la charge passée. Pour chacune des électrodes, nous gardons rigoureusement les mêmes conditions d'électrolyse, à savoir:

| | |
|------------------------|--------------------------|
| $[RNO]_0$ | $2 \cdot 10^{-5}$ M |
| pH | 9.5 (tampon Borax 0.1 M) |
| T | 25 °C |
| Volume | 70 ml |
| Intervalle des mesures | 5 minutes |

Mis à part pour le platine, toutes les électrodes ont le même support (Ti), ainsi qu'une même précouche d'oxyde (IrO₂). La surface de chacune des anodes est de 5 cm^2 .

Le but de cette expérience est en fait de mettre en évidence la formation des radicaux hydroxyles produits électrochimiquement. Comme la réaction entre ceux-ci et RNO est très spécifique dans ces conditions, alors la diminution de la concentration de RNO lors de

l'électrolyse devrait nous renseigner de façon quantitative sur la formation des $\cdot\text{OH}$. Pour chaque électrode, nous montrerons dans un premier temps les spectres d'absorbance en fonction de la durée de l'électrolyse, puis nous comparerons les électrodes en termes de concentration de RNO consommée.

5.1.3.1.1 Electrode de Pt

L'électrode utilisée ici est une plaque carrée de platine d'une surface de 5 cm^2 . Nous avons observé une différence d'efficacité de l'électrode, selon que la plaque soit brute, ou traitée préalablement. La technique qui a été retenue est celle du traitement électrochimique. L'électrode est trempée dans un bain d'acide sulfurique 1 M pendant une heure, à $25\text{ }^\circ\text{C}$. Pendant ce laps de temps, nous appliquons un courant de 200 mAcm^{-2} . Toutes les électrodes de platine utilisées dans ce travail ont subi systématiquement cette procédure.

La Fig.5.1.10 montre l'évolution de l'absorbance de la solution de RNO (tamponnée à pH 9.5 pour éviter que le pH ne diminue au cours de l'électrolyse) en fonction de la longueur d'onde. L'expérience dure une heure et une courbe est "scanée" toutes les 5 minutes. Comme nous pouvons le constater, le maximum d'absorbance ne subit pas de déviation par rapport à la longueur d'onde et se situe donc toujours à 440 nm . A la fin de l'expérience, seuls environ 40 % de la concentration de RNO ont réagi. Il n'y a pas d'écarts brusques entre les courbes, ainsi, la réaction est un phénomène progressif. RNO diminue donc bien avec la charge passée qui augmente.

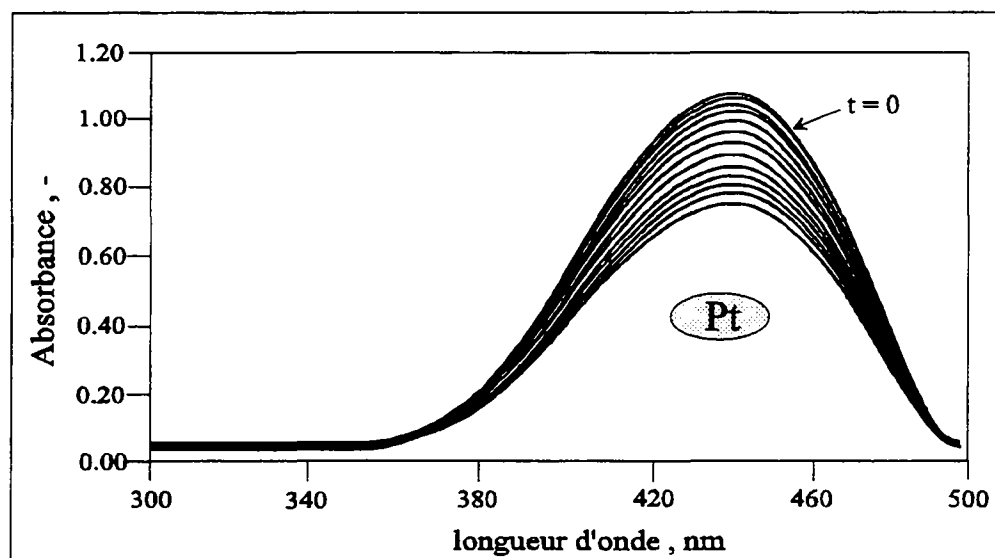


Fig.5.1.10 Evolution de l'absorbance d'une solution de RNO en fonction de la longueur d'onde, sur une électrode de Pt. Durée de l'expérience: 1 heure (13 scans). $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $i = 20\text{ mAcm}^{-2}$, pH = 9.5 (Borax 0.1 M) et $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.3.1.2 L'électrode Ti/IrO₂

Il s'agit ici de l'électrode qui va servir de support pour les trois autres (cf. 4.1.2). Comme dans le cas du platine, le pic d'absorbance ne dévie pas le long de la longueur d'onde. La diminution de la concentration de RNO est ici également progressive. Par contre, seulement 20 % environ

de la concentration initiale de RNO ont disparu. Comme nous verrons plus loin, cette électrode est la moins efficace à produire des radicaux hydroxyles.

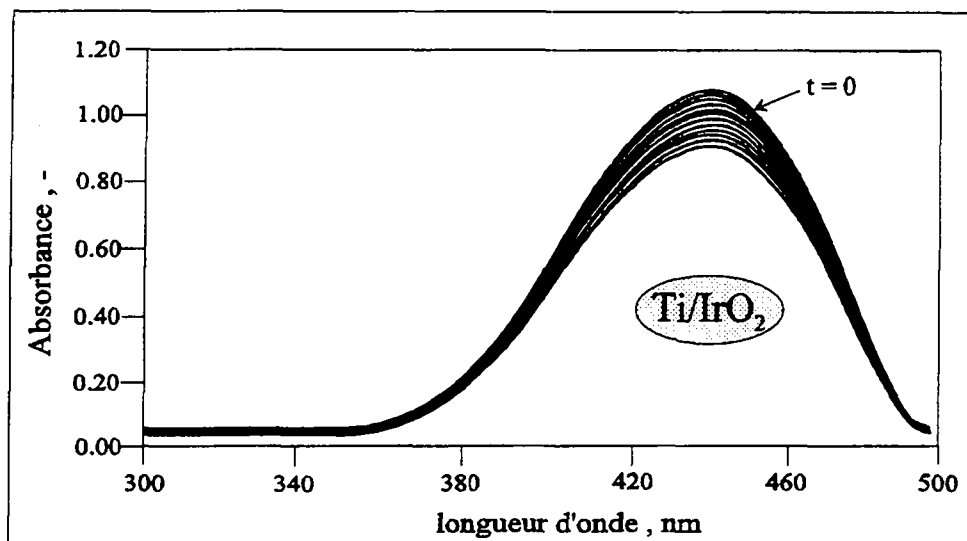


Fig.5.1.11 Evolution de l'absorbance d'une solution de RNO en fonction de la longueur d'onde, sur une électrode de Ti/IrO₂. Durée de l'expérience: 1 heure (13 scans). $[RNO]_0 = 2 \cdot 10^{-5} M$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, pH = 9.5 (Borax 0.1 M) et T = 25 °C.

5.1.3.1.3 L'électrode Ti/IrO₂/PbO₂

Cette électrode a été préparée par la voie classique de polarisation anodique d'un support Ti/IrO₂ de 5 cm², dans une solution acide de nitrates de plomb (cf. § 4.1.3). La Fig.5.1.12 montre que plus de 60 % de la concentration de RNO a réagi à la fin de l'expérience. Il semble ici que le maximum d'absorbance se décale très légèrement vers 435 nm. Cet effet avait déjà été observé pour les très faibles concentrations de RNO (effet "Back-tail"). Par contre, la diminution de RNO est régulière tout au long de l'électrolyse.

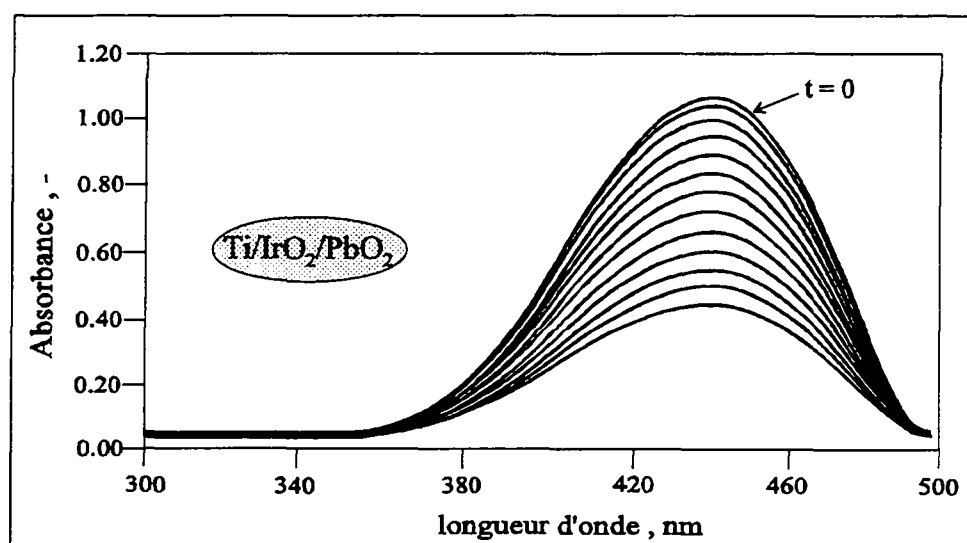


Fig.5.1.12 Evolution de l'absorbance d'une solution de RNO en fonction de la longueur d'onde, sur une électrode de Ti/IrO₂/PbO₂. Durée de l'expérience: 1 heure (13 scans). $[RNO]_0 = 2 \cdot 10^{-5} M$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, pH = 9.5 (Borax 0.1 M) et T = 25 °C.

5.1.3.1.4 L'électrode $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$

La méthode de préparation est ici semblable à celle de l'électrode précédente. Simplement, elle est dopée à l'oxyde de bismuth et le dépôt se fait en ajoutant à la solution électrolytique du nitrate de bismuth (cf. 4.1.3).

Sur la Fig.5.1.13, nous remarquons la quasi-disparition de RNO à la fin de l'expérience. En effet, plus de 80 % de la concentration initiale de RNO ont disparu. Cette électrode est de toute évidence plus performante que l'électrode $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$. Il semble donc que l'effet dopant de l'oxyde de bismuth soit vérifié et qu'ainsi la faculté de produire des radicaux soit augmentée.

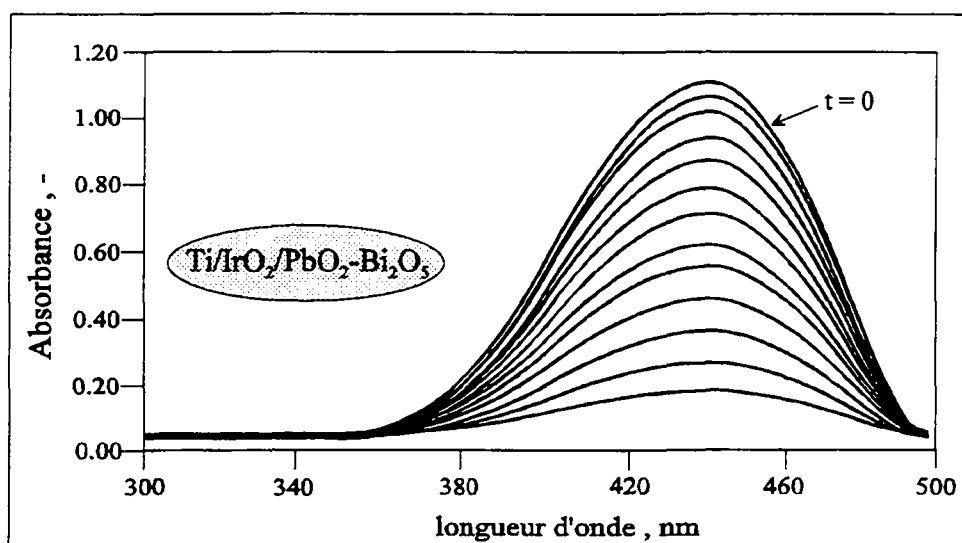


Fig.5.1.13 Evolution de l'absorbance d'une solution de RNO en fonction de la longueur d'onde, sur une électrode de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$. Durée de l'expérience: 1 heure (13 scans). $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.3.1.5 $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

L'électrode utilisée a été préparée par la méthode dite de "spray-pyrolysis" décrite dans la partie expérimentale (cf. 4.1.4). Cependant, l'électrode d'oxyde d'étain (dopée à l'oxyde d'antimoine) a la particularité d'être moins efficace lors d'électrolyses, juste après la déposition de l'oxyde. C'est pourquoi cette électrode nécessite une préactivation, afin qu'elle travaille à plein rendement. La méthode consiste à polariser anodiquement l'électrode pendant 5 heures dans une solution basique (NaOH 4g/l), à 12 mAcm^{-2} . Nous présenterons ultérieurement un test comparatif entre une électrode activée et une non activée (cf. 5.1.3.3.1).

La Fig.5.1.14 indique que plus de 80 % de RNO ont réagi avec les radicaux hydroxydes, à la fin de l'expérience. Cette électrode présente donc la même efficacité à dégrader le RNO que l'électrode de plomb dopée au bismuth. Le pic d'absorbance semble ici également se déplacer légèrement vers des longueurs d'onde plus faibles (env. 435 nm) pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment.

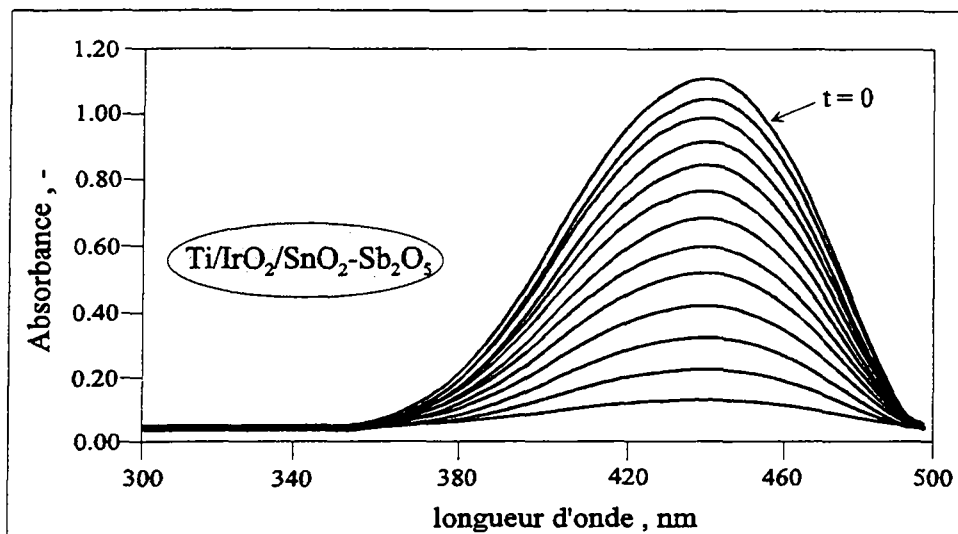


Fig.5.1.14 Evolution de l'absorbance d'une solution de RNO en fonction de la longueur d'onde, sur une électrode de $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Durée de l'expérience: 1 heure (13 scans). $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25^\circ\text{C}$.

5.1.3.1.6 Résumé

La Fig.5.1.15 résume et compare l'efficacité des électrodes, en termes de disparition de RNO, en fonction de la charge passée (le courant appliqué est de 0.1 A et le volume électrolytique de 0.07 l). Comme nous l'avons vu lors de la présentation des spectres, la régularité des écarts entre les courbes se traduit ici par la linéarité presque parfaite des droites.

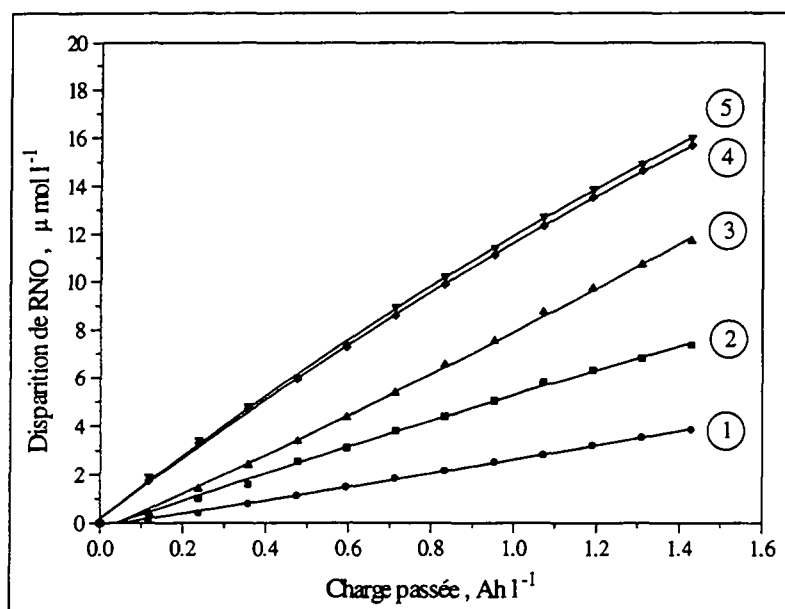
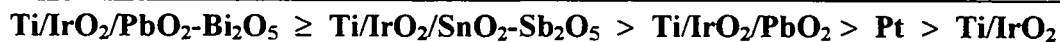


Fig.5.1.15 Disparition de RNO en fonction de la charge passée, sur ① Ti/IrO_2 , ② Pt , ③ $\text{Ti/IrO}_2/\text{PbO}_2$, ④ $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ et ⑤ $\text{Ti/IrO}_2/\text{PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$. Durée de l'expérience: 1 heure (13 scans). $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, volume = 70 ml , $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25^\circ\text{C}$.

Sur cette figure, le maximum de l'axe des ordonnées représente la concentration initiale de la solution de RNO ($20 \mu\text{mol l}^{-1}$). En guise de conclusion pour cette étude, nous pouvons dresser une séquence de réactivité des électrodes face à la dégradation de RNO.



Dans cette séquence, nous retrouvons plusieurs similitudes avec d'autres phénomènes. Par exemple, en anticipant un peu, nous verrons que ces électrodes ont le même ordre de faculté à dégrader un produit organique, comme le phénol (cf. § 5.2) [56]. Une autre corrélation apparaît entre cette séquence et la surtension pour le dégagement d'oxygène mesurée sur chacune des électrodes. En effet, celle-ci suit le même ordre décroissant. Ainsi, cette surtension favorise la formation des radicaux hydroxyles. Plus la surtension est élevée donc, plus la quantité de radicaux formés augmente.

5.1.3.2 Inhibition de la formation des radicaux

La réaction entre les radicaux hydroxyles formés à la surface de l'électrode et RNO peut être inhibée, ou du moins ralentie, par adjonction de produits organiques dans la solution électrolytique. Il s'agit en fait d'une réaction parallèle (ou compétitive) entre les $\cdot\text{OH}$ et ces espèces. Ainsi, les radicaux ne réagissent plus préférentiellement avec RNO. Nous allons tester l'éthanol dans cette partie.

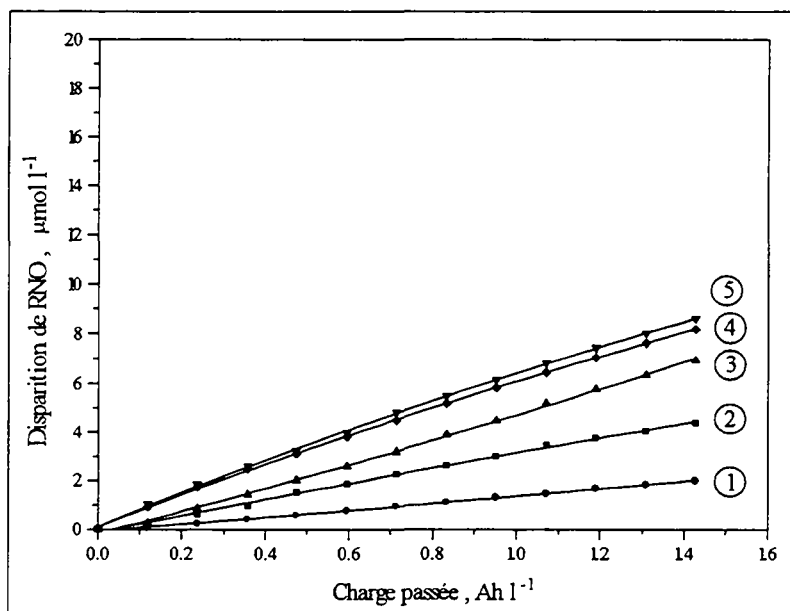


Fig.5.1.16 Disparition de RNO en présence d'éthanol 10%, en fonction de la charge passée, sur ① Ti/IrO₂, ② Pt, ③ Ti/IrO₂/PbO₂, ④ Ti/IrO₂/SnO₂-Sb₂O₅ et ⑤ Ti/IrO₂/PbO₂-Bi₂O₅. Durée de l'expérience: 1 heure (13 scans). [RNO]₀ = $2 \cdot 10^{-5}$ M, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, volume = 70 ml, pH = 9.5 (Borax 0.1 M) et T = 25 °C.

La Fig.5.1.16 représente la même expérience que la Fig.5.1.15, mais cette fois en présence de 10 % (en volume) d'éthanol. La même séquence d'efficacité des électrodes apparaît, en ce qui concerne la dégradation de RNO. Par contre, nous avons observé une nette diminution de la consommation de RNO par les radicaux hydroxyyles.

N.B. Le maximum d'absorption de l'éthanol se situe environ à 312 nm. Ainsi, un faible pic d'absorbance ≈ 0.2 apparaît lors des expériences.

5.1.3.3 Activation et vieillissement des électrodes

Nous avons vu précédemment que les électrodes pouvaient être d'une part activées préalablement par polarisation anodique. C'est en fait une étape d'initiation des électrodes qui confère un réarrangement de leur structure surfaciale. D'autre part, ces mêmes électrodes vieillissent lors d'électrolyses par exemple, en présence de produits organiques. C'est pourquoi nous allons étudier ici ces deux phénomènes sur l'électrode assurant une excellente dégradation de RNO, l'électrode $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$.

5.1.3.3.1 Activation

La méthode d'activation est celle décrite par Comninellis [78]:

- Polarisation anodique pendant 5 heures, $i = 12 \text{ mAcm}^{-2}$ à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Solution: $50 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ g l}^{-1} \text{ NaOH}$.

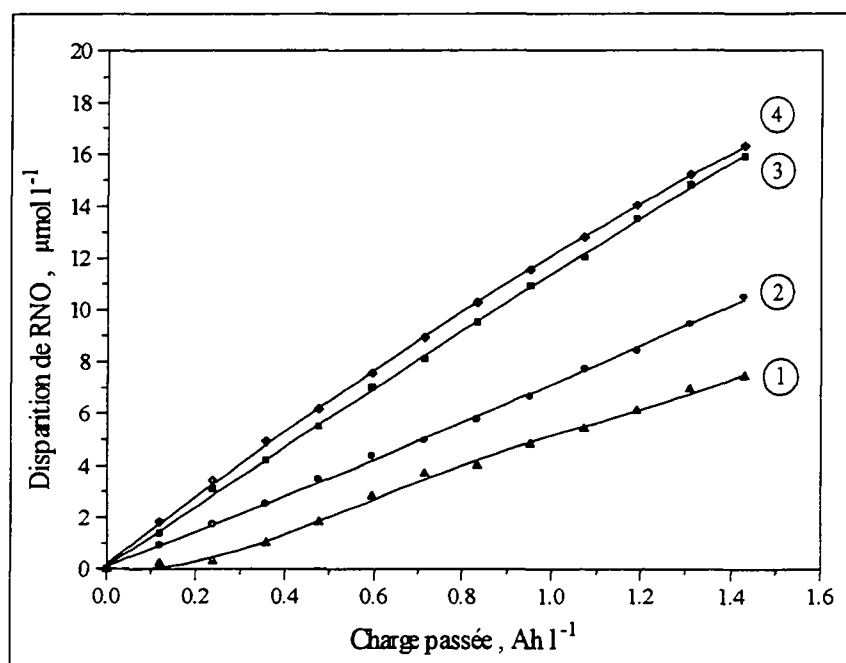


Fig.5.1.17 Disparition de RNO en fonction de la charge passée sur $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$: ① non activée, ② activée 1^{re} expérience, ③ activée 2^e expérience et ④ activée avec $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$. Durée de l'expérience: 2 heures (13 scans). $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 10 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans un premier temps, nous avons testé une électrode fraîchement préparée, c'est-à-dire sans activation. Nous mesurons simplement la diminution d'absorbance d'une solution de RNO $2 \cdot 10^{-5}$ M, lorsque nous appliquons une densité de courant de 10 mAcm^{-2} . Comme le montre la Fig.5.1.17, moins de 40 % de RNO disparaissent à la fin de l'expérience. Il semble même qu'au début, la réaction ait de la peine à démarrer.

Nous testons ensuite une autre électrode, mais activée. Les conditions d'électrolyse sont exactement les mêmes dans tous les cas. Ainsi, nous constatons que plus de 50 % de RNO sont dégradés, pour une densité de courant de 10 mAcm^{-2} .

Finalement, nous reprenons cette même électrode, nous répétons la même expérience et nous observons ainsi que l'électrode est encore plus efficace. A la fin de l'expérience, environ 80 % de RNO sont éliminés. Nous retrouvons ici le taux de dégradation de RNO pour la même électrode, activée, mais sous une densité de courant de 20 mAcm^{-2} .

5.1.3.3.2 Vieillessement

Nous étudions ici le comportement d'une électrode dans les mêmes conditions que l'expérience précédente. Cependant, nous comparons deux électrodes qui ont préalablement travaillé, certes lors d'une électrolyse, mais en présence soit d'acide oxalique, soit en présence de phénol. Comme nous le verrons d'ailleurs ultérieurement, lors de l'étude des réactions compétitives (§5.1.4), où nous rajoutons à la solution de base un produit organique.

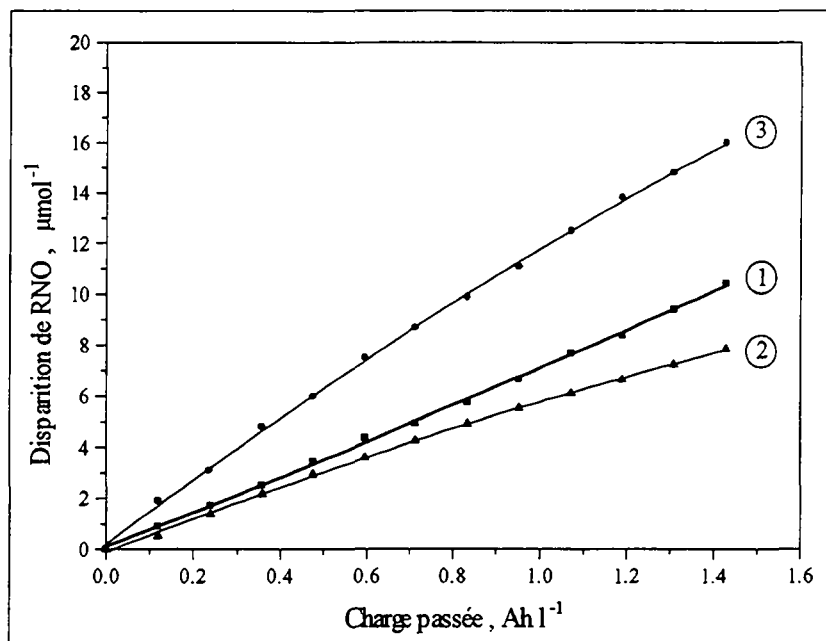


Fig.5.1.18 Disparition de RNO en fonction de la charge passée, sur $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$: ① activée, ② après 1 électrolyse en présence de phénol et ③ d'acide oxalique. Durée de l'expérience: 2 heures (13 scans). $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 10 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Par rapport à une électrode activée et qui n'a pas encore fonctionné, la Fig.5.1.18 indique que l'électrode qui a déjà subi une électrolyse en présence d'acide oxalique, a une meilleure

efficacité. Dans ce cas, plus de 80 % de RNO disparaissent à la fin de l'expérience. Nous retrouvons ainsi le résultat présenté dans la partie "Activation" (§ 5.1.3.3.1), après la deuxième expérience. L'acide oxalique n'a donc pas d'effet particulier sur l'électrode. C'est en fait l'électrolyse qui active encore plus l'électrode. Souvent dans ces cas-là, c'est le dégagement d'oxygène qui est à l'origine d'un tel comportement.

Par contre, après avoir subi une électrolyse en présence de phénol, l'efficacité de l'électrode diminue légèrement. Seulement 40 % de RNO sont dégradés après une charge passée de 1.5 Ah l⁻¹. Nous avons observé, lors de l'électrolyse en présence de phénol, qu'un dépôt brunâtre se dépose sur l'électrode (le rapport des concentrations entre RNO et PhOH est de 1:500). Ainsi, il semblerait que ce dépôt persiste lors de l'expérience avec RNO seul et qu'il inhibe la réaction de formation des radicaux hydroxyles.

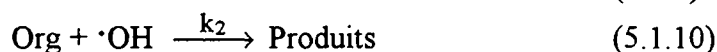
En tous les cas, pour la suite du travail qui aura plus un caractère quantitatif que qualitatif, nous veillerons à n'utiliser qu'une seule fois chaque électrode. Ceci bien évidemment par souci de reproductibilité.

Remarque: Les conditions des deux expériences préalables ont été les mêmes que celles présentées sur la Fig.5.1.18. Avec [PhOH]₀ = 10.6 mM et [Acide oxalique]₀ = 10.6 mM.

5.1.4 REACTIONS COMPETITIVES

5.1.4.1 Introduction

Nous avons vu que l'éthanol et le méthanol pouvaient inhiber la réaction de dégradation de RNO. Il semble que ce ne soit pas la formation même des radicaux qui est perturbée dans ce cas. Mais plutôt la réaction entre ceux-ci et RNO. En effet, si par exemple une certaine quantité de radicaux réagissent préalablement ou simultanément avec une autre espèce organique, alors il y en aura moins qui vont réagir avec RNO. Par conséquent, le pic d'absorbance de RNO diminue moins rapidement. On parle alors de **réaction compétitive** des radicaux hydroxyles avec la substance organique (Org) et RNO.



Rappelons ici brièvement le modèle cinétique que nous allons utiliser par la suite, avec k_1 et k_2 , les constantes de vitesses des deux réactions compétitives (en M⁻¹s⁻¹):

$$\frac{1}{V(-\text{RNO})} = \frac{1}{V(\cdot\text{OH})} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[\text{Org}]}{[\text{RNO}]} \right) \quad (5.1.11)$$

Où $V(-\text{RNO})$ correspond à la vitesse de dégradation de RNO en présence de compétiteurs organiques et $V(\cdot\text{OH})$ correspond à la vitesse de disparition de RNO en absence de compétiteur. $[\text{RNO}]$ et $[\text{Org}]$ représentent les concentrations de RNO et du produit organique, respectivement.

Le but de cette étude est donc de déterminer la constante de vitesse (k_2) lors de la réaction entre un produit organique et les radicaux hydroxyles. Celle entre RNO et les $\cdot\text{OH}$ est connue [12] et vaut $1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Dans un premier temps, nous allons vérifier la validité du modèle et de la technique du spin-trapping à partir d'une solution d'ozone, en présence de phénol. En effet, la **production chimique** des radicaux hydroxyles en utilisant l'ozone est actuellement bien connue et la constante de vitesse de réaction entre le phénol et les $\cdot\text{OH}$ également.

Puis nous allons appliquer le modèle, mais cette fois en **produisant électrochimiquement** les radicaux. Nous déterminerons ainsi les constantes de vitesses k_2 pour des espèces comme le phénol, l'éthanol et le méthanol, mais également pour certains acides, comme les acides oxalique et maléique. Ces acides ont été choisis parce qu'ils font partie des produits d'oxydation du phénol, comme nous le verrons dans la partie "Oxydation du phénol" (§ 5.3).

5.1.4.2 Validité du modèle

5.1.4.2.1 Production chimique des $\cdot\text{OH}$

Pour cinq rapports (R) différents entre le phénol et RNO (la concentration de RNO est fixée à $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et celle du phénol varie entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), nous mesurons l'absorbance de la solution à 440 nm en fonction de la concentration d'ozone. De là, nous calculons la quantité (en $\mu\text{mol l}^{-1}$) de RNO qui a réagi. Les régressions linéaires sur les points de la Fig.5.1.19 font apparaître une pente qui représente le taux (ou le rendement) d'élimination de RNO. Ce rendement est symbolisé dans le modèle cinétique par $V_{(-\text{RNO})}$ et est une valeur sans dimension dans ce cas ($\mu\text{mol l}^{-1} / \mu\text{mol l}^{-1}$).

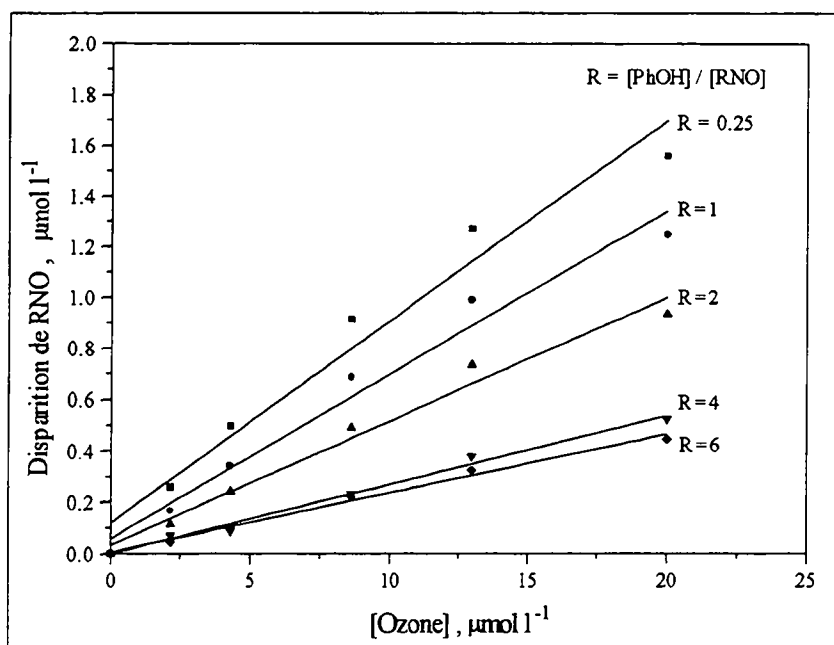


Fig.5.1.19 Disparition de RNO en fonction de la concentration d'ozone, pour 5 rapports $R = [\text{PhOH}]/[\text{RNO}]$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'emblée, nous remarquons que la disparition de RNO est la plus importante pour le plus faible rapport ($R = 0.25$). En effet, car pour réagir avec les radicaux hydroxyles, la compétition entre RNO et le phénol est de plus en plus importante lorsque le rapport R augmente.

5.1.4.2.2 Détermination graphique de k_2

L'inverse des pentes de la Fig.5.1.19, $[V_{(-RNO)}]^{-1}$, est reporté sur la Fig.5.1.20 en fonction des rapports de concentration (R) entre le phénol et RNO. D'après le modèle cinétique proposé par l'équation (5.1.11), la pente de la droite de la Fig.5.1.20 exprime le rapport des constantes de vitesse k_2/k_1 , à une constante $1/V_{(\cdot OH)}$ près. Cette dernière est directement donnée par l'ordonnée à l'origine de la droite.

Graphiquement, nous avons donc: $y = 10.66 + 5.744x$

$$\text{d'où} \quad \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{V_{(\cdot OH)}} = 5.744$$

or, $1/V_{(\cdot OH)}$ est donné par l'ordonnée à l'origine et vaut **10.66**

quant à k_1 , il est donné par la littérature [29] et vaut: **$1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

Finalement, nous trouvons k_2 : **$k_2 = 7.02 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

La littérature [12] donne pour la constante de vitesse entre le phénol et les radicaux hydroxyles:

$$k_2 = 8.20 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

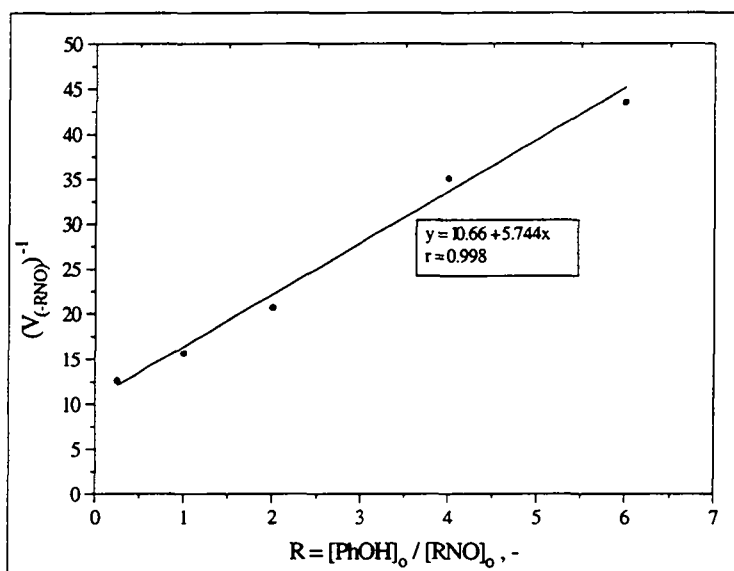


Fig.5.1.20 Représentation graphique de l'équation (5.1.11) pour la détermination de la constante de vitesse k_2 entre le phénol et les $\cdot\text{OH}$ formés chimiquement par l'ozone. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La valeur de k_2 déterminée par la technique du spin-trapping est donc très proche de celle proposée par la littérature (différence de 10 %). Nous pouvons donc conclure à la validité du modèle cinétique, ainsi qu'à la bonne fiabilité de la méthode d'analyse des radicaux hydroxyles. Les mêmes démarches peuvent ainsi être entreprises lors cette fois-ci, de la production électrochimique des $\cdot\text{OH}$.

5.1.4.3 Production électrochimique des $\cdot\text{OH}$

Nous utilisons les mêmes conditions que l'expérience précédente. Seule ici l'électrode remplace l'ozone, comme source de production des radicaux hydroxyles. Pour toute la série d'expériences suivantes, nous allons travailler avec une électrode neuve de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, activée à chaque fois. C'est en effet une des électrodes qui présente la meilleure efficacité et c'est de loin la plus stable dans ces conditions électrolytiques. La densité de courant appliquée est de 20 mAcm^{-2} .

5.1.4.3.1 Compétition avec le phénol

Sur la Fig.5.1.21, nous avons reporté la disparition de RNO en fonction de la charge passée, pour différents rapports R de concentration entre le phénol et RNO. Les pentes des droites de régression expriment le taux de disparition de RNO, mais cette fois, en unités de $[\mu\text{mol}(\text{Ah})^{-1}]$. Nous retrouvons le même taux de disparition de RNO que lors de l'étude du comportement des électrodes (§ 5.1.3.1.5), pour un rapport $R = 0$.

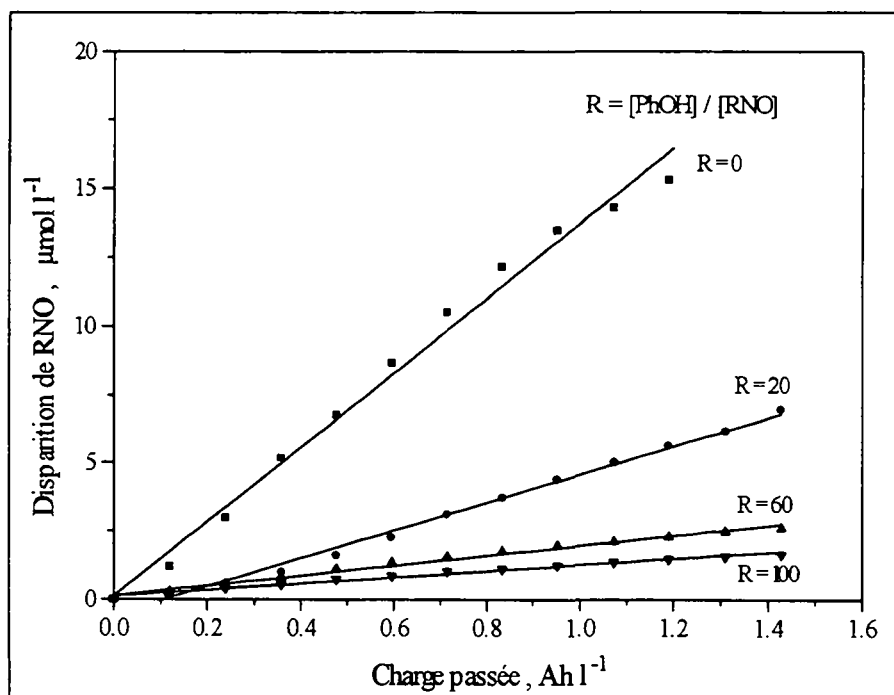


Fig.5.1.21 Disparition de RNO en fonction de la charge passée, pour 4 rapports $R = [\text{PhOH}]/[\text{RNO}]$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nous reportons ensuite sur la Fig.5.1.22, le taux de disparition de RNO en fonction de R. La régression linéaire sur les quatre points permet de calculer k_2 , comme précédemment.

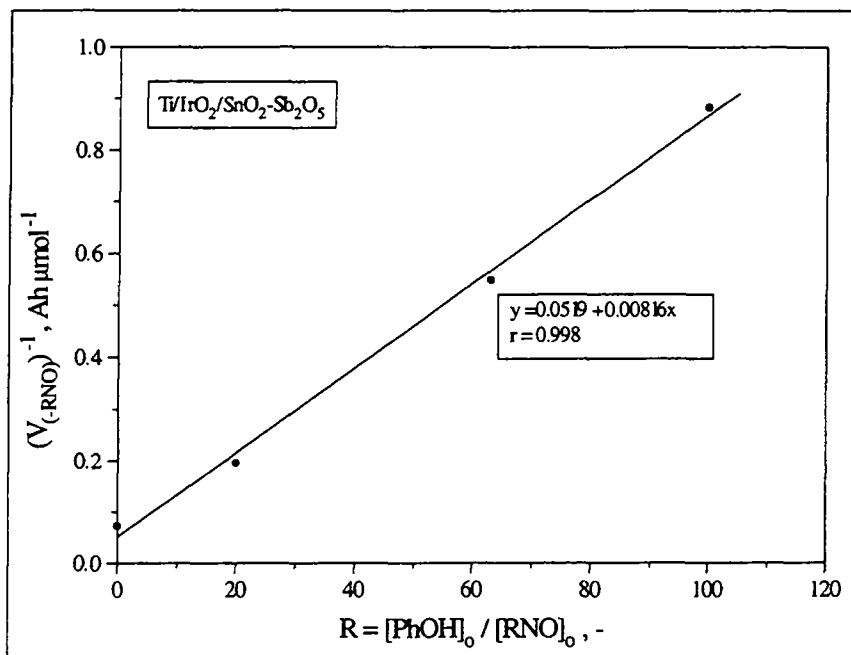


Fig.5.1.22 Représentation graphique de l'équation (5.1.11) pour la détermination de la constante de vitesse k_2 entre le phénol et les $\cdot\text{OH}$ formés électrochimiquement sur $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nous avons graphiquement:

$$y = 0.0519 + 0.00816x$$

d'où

$$\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{V(\cdot\text{OH})} = 0.00816$$

or, $1/V(\cdot\text{OH})$ est donné par l'ordonnée à l'origine et vaut **0.0519**

Finalement, nous trouvons k_2 :

$$k_2 = 2.04 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Rappelons la valeur tirée de la littérature:

$$k_2 = 8.20 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

et celle déterminée au § 5.1.4.2.2 pour la production chimique des $\cdot\text{OH}$ par l'ozone:

$$k_2 = 7.02 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Ces valeurs de k_2 semblent à priori du même ordre de grandeur. Cependant, la vitesse de réaction déterminée par voie électrochimique est environ 4 fois plus lente que celle déterminée par production chimique des radicaux.

5.1.4.3.2 Compétition avec l'éthanol

Les représentations graphiques de l'équation (5.1.11) pour la détermination de k_2 entre l'éthanol et les $\cdot\text{OH}$ sont données en Annexes 1a et 1b. Cinq rapports de concentration entre l'éthanol et RNO ont été fixés ($R = 0, 5, 10, 50$ et 100). Nous avons graphiquement:

$$y = 0.071 + 0.00152x$$

$$\text{d'où} \quad \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{V(\cdot\text{OH})} = 0.00152$$

or, $1/V(\cdot\text{OH})$ est donné par l'ordonnée à l'origine et vaut **0.071**

Finalement, nous trouvons k_2 : $k_2 = 2.78 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

La valeur tirée de la littérature vaut: $k_2 = 1.83 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

La constante de vitesse de réaction tirée de la littérature est environ six fois plus élevée que celle que nous calculons.

5.1.4.3.3 Compétition avec le méthanol

Nous donnons les représentations graphiques en Annexes 2a et 2b. Six rapports de concentration entre le méthanol et RNO ont été fixés ($R = 0, 15, 30, 45, 60$ et 75). Nous obtenons graphiquement:

$$y = 0.0726 + 0.00046x$$

$$\text{d'où} \quad \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{V(\cdot\text{OH})} = 0.00046$$

or, $1/V(\cdot\text{OH})$ est donné par l'ordonnée à l'origine et vaut **0.0726**

Finalement, nous trouvons k_2 : $k_2 = 8.23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Quant à la valeur tirée de la littérature: $k_2 = 1.12 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

La constante de vitesse k_2 mesurée lors de cette expérience est environ 13 fois moins grande que celle établie par la littérature. Cependant, nous avons vu dans la partie consacrée à l'inhibition de la réaction entre RNO et les radicaux hydroxyles, que le méthanol a un fort caractère inhibitif. Si nous regardons la figure en Annexe 2a, nous constatons que les droites de disparition de RNO se regroupent quel que soit le rapport des concentrations entre le méthanol et RNO. Ainsi, il semble que même en augmentant ce rapport, il n'y a que peu d'influence sur la vitesse de disparition de RNO. Cet effet se traduit lorsque nous reportons l'inverse des pentes (ou taux de disparition de RNO) en fonction du rapport R des concentrations. La régression linéaire sur ces points fait apparaître une faible pente, qui lors de l'application du modèle cinétique, engendre une faible valeur de k_2 .

5.1.4.3.4 Compétition avec l'acide oxalique

Six rapports très élevés de concentrations entre l'acide oxalique et RNO ont été choisis pour cette expérience ($R = 0, 2000, 3000, 4000, 5000$ et 6000). En effet, si nous comparons les constantes de vitesse données par la littérature, celle pour la réaction entre RNO et les radicaux est environ 1000 fois plus élevée que k_2 . Il faut donc que la concentration d'acide oxalique soit au moins 1000 fois supérieure à celle de RNO, pour qu'un effet de compétition soit observé distinctement. Pour la résolution graphique de k_2 (cf. Annexes 3a et 3b), nous obtenons la droite de régression sur l'inverse du taux de disparition de RNO:

$$y = 0.0386 + 0.00001x$$

$$\text{d'où} \quad \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{V(\cdot\text{OH})} = 0.00001$$

or, $1/V(\cdot\text{OH})$ est donné par l'ordonnée à l'origine et vaut **0.0386**

Finalement, nous trouvons k_2 : $k_2 = 3.36 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

La littérature propose quant à elle: $k_2 = 8.61 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Ainsi, par voie électrochimique de production de radicaux hydroxyles, nous obtenons une constante k_2 très proche de celle mesurée par voie chimique. Un facteur 2 seulement sépare ces deux valeurs.

5.1.4.3.5 Compétition avec l'acide maléique

Pour cette dernière étude de réactions compétitives, nous avons choisi pour les mêmes raisons que précédemment, des rapports de concentrations élevés ($R = 0, 500, 1000, 2000$ et 5000). Les représentations graphiques de la disparition de RNO en fonction de la charge passée, ainsi que du modèle cinétique se trouvent en Annexes 4a et 4b. Numériquement, nous avons pour l'acide maléique:

$$y = 0.107 + 0.00004x$$

$$\text{d'où} \quad \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{V(\cdot\text{OH})} = 0.00004$$

or, $1/V(\cdot\text{OH})$ est donné par l'ordonnée à l'origine et vaut **0.107**

Nous trouvons donc pour k_2 : $k_2 = 4.86 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

La valeur de k_2 tirée de la littérature vaut: $k_2 = 1.1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Comme pour l'acide oxalique, les deux valeurs de k_2 , déterminées par deux méthodes différentes, sont assez proches l'une de l'autre, elles ne diffèrent en effet que d'un facteur 2.

5.1.4.3.6 Discussion

En guise de résumé sur ce qui vient d'être présenté, nous avons dressé le Tableau 5.1.1, où figurent les constantes k_2 pour tous les produits organiques testés. Nous comparons les valeurs que nous avons déterminées, pour la production électrochimique des radicaux hydroxyles [k_2 (expérimental)], avec celles données par la littérature et mesurées dans le cas de la formation chimique des $\cdot\text{OH}$ [k_2 (littérature)]. Nous donnons également le facteur d'écart entre ces deux valeurs. Ce facteur représente en quelque sorte le facteur de ralentissement de la réaction entre les produits et les $\cdot\text{OH}$.

$$\text{Facteur d'écart} = \frac{k_2 (\text{production chimique des } \cdot\text{OH})}{k_2 (\text{production électrochimique des } \cdot\text{OH})} \quad (5.1.12)$$

En fait, il fait apparaître la différence des phases réactionnelles. En effet dans le cas d'une production électrochimique des $\cdot\text{OH}$, les réactions entre RNO et les $\cdot\text{OH}$ et le phénol et les $\cdot\text{OH}$, sont des réactions hétérogènes (homogènes pour la voie chimique de production des $\cdot\text{OH}$). Dans ce cas, les radicaux sont alors adsorbés en surface avant de pouvoir réagir. Ainsi, leur état physi ou/et chimisorbé diminue leur réactivité envers d'autres espèces. De plus, pour le système hétérogène, le transport de RNO vers la surface de l'électrode se fait par diffusion et la concentration des réactifs (RNO et produits organiques) peut être différente à la surface de l'électrode. Dans ce modèle, nous supposons:

$$[\text{RNO}]_{\text{électrode}} = [\text{RNO}]_{\text{solution}} \quad \text{et} \quad [\text{Org}]_{\text{électrode}} = [\text{Org}]_{\text{solution}}$$

Ainsi, ces deux phénomènes (adsorption + diffusion) se traduisent par une diminution de la vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyles et RNO. Nous avons vu effectivement que cet effet de ralentissement est général pour toutes les espèces étudiées, en phase hétérogène.

| | [Org] [M] | k_2 (littérature) * [M ⁻¹ s ⁻¹] | k_2 (expérimental) ** [M ⁻¹ s ⁻¹] | Facteur d'écart [-] |
|--------------|---|--|--|------------------------|
| Phénol | $4 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ | $8.20 \cdot 10^9$ | $2.04 \cdot 10^9$ | 4.0 |
| Ethanol | $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ | $1.83 \cdot 10^9$ | $2.78 \cdot 10^8$ | 6.6 |
| Méthanol | $3 \cdot 10^{-4}$ - $1.5 \cdot 10^{-3}$ | $1.12 \cdot 10^9$ | $8.23 \cdot 10^7$ | 13.6 |
| Ac. Oxalique | $4 \cdot 10^{-2}$ - $1.2 \cdot 10^{-1}$ | $8.61 \cdot 10^6$ | $3.36 \cdot 10^6$ | 2.5 |
| Ac. Maléique | $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ | $1.10 \cdot 10^6$ | $4.86 \cdot 10^6$ | 2.3 |

Tableau 5.1.1 Récapitulatif des valeurs des constantes de vitesse de réaction k_2 entre les produits organiques et les $\cdot\text{OH}$. Comparaison des méthodes de production chimique * et électrochimique ** des radicaux hydroxyles. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ M.

5.2. VOLTAMETRIE CYCLIQUE SUR Pt et IrO₂

5.2.1 INTRODUCTION

Avant de présenter l'oxydation du phénol sur des électrodes comme Ti/IrO₂, Ti/IrO₂/PbO₂, Pb/PbO₂ et Ti/CoMn₂O₄, nous allons maintenant étudier cette même réaction par voltamétrie cyclique. C'est une technique électrochimique très performante, qui permet, outre le fait de calculer le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive, de prévoir le mécanisme d'une réaction électrochimique.

Dans cette partie, nous nous sommes limité à deux électrodes, celles de **platine** et **Ti/IrO₂**. Ce choix fait suite à deux critères. D'une part, la voltamétrie cyclique sur l'électrode de platine a fait l'objet de nombreuses études jusqu'à présent et c'est en quelque sorte l'électrode de référence pour cette technique. Ainsi, nous pourrions vérifier et comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Quant à l'électrode Ti/IrO₂, elle constitue dans ce travail la plus grande partie de nos résultats et il devenait évident de procéder à ce type d'analyse. Les électrodes spinelles et de dioxyde de plomb ont été écartées de cette sélection, car après plusieurs essais, elles n'ont pas une bonne reproductibilité.

L'autre critère repose sur le caractère représentatif de ces deux électrodes. Les essais que nous allons effectuer ultérieurement lors de l'oxydation du phénol font apparaître la formation d'un film de polymères sur certaines électrodes (cf § 5.3). Ainsi, l'électrode de platine, par ses propriétés électrocatalytiques, est connue pour la formation rapide d'un tel film à sa surface. Quant à Ti/IrO₂, une de ses principales qualités est justement de minimiser ce processus. Il s'agit donc avec ces deux électrodes, d'un choix judicieux qui est finalement défini par deux cas extrêmes et qui peut être représentatif pour de nombreuses autres électrodes.

Une autre précision à apporter ici concerne les conditions expérimentales. Tout d'abord, nous avons travaillé en milieu **basique** pour toutes les expériences. Le but de cette étude est en fait de mettre en évidence la formation du film de polymères sur les électrodes et nous avons vu précédemment que le milieu alcalin est propice à ce phénomène. Nous donnons ci-dessous les conditions fixes, c'est-à-dire celles reprises systématiquement pour chaque mesure. Quant à celles que nous allons faire varier, elles seront données avant chaque expérience.

Conditions expérimentales

| | |
|------------------------|--|
| Electrolyte | NaOH 1 M (pH = 14) |
| [PhOH] | 30-70 mmol l ⁻¹ |
| Vitesse de balayage | 100 mVs ⁻¹ |
| Plage de potentiel | -500 à +400 mV (vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ ·K ₂ SO ₄ sat.) |
| Température | 30-60 °C |
| Surface des électrodes | 0.16 cm ² |

Ainsi, pour chacune des deux électrodes, nous allons étudier par voltamétrie cyclique l'influence de ces conditions sur l'oxydation du phénol et notamment sur la formation du film de polymères. Nous ne reporterons que la partie anodique à potentiel positif des voltamogrammes, puisque le pic d'oxydation du phénol apparaît dans ce domaine uniquement.

5.2.2 L'ELECTRODE DE PLATINE

5.2.2.1 Pic d'oxydation du phénol

Par cette première expérience, nous avons voulu mettre en évidence la réponse sur les voltamogrammes lorsque l'électrode se trouve une fois en absence de phénol et une autre fois en présence de phénol 30 mM. Les conditions expérimentales sont celles mentionnées plus haut. Nous avons simplement fixé la température à 60 °C, afin de mieux montrer le phénomène, car en général, l'augmentation de la température favorise les processus électrochimiques.

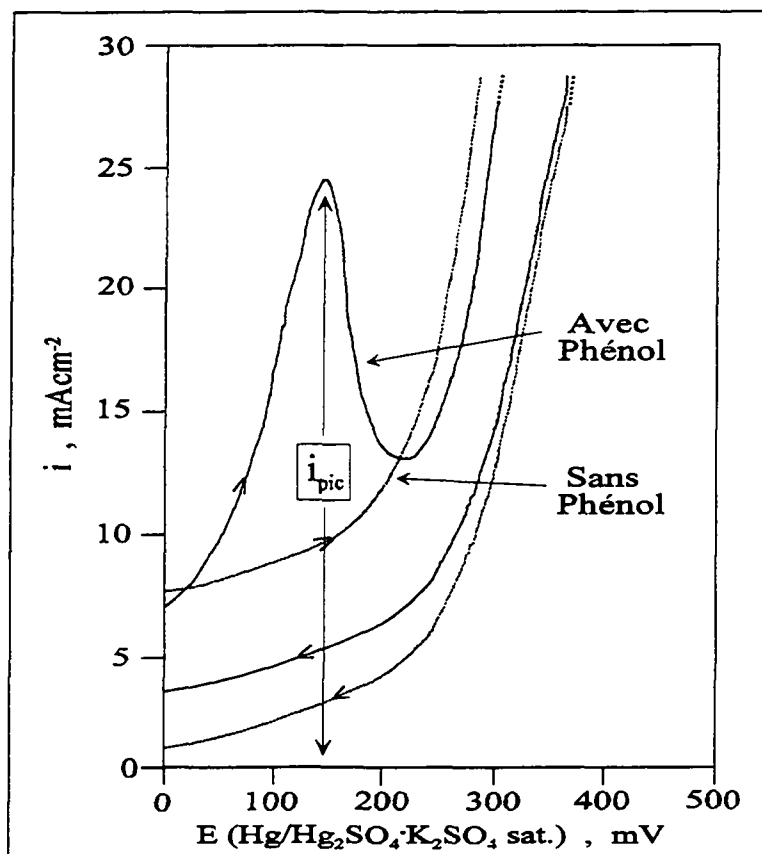


Fig.5.2.1 Voltammogrammes sur l'électrode de platine en présence et en absence de phénol. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$, $T = 60 \text{ °C}$ et $\text{pH } 14$.

Comme nous pouvons le constater sur la Fig.5.2.1, en milieu alcalin sans phénol, seule l'amorce du courant pour la réaction du dégagement d'oxygène est visible. Par contre, en présence de

phénol, nous distinguons très nettement un pic relatif à une réaction d'oxydation. C'est l'oxydation électrochimique du phénol sur Pt.

La densité de courant maximale (que nous nommerons désormais i_{pic}) de cette réaction est d'environ 24 mA cm^{-2} et se situe à un potentiel de 140 mV (vs. Hg/Hg₂SO₄·K₂SO₄ sat.). Quant au courant pour le dégagement d'oxygène, nous avons observé que son intensité en absence de phénol est légèrement plus élevée qu'en présence de phénol.

C'est donc au travers du pic d'oxydation du phénol que nous allons maintenant étudier l'influence des conditions expérimentales sur le comportement de l'électrode.

Remarque: La densité de courant i_{pic} est systématiquement mesurée à partir de l'ordonnée zéro du graphe, jusqu'au sommet du pic de courant, comme le montre la Fig.5.2.1.

5.2.2.2 Influence de la concentration

5.2.2.2.1 Représentation graphique

Nous avons effectué ici la même expérience, sous exactement les mêmes conditions, mais pour différentes concentrations de phénol. Plutôt que de montrer les voltamogrammes pour chaque concentration, nous donnons dans la Fig.5.2.2 ci-dessous, la hauteur des pics d'oxydation en fonction de la concentration de phénol.

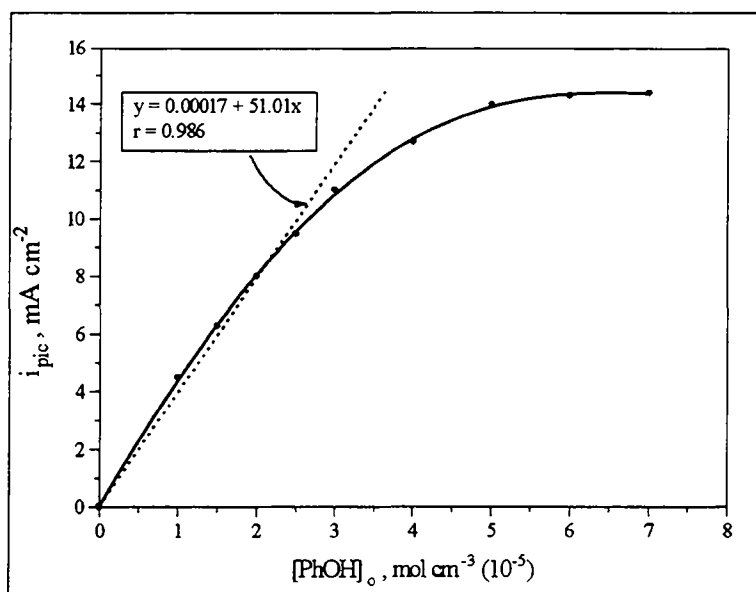


Fig.5.2.2 Densités de courant (i_{pic}) pour l'oxydation du phénol en fonction de la concentration de phénol. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, surface de l'électrode = 0.16 cm^2 et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comme nous pouvons le constater sur la Fig.5.2.2, la hauteur des pics d'oxydation du phénol dépend de la concentration initiale. Jusqu'à 25 mmol l^{-1} , cette dépendance est quasiment linéaire, alors qu'au-delà de cette valeur, la courbe semble atteindre un palier.

5.2.2.2.2 Calcul du coefficient de diffusion du phénol

La voltamétrie cyclique est justement une des techniques les plus utilisées pour déterminer les coefficients de diffusion d'espèces électroactives. Sur la base d'un modèle théorique [80] qui exprime le courant de pic en fonction de la concentration et d'autres paramètres, le calcul est aisé:

$$I_{\text{pic}} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot v^{3/2} \cdot S \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (5.2.1)$$

| | | | |
|----|------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| où | I_{pic} | Courant de pic d'oxydation | [A] |
| | v | Nombre d'électrons échangés | [-] |
| | S | Surface de l'électrode | [cm ²] |
| | D | Coefficient de diffusion | [cm ² s ⁻¹] |
| | v | Vitesse de balayage | [Vs ⁻¹] |
| | C | Concentration initiale | [mol cm ⁻³] |

En reportant donc i_{pic} (I_{pic}/S) en fonction de la concentration de phénol, comme sur la Fig.5.2.2, la pente de la régression linéaire sur les points nous permet de calculer D . Pour cette détermination graphique, nous n'avons considéré que les points de la partie linéaire de la courbe, c'est-à-dire jusqu'à 25 mmol l⁻¹. Voici donc les données relatives au calcul:

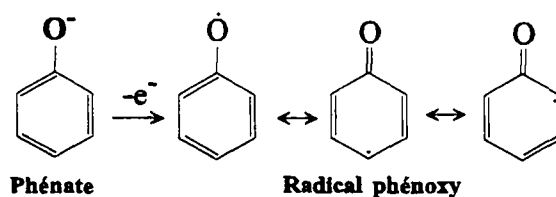
| | |
|---------------------------|---|
| Pente de la régression | 51.01 [A·cm ³ ·mol ⁻¹] |
| Vitesse de balayage | 0.1 Vs ⁻¹ |
| Nombre d'électron échangé | 1 |

Ainsi, nous obtenons le coefficient de diffusion du phénate en milieu aqueux:

$$D = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

La valeur généralement proposée par la littérature [81], du coefficient de diffusion du phénol dans l'eau, se situe entre $0.9 \cdot 10^{-5}$ et $1.0 \cdot 10^{-5}$ cm²s⁻¹. Par cette expérience, nous surévaluons donc très légèrement ce coefficient, néanmoins, l'ordre de grandeur est comparable à celui de la littérature. Ce résultat montre bien que nous sommes en présence d'un processus diffusionnel et que la réaction d'oxydation du phénol à l'électrode peut dans ce cas être limitée par le transfert de matière.

Remarque: Nous avons pris $v = 1$ pour calculer D . En effet, selon Gattrell [50] et comme nous l'avons proposé dans la partie bibliographique (§ 2.2.4.4.6), la première étape lors de l'oxydation du phénate (phénol en milieu alcalin) consiste à la formation du radical phénoxy PhO·, par libération d'un électron:



5.2.2.3 Influence de la vitesse de balayage

Par la Fig.5.2.3, nous montrons l'influence de la vitesse de balayage sur la hauteur du pic d'oxydation du phénol. Nous avons maintenu les mêmes conditions que celles fixées au § 5.2.2.1, et nous avons répété l'expérience pour 5 vitesses de balayage différentes: 10, 20, 50, 100 et 200 mVs^{-1} . Nous ne reportons sur la Fig. 5.2.3 que deux balayages, par souci de clarté.

Nous pouvons constater sur cette figure que la hauteur du pic d'oxydation du phénol augmente avec la vitesse de balayage. De plus, le pic se déplace sur l'échelle de potentiel vers des valeurs légèrement plus positives.

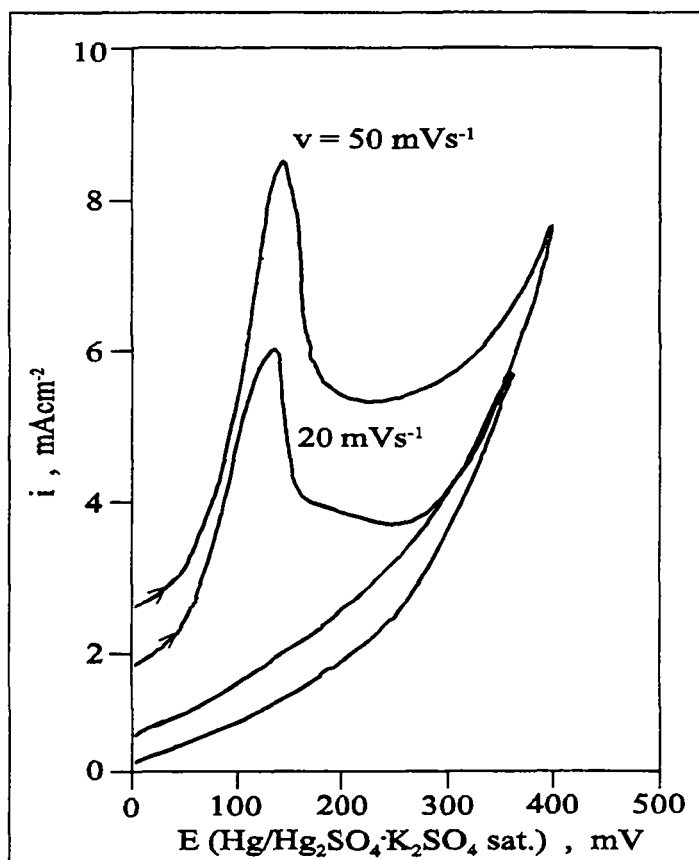


Fig.5.2.3 Voltammogrammes sur Pt en fonction de la vitesse de balayage. $v = 20$ et 50 mVs^{-1} . $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH } 14$.

Selon le modèle théorique proposé par Bard [80], il est également possible de calculer le coefficient de diffusion du phénol en reportant graphiquement la hauteur des pics d'oxydation en fonction de $v^{1/2}$ (équation (5.2.1)). De là, et par régression linéaire sur tous les points, nous obtenons une pente qui englobe le coefficient de diffusion.

Par la même démarche que pour la détermination de D en fonction de la concentration, nous pouvons calculer le coefficient de diffusion du phénol, avec les données expérimentales suivantes:

| | |
|--|--|
| Pente de la régression ($i_{\text{pic}} \sim v^{1/2}$) | $6.87 \cdot 10^{-3} [\text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}]$ |
| Concentration de phénol | $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ |
| Nombre d'électron échangé | 1 |

Nous trouvons:

$$D = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Ainsi, nous obtenons un coefficient de diffusion très proche du précédent et à peine plus éloigné de celui de la littérature. La technique de la voltamétrie cyclique est donc une méthode certes sensible, mais assurant une grande fiabilité dans les résultats.

5.2.2.4 Influence de la température

Sur la Fig.5.2.4, nous montrons deux voltamogrammes, toujours sous les mêmes conditions expérimentales, mais pour deux températures différentes (30 et 60 °C). Il apparaît clairement que la température influence la hauteur du pic d'oxydation du phénol. A 30 °C, par exemple, i_{pic} atteint environ 14 mAcm⁻², alors qu'à 60 °C, i_{pic} vaut 24 mAcm⁻². D'autre part, il semble que la réaction d'oxydation ait lieu à des potentiels légèrement plus élevés à 30 °C (d'environ 20 mV). Concernant le dégagement d'oxygène, les mêmes remarques reviennent. La réaction semble plus intense à 60 °C et a lieu à des potentiels moins élevés qu'à 30 °C.

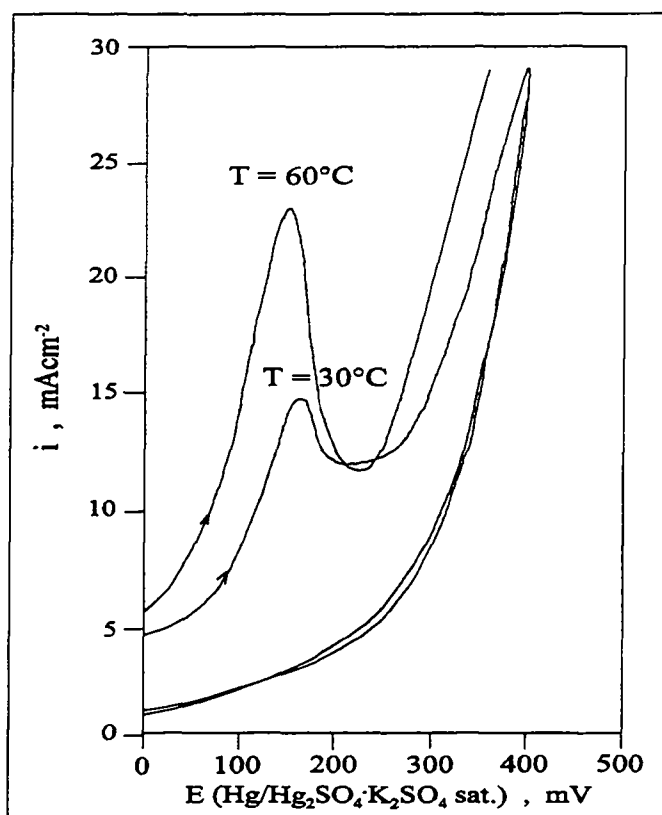


Fig.5.2.4 Voltamogrammes sur Pt en fonction de la température. T = 30 et 60°C. 1^{er} cycle. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$ et pH 14.

En conclusion, l'élévation de la température provoque une augmentation du coefficient de diffusion du phénol et de ce fait, un accroissement du courant d'oxydation du phénol.

5.2.2.5 Cycles successifs et plage de potentiel

Nous allons étudier ici l'effet de l'augmentation du potentiel sur la réponse du pic d'oxydation du phénol. Pour chaque expérience, nous enregistrerons les cycles de manière successive. Nous avons procédé à deux expériences, la première, sur une plage de potentiel allant de -500 à +350 mV, la deuxième sur une plage allant de -500 à +800 mV. Les deux cycles sont bien successifs, mais le potentiel varie.

La deuxième, où la plage de potentiel est fixée préalablement de -500 à +800 mV et où nous effectuons trois cycles successifs, dans ces conditions.

5.2.2.5.1 Cycles successifs-potentiels différents

Pour le premier cycle de la Fig.5.2.5, nous reproduisons le voltamogramme des expériences précédentes, puisque les conditions sont ici inchangées, c'est-à-dire que ce sont celles définies au début de cette partie. Le pic d'oxydation du phénol apparaît donc entre 100 et 200 mV, pour un i_{pic} d'environ 14 mAcm^{-2} .

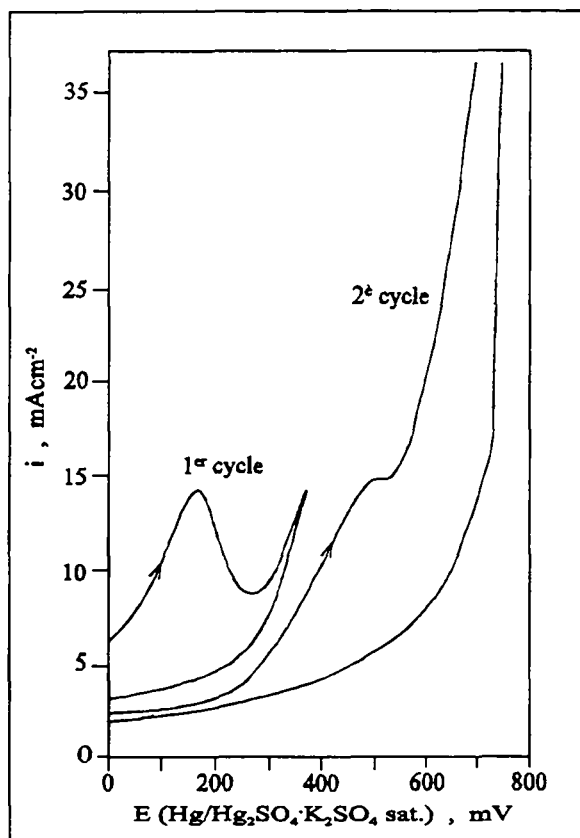


Fig.5.2.5 Voltammogrammes sur Pt par rapport à la variation successive de la plage de potentiel. 1^{er} cycle: de -500 à +350 mV, 2^e cycle: de -500 à +800 mV. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$, pH 14 et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Si lors de la même expérience, nous élargissons spontanément la plage de potentiel à la fin du premier cycle, nous constatons que la réaction d'oxydation du phénol a toujours lieu. En effet, et malgré l'effet de passivation de l'électrode par le film de polymères, i_{pic} augmente en intensité

(environ 16 mAcm^{-2}). Cependant, i_{pic} est fortement déplacé vers des potentiels plus positifs et semble même se confondre avec i_{pic} pour le dégagement d'oxygène. Ainsi, l'augmentation du potentiel permet à la réaction d'oxydation du phénol de se produire. Elle permet en quelque sorte de surmonter l'effet passivant du film déposé à la surface de l'électrode.

5.2.2.5.2 Cycles successifs-potentiel constant

Dès le premier cycle et ensuite, nous maintenons la plage de potentiel constante. Le balayage s'effectue ici directement jusqu'à un potentiel positif de +800 mV. Pour le premier cycle, le pic de courant de l'oxydation du phénol apparaît toujours entre 100 et 200 mV(vs. réf.) et i_{pic} atteint 14 mAcm^{-2} . Il est évident que le fait d'avoir élargi le domaine de potentiel ne se traduit pas, au premier cycle, par une modification du comportement de l'électrode face à l'oxydation du phénol. Quant au courant pour le dégagement d'oxygène, il apparaît aux alentours de 250 mV (vs. réf.) et ne présente pas non plus de comportement particulier.

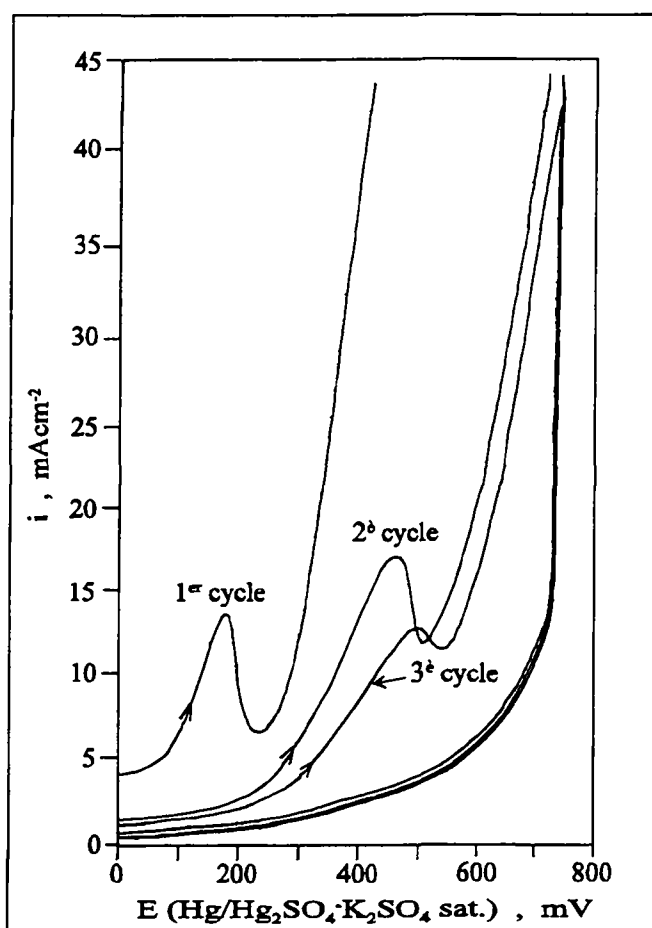


Fig.5.2.6 Voltammogrammes sur Pt par rapport à une plage de potentiel gardée constante pour trois cycles. 1^{er}-3^e cycle: de -500 à +800 mV. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$, pH 14 et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dès le deuxième cycle maintenant, nous observons comme une homothétie du voltammogramme par rapport au premier. i_{pic} se déplace vers des potentiels nettement supérieurs, de l'ordre de

400 mV et gagne en intensité, d'environ 4 mAcm^{-2} . Le dégagement d'oxygène suit également la même tendance. Par contre, nous pouvons constater que lors du premier cycle, i_{pic} est complètement démarqué par rapport au courant pour le dégagement d'oxygène. Alors qu'au deuxième balayage, il semble se confondre quelque peu avec le pic de courant pour l'oxygène. Il est donc très probable que i_{pic} soit maintenant une contribution des deux réactions d'oxydation (Phénol et O_2), ce que nous avons déjà observé à la Fig.5.2.5.

Si nous répétons l'expérience une troisième fois, là encore, nous constatons que toute la partie anodique du voltamogramme se déplace vers des potentiels plus positifs. Toutefois, i_{pic} de l'oxydation du phénol n'est plus qu'à environ 13 mAcm^{-2} , ce qui est même inférieur à i_{pic} lors du premier cycle.

Visiblement, nous ne sommes plus ici en présence de l'effet passivant du film de polymères, auquel cas nous observerions une diminution de i_{pic} dès le deuxième cycle. Par contre, cet effet a certainement lieu, mais nous avons peut-être reproduit ici des conditions de régénération, voire d'activation de l'électrode, par l'application d'un potentiel élevé. L'électrode retrouve donc en partie ses capacités initiales, mais un changement de l'état de la surface peut intervenir. Ainsi, les réactions d'oxydation n'apparaissent plus aux mêmes potentiels qu'initialement.

5.2.2.6 Influence du traitement

Comme l'électrode se passive par la formation apparente d'un film de polymères déjà après le premier cycle, nous avons étudié ici la possibilité de faire subir à l'électrode un traitement soit anodique, soit cathodique. Ceci afin de régénérer (ou de nettoyer) l'électrode, de façon à ce qu'elle recouvre son efficacité initiale. Nous donnons ci-après le protocole très simple des deux traitements.

- **Traitement cathodique:** Ce traitement consiste à imposer à l'électrode une densité de courant cathodique de -600 mAcm^{-2} pendant 2 minutes. L'effet attendu ici est le décollement du film par le très fort dégagement d'hydrogène.
- **Traitement anodique:** En polarisation anodique, l'électrode se voit imposer une densité de courant pouvant varier de 100 à 600 mAcm^{-2} . L'important dégagement d'oxygène qui s'ensuit peut provoquer alors le décollement du film.

Remarque: Ces deux types de traitements sont appliqués une fois le premier cycle effectué, directement dans la cellule et la solution phénolée de départ. Le deuxième cycle vient juste après le traitement et c'est précisément ce que montre la Fig.5.2.7.

L'expérience s'est déroulée à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pour chaque cycle et chaque traitement. Nous n'avons cependant pas reporté les premiers cycles, puisque ce sont les mêmes que ceux de la Fig.5.2.4 (pour $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$), où i_{pic} valait environ 14 mAcm^{-2} . Deux densités de 125 et 320 mAcm^{-2} ont été imposées pour le traitement anodique.

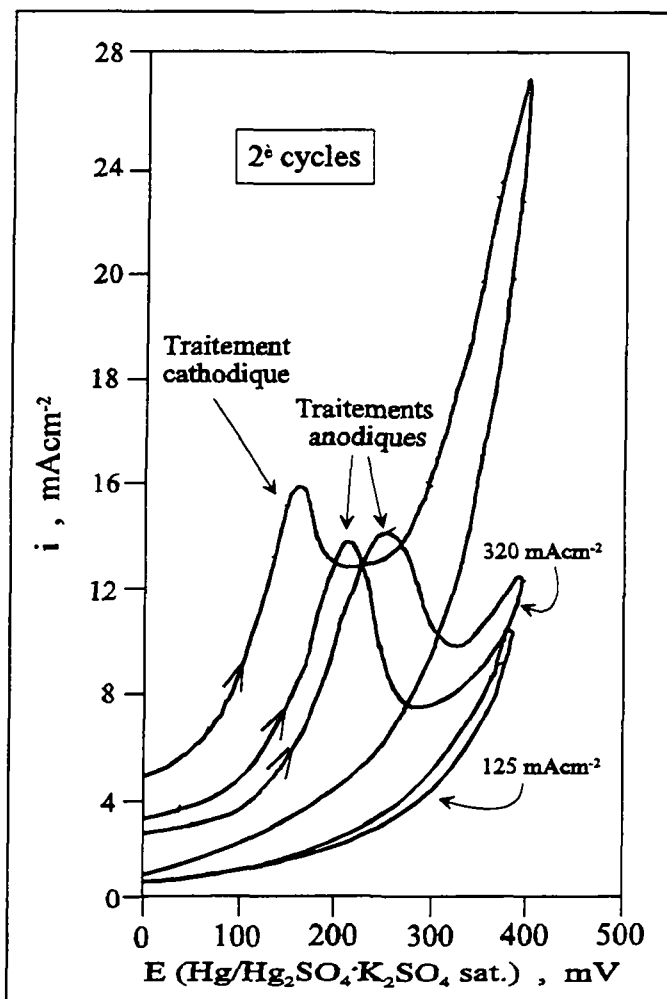


Fig.5.2.7 Voltammogrammes (2^e cycles) sur Pt en fonction de différents types de traitements: cathodiques (-600 mAcm^{-2}), anodique ($+125 \text{ mAcm}^{-2}$ et $+320 \text{ mAcm}^{-2}$). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$, pH 14 et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

C'est donc apparemment le traitement cathodique qui est le plus efficace. Nous avons vu que l'électrode se passive déjà lors du deuxième cycle, alors que sur la Fig.5.2.7, nous pouvons constater que l'électrode a retrouvé entièrement ses propriétés antérieures à l'expérience, puisqu'ici également, un i_{pic} de 15 mAcm^{-2} est observé. Par rapport à un premier cycle dans les mêmes conditions (avant traitement), il semble cependant que la réaction d'oxydation (après traitement) ait lieu à des potentiels moins élevés. Ainsi, le dégagement d'hydrogène permet l'évacuation complète du film de polymères, sans pour autant endommager l'électrode. Il s'agit peut-être même ici d'une sorte d'activation de l'électrode par polarisation cathodique.

Quant aux deux traitements anodiques, ils offrent l'un par rapport à l'autre à peu près la même capacité de régénération de l'électrode, avec toutefois une meilleure efficacité du platine après le traitement à 320 mAcm^{-2} . Cependant, nous remarquons que les deux i_{pic} se sont déplacés vers des potentiels plus élevés (environ $+50 \text{ mV}$) et que le dégagement d'oxygène ne s'amorce plus que partiellement dans la plage de potentiel balayée. Ces traitements n'assurent donc qu'en partie le recouvrement du comportement initial de l'électrode de platine.

5.2.2.7 Conclusion

Nous aurons donc pu voir au cours de cette étude par la voltamétrie cyclique, une approche différente de l'oxydation du phénol sur l'électrode de platine. Tout d'abord nous avons pu déterminer le coefficient de diffusion du phénol ($D = 1.4-2.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) qui est comparable à celui proposé dans la littérature. D'autre part, nous avons mis en évidence la formation d'un film de polymères du phénol à la surface de l'électrode. Les conditions expérimentales les plus propices à ce processus sont le milieu basique, la température élevée et un potentiel d'anode ne dépassant pas 300 mV. Ce film a pour effet principal de passiver l'électrode et donc de réduire considérablement l'efficacité de celle-ci. Nous avons constaté que l'application de potentiels élevés pouvait faire office de traitement de l'électrode et permettre ainsi une sorte de régénération de sa surface. Quant au dégagement d'oxygène, il a été montré qu'il s'agit bien d'une réaction simultanée, mais qui dépend fortement de l'état de surface de l'électrode.

5.2.3 L'ELECTRODE Ti/IrO₂

Pour l'électrode Ti/IrO₂, nous allons suivre les mêmes démarches que pour l'électrode de platine. Les conditions expérimentales seront rigoureusement les mêmes pour chaque voltamogramme, celles d'ailleurs que nous avons fixées au début de cette partie. Il est utile cependant de les rappeler brièvement:

| | |
|------------------------|--|
| Electrolyte | NaOH 1M (pH = 14) |
| [PhOH] | 30 mmol l ⁻¹ (2.8 gl ⁻¹) |
| Vitesse de balayage | 100 mVs ⁻¹ |
| Plage de potentiel | -1500 à +400 mV (vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ ·K ₂ SO ₄ sat.) |
| Température | 30°C |
| Surface des électrodes | 0.16 cm ² |

Nous mentionnerons le changement de ces paramètres à chaque fois que nécessaire pour les besoins des expériences. Comme précédemment, nous ne reportons sur les graphes que le courant anodique à potentiel positif.

5.2.3.1 Pic d'oxydation du phénol

La Fig.5.2.8 montre deux voltamogrammes qui ont été effectués sur Ti/IrO₂ soit en présence, soit en absence de phénol. Nous avons fixé pour cette expérience la température à 60 °C, afin de mieux distinguer l'effet du phénol.

En absence de phénol, aucune réaction particulière n'est observée. Le dégagement d'oxygène s'amorce déjà pour de faibles valeurs de potentiel, aux environs de 100 mV (vs. réf.). En présence maintenant d'une solution de phénol 30 mM, il apparaît un pic de courant à 150 mV (vs. réf.). Nous en concluons donc qu'il s'agit ici, comme dans le cas du platine, de l'oxydation du phénol. Ce pic n'est pas net, il se confond même avec celui du dégagement d'oxygène.

Par comparaison avec l'électrode de platine, la plus grande différence est l'intensité des pics de courant. Pour la première électrode, i_{pic} avoisinait (dans les mêmes conditions, Fig.5.2.1) 25 mAcm^{-2} . Alors que pour Ti/IrO_2 , i_{pic} vaut environ 40 mAcm^{-2} , soit une intensité d'environ une fois et demie supérieure. Par contre, dans les deux cas, i_{pic} apparaît au même potentiel.

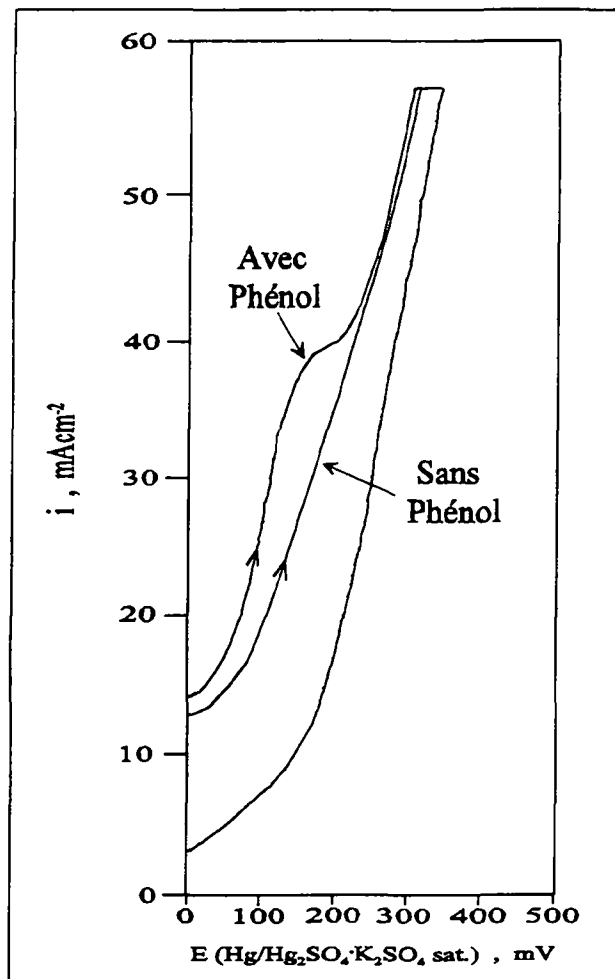


Fig.5.2.8 Voltammogrammes sur l'électrode Ti/IrO_2 en présence et en absence de phénol. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$, $\text{pH } 14$ et $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.3.2 Influence de la concentration

5.2.3.2.1 Représentation graphique

Sur la Fig.5.2.9, nous reportons la hauteur de la densité de courant du pic d'oxydation du phénol en fonction de la concentration. Les expériences ont été effectuées à $30 \text{ }^\circ\text{C}$. L'allure de la courbe est comparable à celle pour l'électrode de platine. Les densités de courant sont cependant plus élevées. Ici également, la dépendance de i_{pic} semble proportionnelle jusqu'à une concentration de 30 mmol l^{-1} . Au-delà, un palier apparaît. Par la relation donnée par Bard [80], nous allons pouvoir calculer le coefficient de diffusion du phénol en milieu aqueux.

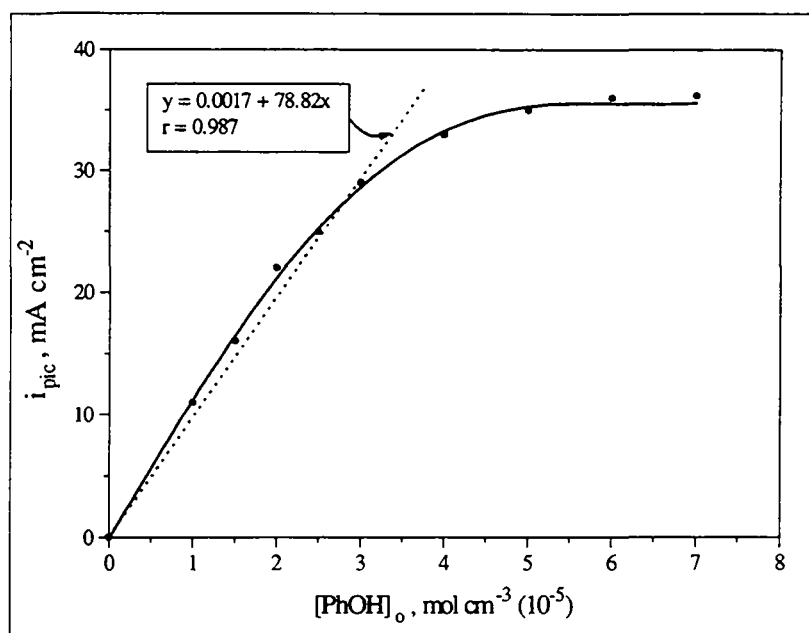


Fig.5.2.9 Densités de courant (i_{pic}) pour l'oxydation du phénol en fonction de la concentration de phénol. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, surface de l'électrode = 0.16 cm^2 et pH 14.

5.2.3.2.2 Calcul du coefficient de diffusion

La régression sur la partie linéaire de la Fig.5.2.9 fait apparaître une pente qui nous permet ensuite de déterminer le coefficient de diffusion du phénol. Rappelons ici simplement l'expression utilisée précédemment:

$$I_{pic} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot v^{3/2} \cdot S \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad [A]$$

La pente de la régression donne: $78.82 \text{ [A} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$

Quant aux autres paramètres:

Vitesse de balayage 0.1 Vs^{-1}

Nombre d'électron échangé 1

Finalement, nous obtenons pour le calcul du coefficient de diffusion du phénate en milieu aqueux:

$$D = 3.35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur est environ 2.5 fois supérieure à celle que nous avons calculée pour l'électrode de platine. Toutefois, cette valeur reste très proche de celle donnée par la littérature, ce qui nous amène à confirmer la bonne fiabilité de la démarche. Cependant, la mesure de i_{pic} (définie précédemment, § 5.2.2.1) peut être sujette à une surévaluation de la hauteur, si par exemple un pic de courant se confond avec un autre (i_{pic} apparaît où commence le dégagement d'oxygène, sur la Fig.5.2.8).

5.2.3.3 Influence du nombre de cycles

Par l'expérience suivante, nous voulons étudier l'influence du nombre de balayages sur l'allure des voltamogrammes. Pour chaque cycle, les conditions sont identiques et sont celles fixées précédemment. Rappelons encore un des principes de la voltamétrie, qui consiste à effectuer plusieurs cycles consécutivement et **sans** agiter la solution électrolytique.

Pour le premier cycle, nous pouvons constater sur la Fig.5.2.10, que la hauteur du pic d'oxydation du phénol est la même que celle qui est représentée sur la Fig.5.2.9 pour une concentration de 30 mM, à savoir environ 30 mAcm^{-2} . Nous faisons cette remarque pour bien souligner le caractère reproductif des expériences. i_{pic} est donc ici assez élevé et apparaît juste avant le dégagement d'oxygène. Si nous observons maintenant les deuxième et troisième cycles, et notamment les pics d'oxydation correspondants, nous voyons qu'ils diminuent et de plus, qu'ils se déplacent vers des potentiels moins élevés.

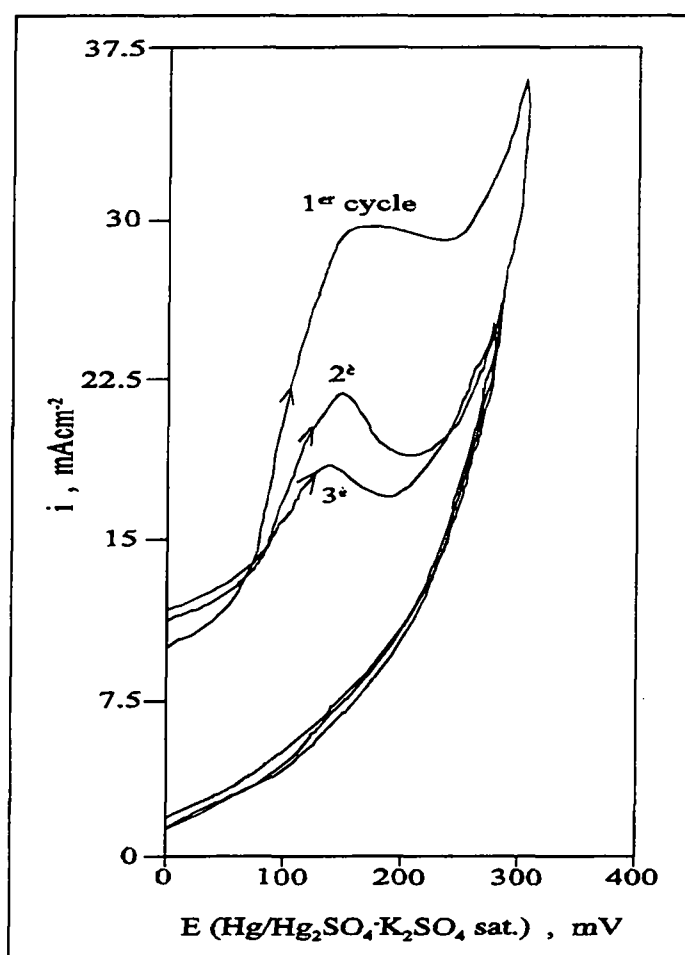


Fig.5.2.10 Voltamogrammes sur Ti/IrO_2 en fonction du nombre de cycles. Trois cycles consécutifs. Vitesse de balayage = 100 mVs^{-1} , $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH } 14$.

Nous pourrions penser à priori qu'il s'agit là, comme dans le cas du platine, d'une passivation de l'électrode, suite à la formation d'un film de polymères à la surface. Mais d'une part, cette diminution est nettement moins évidente que pour le platine, puisque même après le troisième

balayage, le pic d'oxydation est encore bien présent (contrairement au Pt). D'autre part, nous avons procédé à la même expérience, mais cette fois-ci en agitant la solution entre chaque cycle. Nous avons obtenu dans ce cas, également trois voltamogrammes, mais quasiment superposés. Il semble qu'il y ait plutôt un appauvrissement en phénate à la surface de l'électrode Ti/IrO₂ et/ou que le film ait une faible adhérence sur l'électrode.

5.2.3.4 Influence de la température

Nous présentons sur la Fig.5.2.11 les voltamogrammes pour deux températures différentes, 30 et 60 °C. Pour chaque température, nous effectuons deux balayages de potentiel. Comme nous pouvons le constater en observant les premiers cycles, la vitesse d'oxydation du phénol augmente avec la température. i_{pic} passe en effet d'environ 23 mAcm⁻² pour T = 30 °C, à environ 40 mAcm⁻² pour T = 60 °C. Cependant, ces deux pics apparaissent au même potentiel, c'est-à-dire vers 150 mV (vs. réf.).

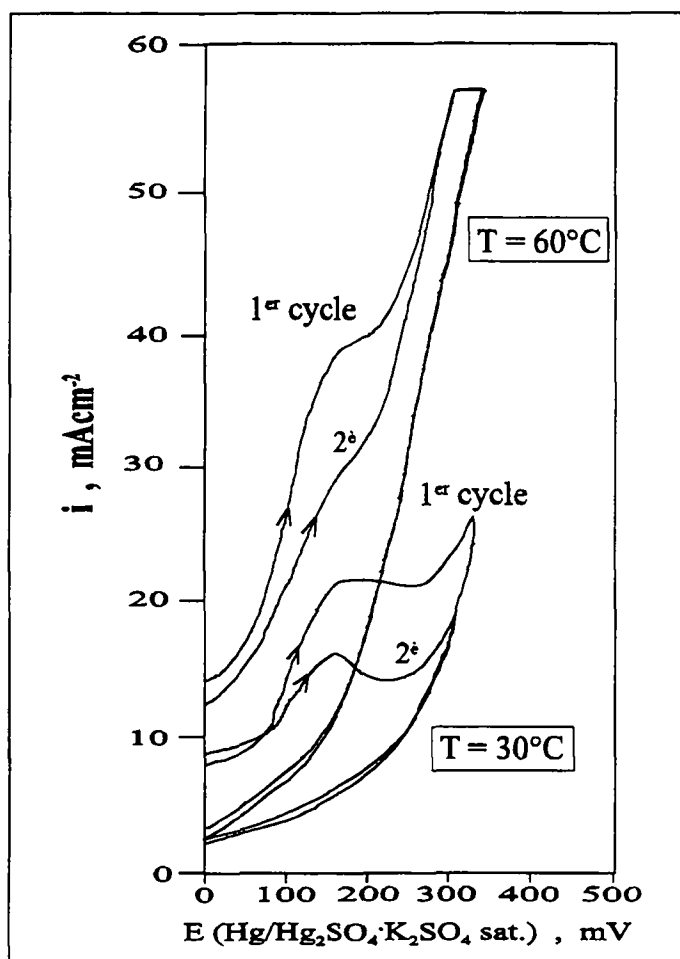


Fig.5.2.11 Voltamogrammes surTi/IrO₂ en fonction de la température. T = 30 et 60 °C. 1^{er} et 2^e cycles. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{PhOH}]_0 = 30 \text{ mM}$ et pH 14.

Si nous considérons maintenant les pics d'oxydation lors des deuxièmes balayages, nous remarquons qu'ils diminuent tous deux dans un même rapport. C'est-à-dire que pour chacune

des températures, la diminution de la hauteur de i_{pic} entre le premier et le deuxième cycle est d'environ 25 %. A 60 °C donc, il n'y a pas comme pour le platine, de diminution brutale de i_{pic} . La diminution de la hauteur du pic d'oxydation fait suite aux raisons déjà évoquées plus haut, à savoir l'appauvrissement des ions phénates à l'interface électrode-solution et/ou la formation d'un film non adhérent sur la surface de l'électrode.

Nous avons également remarqué lorsque le film de polymères apparaît, que la réaction d'oxydation du phénol avait tendance à se dérouler à des potentiels plus élevés. Pour l'électrode Ti/IrO₂, tous les pics se situent au même potentiel. Ainsi, sur la base de ces résultats, nous pouvons avancer que cette électrode n'est pas propice à la formation d'un film de polymères qui adhère sur sa surface.

5.2.3.6 Conclusion

Nous avons d'abord pu constater qu'avec l'électrode Ti/IrO₂, la hauteur des pics d'oxydation du phénol est plus importante que sur l'électrode de platine, dans les mêmes conditions (environ une fois et demie plus élevée). Nous avons également vu que l'oxydation du phénol dépend nettement de la concentration initiale et qu'à partir de là, il nous a été possible d'estimer le coefficient de diffusion du phénate en milieu aqueux. Même si cette valeur s'éloigne quelque peu de celle proposée par la littérature, cela nous aura permis de mettre en évidence le phénomène diffusionnel qui relie la solution de phénol et l'électrode où celle-ci est oxydée.

Quant à l'influence de la température, elle augmente certes la vitesse de diffusion du phénol, mais lors du deuxième balayage, la diminution de i_{pic} ne permet pas de conclure à une nette passivation de l'électrode, comme pour Pt. D'ailleurs, nous l'avons démontré lors de l'étude de l'influence du nombre de balayages, où i_{pic} ne diminue que faiblement au cours des cycles. Ce comportement relèverait plutôt dans le cas de l'électrode Ti/IrO₂ d'un appauvrissement de ions phénates à la surface de l'électrode et/ou d'une faible adhérence du film à la surface de l'électrode. D'agiter simplement la solution (entre deux cycles) permet d'obtenir des voltammogrammes superposés. Le processus de formation d'un film de polymères à la surface de l'électrode Ti/IrO₂ n'apparaît donc pas de façon aussi évidente que sur le platine.

5.3 OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU PHENOL

5.3.1 L'ELECTRODE Ti/IrO₂

5.3.1.0 INTRODUCTION

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement de l'électrode d'IrO₂, lors de l'oxydation du phénol. Nous montrerons ultérieurement que les produits d'oxydation du phénol majoritairement formés sont la benzoquinone, l'hydroquinone et le catéchol. Cependant, ces produits ne sont stables qu'en milieu acide. C'est pourquoi les essais préparatifs que nous présenterons ont tous été effectués en **milieu acide**.

Par un suivi analytique de la formation des produits d'oxydation, ainsi que de la disparition du phénol, nous pourrions par exemple, comparer l'efficacité de l'électrode sous certaines conditions d'électrolyse. Il sera également possible de calculer la sélectivité de la réaction, ou encore de déterminer les rendements de courant pour la formation des produits. La méthode analytique utilisée ici, sera la chromatographie en phase liquide (HPLC).

Nous allons ensuite déterminer le rendement de courant pour l'oxydation du phénol, par deux méthodes: celle du **dégagement d'oxygène** et celle de la **DCO**. La première repose sur la mesure du dégagement d'oxygène en absence puis en présence de phénol. Cette méthode est très sensible et dépend fortement de la réactivité du produit organique considéré. Nous avons constaté que le phénol est nettement plus réactif en milieu basique, assurant ainsi une faible marge d'erreur sur la mesure du dégagement d'oxygène. Nous allons donc travailler en milieu **basique**.

Finalement, nous suivrons l'oxydation du phénol par deux méthodes analytiques couramment utilisées dans le domaine du traitement des eaux résiduaires, la demande chimique en oxygène (DCO) et le carbone organique total (COT).

5.3.1.1 ESSAIS PREPARATIFS EN MILIEU ACIDE

5.3.1.1.1 ELECTRODE NEUVE

Lors de cette première expérience nous allons étudier l'oxydation du phénol en fonction de la charge passée sur une **électrode neuve**. Il s'agit ici d'une électrode qui vient d'être préparée et qui n'a pas encore fonctionné lors d'une électrolyse. Nous suivrons également l'apparition des produits d'oxydation du phénol, ainsi que le rendement de courant par rapport aux produits d'oxydation et enfin la sélectivité de la réaction.

Lors de cette expérience, les conditions d'électrolyse ont été fixées. Il s'agit en fait des conditions sous lesquelles l'oxydation du phénol est optimale. Nous verrons sous § 5.3.1.1.4 ("Influence des conditions d'oxydation") comment elles ont été déterminées.

| | | |
|---------------------------------|----------|---|
| Conditions d'électrolyse | <i>i</i> | 28 mA cm ⁻² |
| | pH | 2 (Na ₂ SO ₄ 5%, le pH est maintenu constant par adjonction de H ₂ SO ₄ 1M) |
| | T | 60 °C |
| | [Phénol] | 1 gl ⁻¹ (10.64 mM) |

Cellule d'électrolyse Descriptif § 4.2.2, Partie expérimentale.

Définition: La plupart des résultats que nous allons présenter seront reportés graphiquement, en fonction de la charge passée lors de l'expérience. Nous entendons par charge passée, la charge spécifique, exprimée en Ah l⁻¹.

5.3.1.1.1 Disparition du phénol et apparition des produits

La Fig.5.3.1.1 rend compte de la disparition du phénol et de l'apparition de ses produits d'oxydation. Après une charge passée d'environ 35 Ah l⁻¹, le phénol est complètement oxydé. Même si la diminution du phénol semble linéaire initialement, l'allure générale de la courbe est plutôt exponentielle. Les produits sont formés simultanément avec cependant une prédominance de la benzoquinone. L'hydroquinone et le catéchol n'apparaissent qu'à de faibles concentrations et tendent à disparaître vers la fin de l'électrolyse, alors que la concentration de la benzoquinone se stabilise.

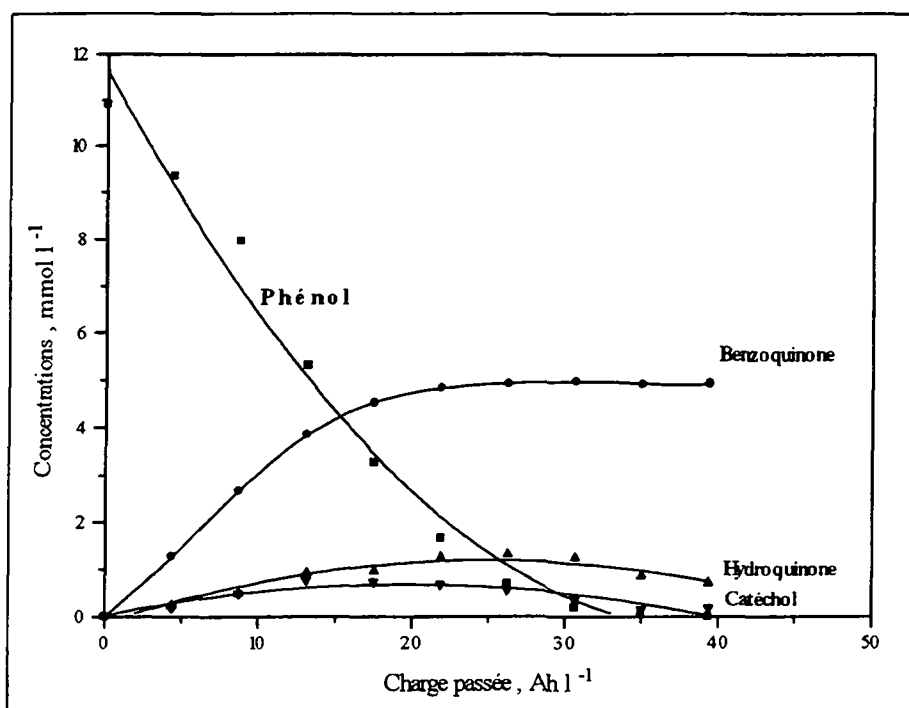


Fig.5.3.1.1 Evolution des concentrations du phénol et des produits d'oxydation, en fonction de la charge passée. T = 60 °C, *i* = 28 mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

5.3.1.1.2 Rendements de courant

Les rendements de courant ont été calculés individuellement pour chaque produit et expriment ainsi la fraction du courant total utilisé pour leur formation. Le rendement de courant pour le dégagement d'oxygène est calculé par déduction, en supposant qu'aucune autre espèce n'est formée pendant l'oxydation du phénol. Nous définissons le rendement de courant à un temps t , pour une espèce i :

$$\eta_c^i(t) = \frac{I^i(t)}{I^{\text{tot}}(t)} = \frac{\text{Charge utilisée pour former l'espèce } i, \text{ au temps } t \text{ (en C)}}{\text{Charge totale passée, au temps } t \text{ (en C)}} \quad (5.3.1.1)$$

où $I^i(t)$ est le courant nécessaire pour oxyder i à un temps t donné (en ampères) et $I^{\text{tot}}(t)$ le courant total appliqué jusqu'au temps t (en ampères). Nous donnons un exemple de calcul en Annexe 5.

Comme le montre la Fig.5.3.1.2, le dégagement d'oxygène est très important sur l'anode Ti/IrO₂. Le courant utilisé pour former l'hydroquinone et le catéchol est très faible (environ 0.5 %), alors que pour la benzoquinone, il se situe entre 3 et 4 %. Vers la fin de l'expérience, nous avons vu sur la Fig.5.3.1.1, que la concentration des produits se stabilise. Cependant, le courant continue de passer dans la cellule et est ainsi utilisé uniquement pour le dégagement d'oxygène.

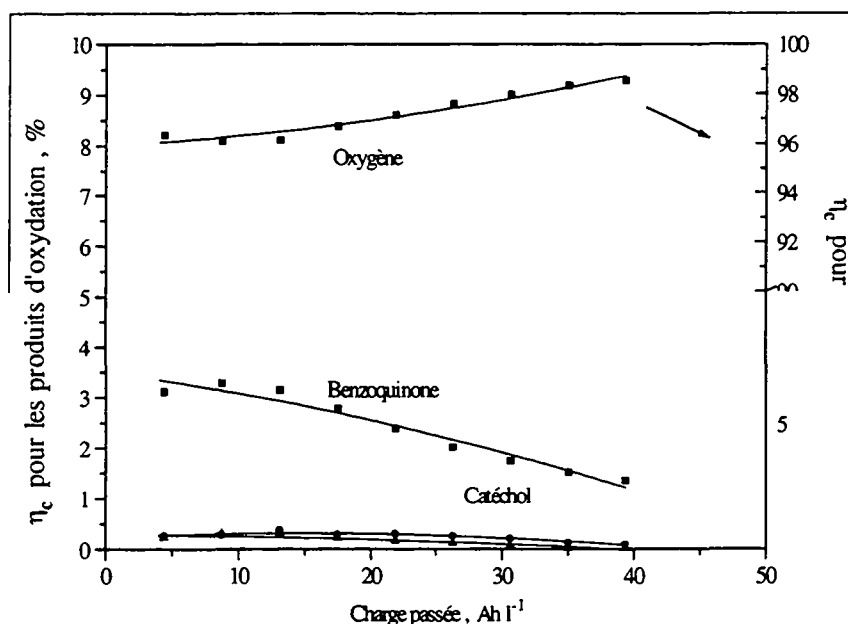


Fig.5.3.1.2 Rendements de courant η_c relatifs aux produits d'oxydation et au dégagement d'oxygène, en fonction de la charge passée. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 28 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

5.3.1.1.3 Sélectivités

Toujours pour la même expérience, nous allons calculer les différentes sélectivités de la réaction par rapport aux produits aromatiques formés (S_1), par rapport également aux produits aromatiques substitués en "position para" (S_2) et finalement la sélectivité pour la formation de

produits substitués en "position ortho" par rapport à ceux substitués en "position para" (S_3). Notons encore que les deux premières sélectivités sont rapportées au phénol transformé:

$$S_1 = [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}] + [\text{Catéchol}] / [\text{Phénol transformé}]$$

$$S_2 = [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}] / [\text{Phénol transformé}]$$

$$S_3 = [\text{Catéchol}] / [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}]$$

De façon générale, les sélectivités S_1 et S_2 diminuent progressivement au cours de l'électrolyse, comme le montre la Fig.5.3.1.3. Elles restent cependant assez élevées et surtout très proches, indiquant ainsi une faible sélectivité de la réaction quant à la formation du catéchol. D'ailleurs S_3 , qui exprime en fait le rapport des produits ("ortho-para"), confirme la faible apparition du catéchol sur cette électrode.

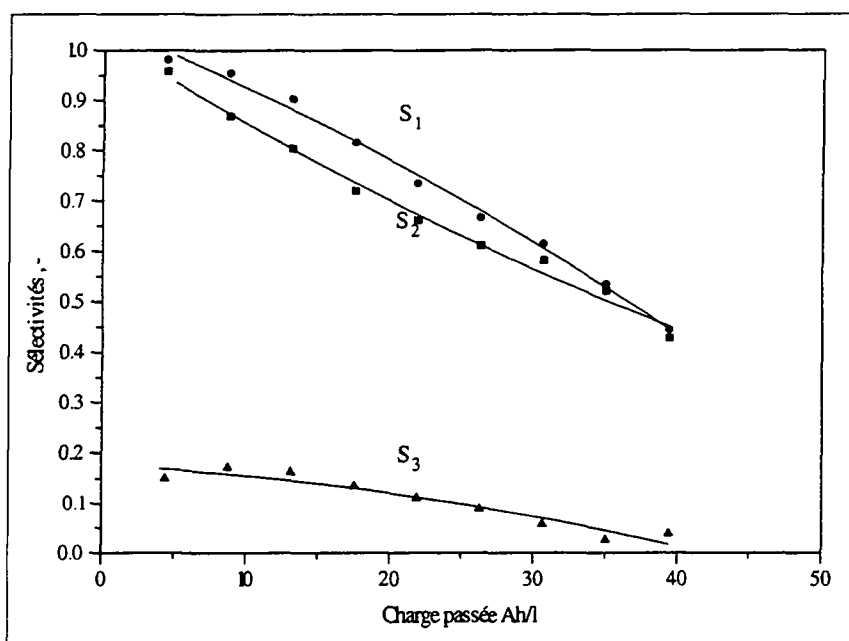


Fig.5.3.1.3 Sélectivités lors de la formation des produits d'oxydation par rapport au phénol transformé, en fonction de la charge passée. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $i = 28\text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64\text{ mM}$.

5.3.1.1.4 Résumé

Ainsi, pour cette première expérience, nous avons vu que le phénol (10.6 mM) disparaît complètement après environ 35 Ahl^{-1} , et que des produits d'oxydation intermédiaires, la benzoquinone est prédominante. Ces produits, une fois formés, ne semblent pas disparaître au cours de l'expérience. Quant aux rendements de courant η_c pour ces espèces, ils diminuent progressivement pendant la durée de l'expérience et ne dépassent pas (au mieux pour la benzoquinone) 4 %. Les différentes sélectivités de la réaction décroissent elles aussi avec la charge passée qui augmente. Par contre, S_1 et S_2 sont très élevées au début de l'expérience et approchent 100 %.

5.3.1.1.2 REPRODUCTIBILITE DES EXPERIENCES

5.3.1.1.2.1 Disparition du phénol

Nous représentons sur les Fig. 5.3.1.4 et 5.3.1.5, l'évolution du phénol en fonction de la charge passée pour trois électrodes différentes. La première figure montre les électrodes lors de la première expérience, autrement dit les électrodes sont neuves. L'autre figure montre les mêmes électrodes, mais après 5 expériences. Rappelons que les conditions d'électrolyses n'ont pas changé:

| | |
|----------|---|
| i | 28 mA cm^{-2} |
| pH | 2 (Na_2SO_4 5 % + H_2SO_4 1 M) |
| T | $60 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| [Phénol] | 1 gl^{-1} (10.64 mM) |

Il apparaît clairement donc que les trois électrodes présentent la même efficacité à oxyder le phénol. Bien que la méthode de déposition soit la même, ces électrodes n'ont pas été préparées en même temps, ni avec la même solution. Ce résultat montre de toute évidence la bonne reproductibilité de la phase préparatoire et ainsi de la nature du dépôt de l'électrode. L'erreur sur la concentration du phénol ne dépasse jamais $\pm 5 \%$ et fait encore partie de la marge généralement tolérée pour ce type d'expérience.

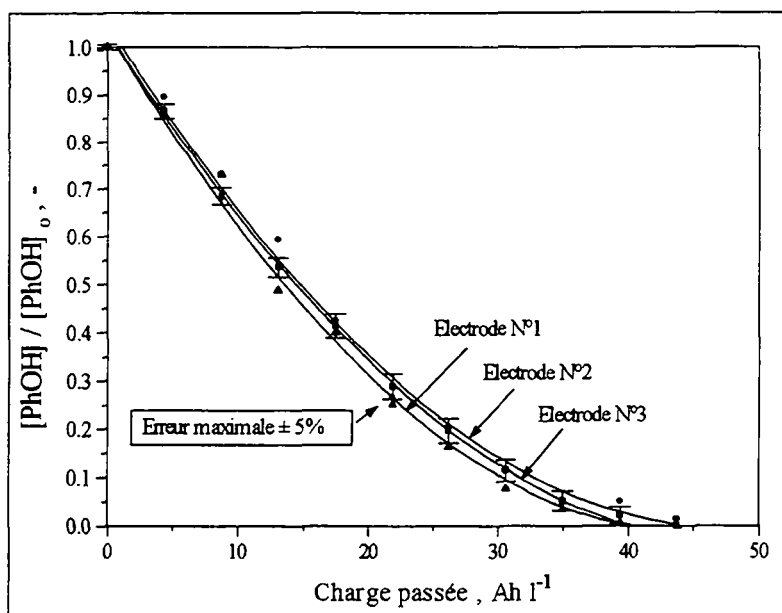


Fig.5.3.1.4 Evolution comparative de la disparition du phénol en fonction de la charge passée pour trois électrodes neuves différentes. Première expérience. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 28 \text{ mAcm}^{-2}$, pH 2 et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

Après 5 expériences, les électrodes N° 2 et N° 3 montrent une diminution de l'efficacité (Fig. 5.3.1.5). Elles ont fonctionné sous les mêmes conditions, 5 fois à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Par contre, l'électrode N° 1 a été utilisée pour trois expériences à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et deux à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (les 4^e et 5^e à $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Son

efficacité est proche de celle de l'électrode neuve et son vieillissement est moins net. Il semble alors que les conditions (température ambiante) ont été moins hostiles au dépôt.

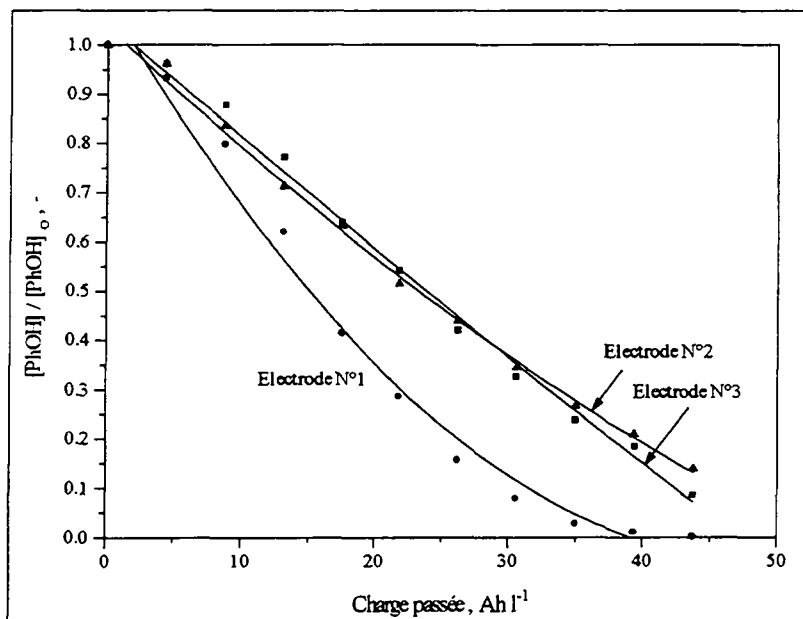


Fig.5.3.1.5 Evolution comparative de la disparition du phénol en fonction de la charge passée pour trois électrodes différentes. Après 5 expériences. $T = 60\text{ °C}$ (et 20 °C pour l'électrode N°1), $i = 28\text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64\text{ mM}$.

5.3.1.1.2.2 Résumé

Les électrodes neuves ont montré lors de ces expériences, un comportement très reproductible. L'erreur maximale sur la concentration du phénol est de $\pm 5\%$, ce qui autorisera par la suite une excellente fiabilité des résultats. Après 5 expériences, par contre, l'efficacité des électrodes semble diminuer lorsque l'électrode fonctionne à haute température (60 °C).

5.3.1.1.3 DESACTIVATION DE L'ANODE

Il s'agit ici d'étudier le taux de vieillissement de l'anode IrO_2 . Nous allons donc répéter plusieurs fois la même expérience avec des conditions fixées. Ainsi, nous pourrons comparer l'efficacité d'une électrode qui a fonctionné plusieurs fois, avec celle d'une électrode neuve. Selon les mêmes démarches que pour l'électrode neuve, nous suivrons également l'évolution des sélectivités et des rendements de courant.

Conditions d'électrolyse

| | |
|-------------------|---|
| i | 28 mAcm^{-2} ($I = 1.4\text{ A}$) |
| pH | 2 ($\text{Na}_2\text{SO}_4\ 5\% + \text{H}_2\text{SO}_4\ 1\text{ M}$) |
| T | 60 °C |
| $[\text{Phénol}]$ | 1 gl^{-1} ($= 10.64\text{ mM}$) |

| | |
|------------------------------|-------------------------|
| Durée d'une expérience | 5 h |
| Nombre d'expériences | 25 |
| Volume d'électrolyte | 160 ml |
| Charge passée par expérience | 43.75 Ahl ⁻¹ |

5.3.1.1.3.1 Disparition du phénol

Comme nous pouvons le constater sur la Fig. 5.3.1.6, sur un total de 25 expériences, l'efficacité de l'électrode diminue après chaque expérience. Par souci de clarté, nous n'avons présenté que 6 expériences, en gardant toutefois le même écart entre chacune d'elles. Cet écart se retrouve pour les expériences comprises entre 5 et 25 et reste constant. Mise à part l'expérience N° 1 (électrode neuve), il semble donc que le vieillissement de l'électrode soit régulier.

Nous allons estimer ce vieillissement en ne considérant que la diminution du phénol par rapport à la charge passée, au cours des expériences, selon deux approximations. Dans un premier temps, nous nous baserons sur la **vitesse initiale** de disparition du phénol, puis nous adopterons un **modèle cinétique d'ordre 1**.

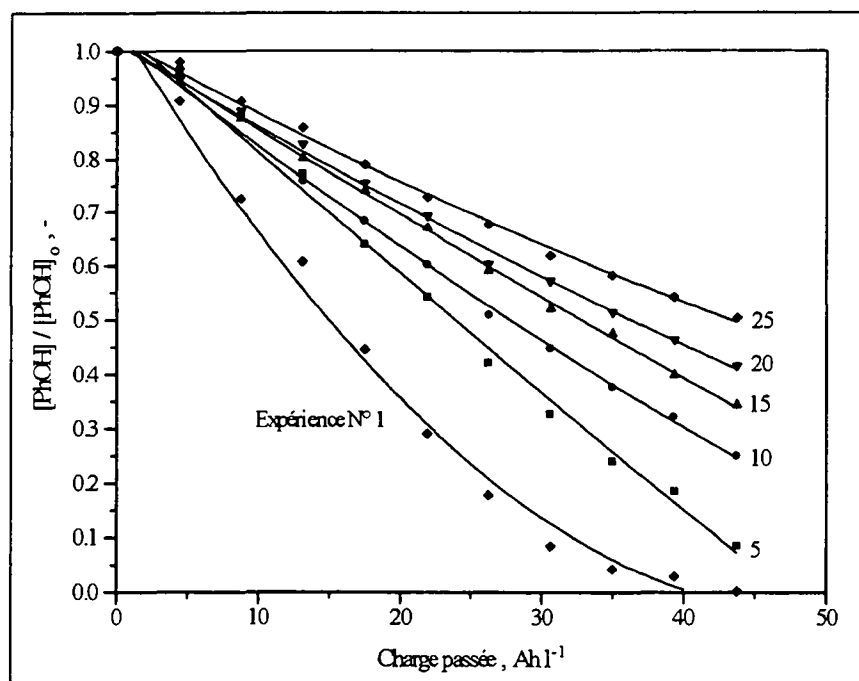


Fig.5.3.1.6 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée. Expériences N° 1, 5, 10, 15, 20 et 25, sur un total de 25 expériences. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $i = 28\text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64\text{ mM}$.

5.3.1.1.3.2 Vitesse de disparition initiale du phénol

Nous allons procéder ici uniquement par une approximation sur la vitesse initiale de disparition du phénol (V_i), c'est-à-dire sur la partie linéaire de la courbe. Ainsi, nous ne considérerons que

les quatre premières valeurs de chaque expérience, ce qui correspond à un taux de conversion du phénol ne dépassant pas 30 % ($X \leq 0.3$). Cette vitesse initiale de disparition du phénol est obtenue directement de la Fig. 5.3.1.6 par les pentes des courbes, données en $l(Ah)^{-1}$. Nous avons représenté sur la Fig. 5.3.1.8 ces pentes pour chaque expérience.

5.3.1.1.3.3 Modèle cinétique d'ordre 1

Dans le cas du modèle cinétique de premier ordre, nous tiendrons compte de tous les points de chaque expérience. L'allure exponentielle de l'évolution du phénol peut être donnée par la relation linéaire:

$$\ln \frac{[\text{PhOH}]}{[\text{PhOH}]_0} = -k \cdot Q \quad (5.3.1.2)$$

avec

- Q la charge passée à un temps t, en $Ah l^{-1}$.
pour $Q = 0 \rightarrow [\text{PhOH}] = [\text{PhOH}]_0$
- k la constante de vitesse, en $l(Ah)^{-1}$.

Remarque: La réaction d'oxydation du phénol est une réaction électrochimique. C'est pourquoi nous proposons une relation entre la constante de vitesse k et la constante de vitesse électrochimique k_{el} (éq.5.3.1.2):

$$k_{el} = \frac{k \cdot C_I}{\gamma} \quad (5.3.1.3)$$

avec

- C_I la concentration de courant, en Adm^{-3} .
- γ le facteur de forme, en dm^{-1} . Il exprime le rapport entre la surface de l'électrode et le volume électrolytique. Il vaut dans notre cas: $0.5 \text{ dm}^2 / 0.16 \text{ dm}^3 = 3.125 \text{ dm}^{-1}$.
- k_{el} la constante de vitesse électrochimique, en dmh^{-1} .

Si nous reportons maintenant le log du rapport des concentrations en fonction de la charge passée Q, nous pouvons constater sur la Fig. 5.3.1.7, que la régression linéaire sur tous les points est excellente ($r = 0.9976$). Il paraît donc évident que la disparition du phénol correspond à une cinétique de premier ordre.

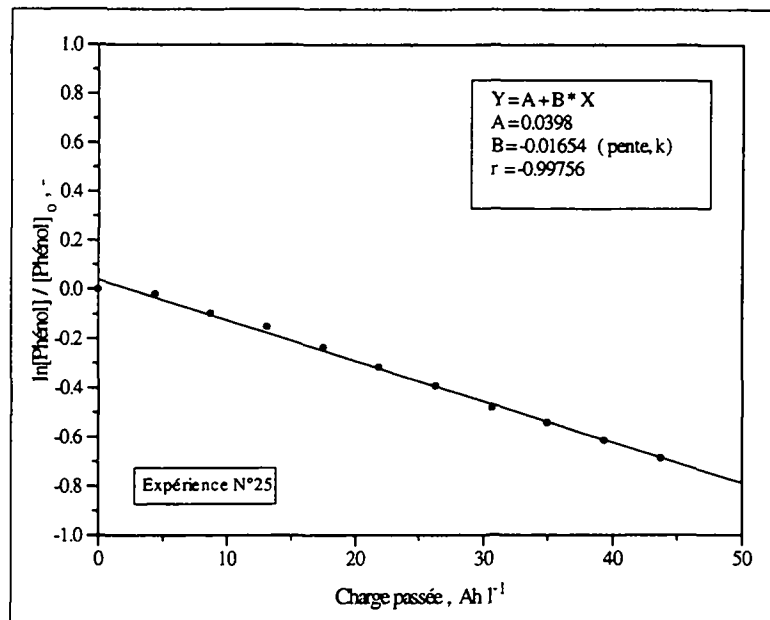


Fig.5.3.1.7 Régression linéaire sur la disparition du phénol en fonction de la charge passée, pour l'expérience N° 25. Modèle cinétique d'ordre 1.

5.3.1.1.3.4 Taux de vieillissement

Sur la Fig. 5.3.1.8, nous avons reporté les rapports V_i°/V_i° (vitesse de disparition initiale du phénol, où V_i° est pour la deuxième expérience) et k/k° (modèle cinétique d'ordre 1, où k° est pour l'expérience N° 2), pour toutes les expériences.

Notons que la première expérience n'a pas été prise en compte, car avant "l'acclimatation", l'électrode jouit encore de propriétés différentes. D'autre part, nous avons procédé à un décapage (à l'aide de papier de verre Emery P-1000, afin d'enlever les éventuelles impuretés qui auraient pu se déposer à la surface) de l'électrode après 21 expériences. Dès lors, l'électrode n'a cessé de mal fonctionner, pour "mourir" définitivement. Les mesures au-delà de cette expérience n'ont donc pas été prises en compte pour l'application des modèles.

Les régressions linéaires de la Fig. 5.3.1.8 font donc apparaître le **taux de vieillissement** α , en (expérience)⁻¹, donné par la pente:

Par la vitesse initiale de disparition du phénol: $\alpha_0 = 0.029 \text{ [exp}^{-1}\text{]}$
 Par le modèle cinétique d'ordre 1: $\alpha_1 = 0.018 \text{ [exp}^{-1}\text{]}$

D'autre part, elles permettent de calculer la **perte d'efficacité** de l'électrode par rapport à la disparition du phénol. Ainsi, après 20 expériences:

Par la vitesse initiale de disparition du phénol $V_i^{(20)}/V_i^\circ = 0.25 \text{ [-]}$
 Par le modèle cinétique d'ordre 1: $k^{(20)}/k^\circ = 0.52 \text{ [-]}$

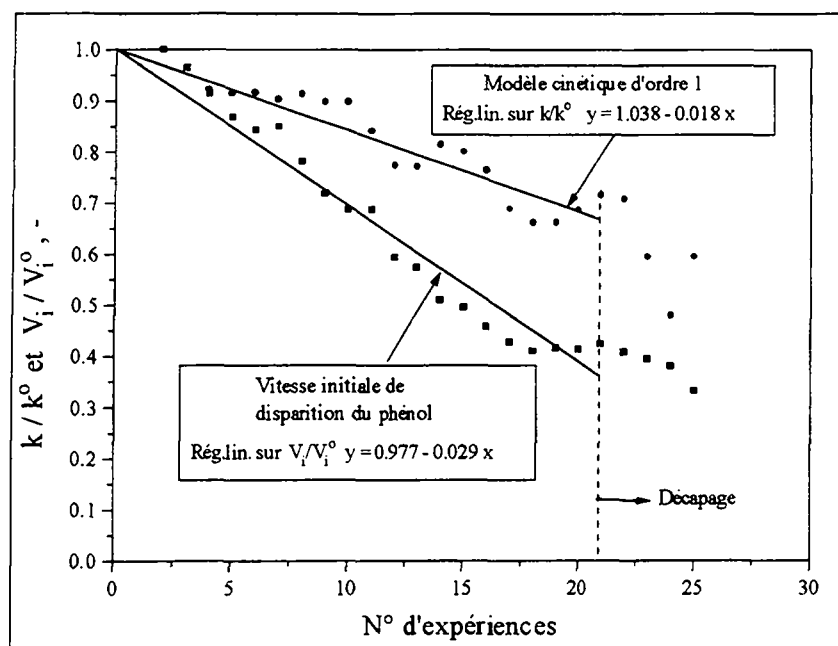


Fig.5.3.1.8 Représentation du rapport des vitesses initiales de disparition du phénol et du rapport des constantes de vitesse en fonction du nombre d'expériences.

Ainsi, l'approximation par la vitesse initiale de disparition du phénol indique une perte d'activité de l'électrode de 75 %, alors que celle par le modèle cinétique d'ordre 1, une perte d'efficacité de 48 %. Si nous reprenons maintenant la Fig. 5.3.1.6, l'efficacité de l'électrode diminue environ de moitié ($\approx 50\%$). C'est-à-dire que le phénol est oxydé deux fois moins vite à la fin de la série d'expériences, qu'au début.

5.3.1.1.3.5 Sélectivités

Rappel: $S_1 = [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}] + [\text{Catéchol}] / [\text{Phénol transformé}]$

Sur la Fig. 5.3.1.9 est reportée la sélectivité (S_1) de la réaction par rapport à la formation des produits aromatiques. Cette sélectivité semble à première vue augmenter avec l'âge de l'électrode. Il est vrai, certes, que chaque expérience subit la même charge passée, ainsi nous avons pu superposer les courbes pour les expériences mentionnées.

La sélectivité s'exprime par rapport au phénol transformé. Et il faut se rappeler que le taux de conversion du phénol diminue avec l'âge de l'électrode. Ainsi, l'expérience N° 20, par exemple, semble indiquer une excellente sélectivité, ce qui est d'ailleurs vrai, mais pour une relativement faible quantité de phénol transformé. En reprenant la Fig. 5.3.1.6, le taux de conversion du phénol à la fin de l'expérience (43.75 Ah l^{-1}) est d'environ 59 %. Pour l'expérience N° 5 et pour un même taux de conversion de phénol, il n'a fallu que 28 Ah l^{-1} . Nous pouvons maintenant comparer la sélectivité de la réaction pour ces valeurs de charge passée respectives:

| | | | |
|------------------|----------|-------------------------------------|-----------------------|
| Expérience N° 5 | X = 0.59 | Ch. passée = 28 Ahl ⁻¹ | S ₁ = 0.62 |
| Expérience N° 20 | X = 0.59 | Ch. passée = 43.8 Ahl ⁻¹ | S ₁ = 0.69 |

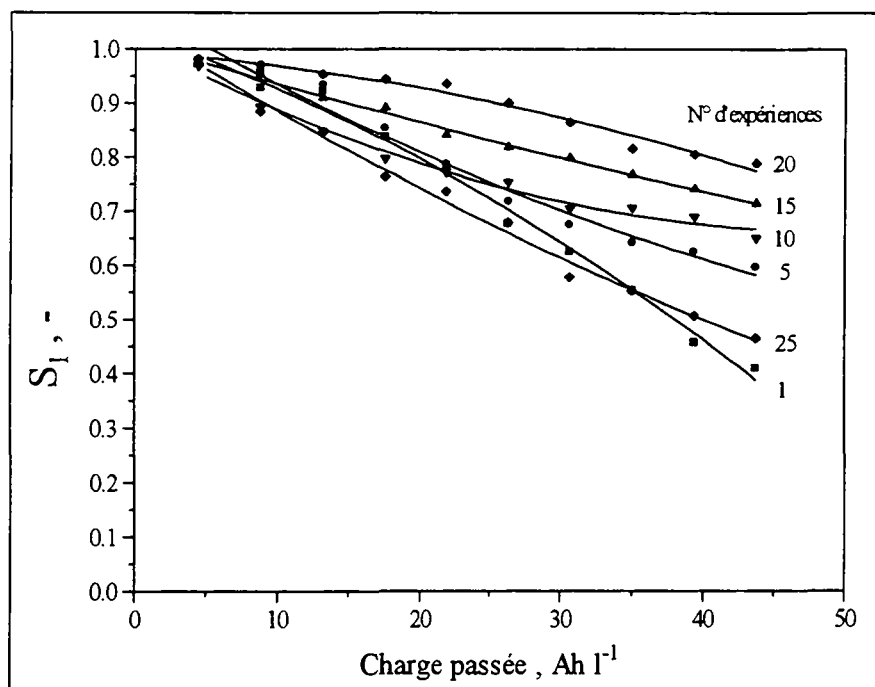


Fig.5.3.1.9 Sélectivité (S₁) de la réaction en fonction de la charge passée et du nombre d'expériences (25). Décapage à la 21^e expérience.

La sélectivité augmente donc bien avec l'âge de l'électrode, mais les écarts ne sont plus si importants qu'ils n'y paraissent sur la Fig. 5.3.1.9. En guise de résumé, nous avons reporté sur la Fig.5.3.1.13 les différentes sélectivités par rapport au taux de conversion du phénol. Quant à la première expérience (électrode neuve), ainsi qu'à l'expérience N° 25 (après décapage), elles présentent la plus mauvaise sélectivité et restent à part. Pour les autres, cette sélectivité reste élevée et se situe entre 0.55 et 0.75, pour une charge passée identique à chaque expérience.

Sur la Fig. 5.3.1.10, nous reportons S₂ en fonction de la charge passée pour les mêmes expériences que précédemment:

$$\text{Rappel: } S_2 = [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}] / [\text{Phénol transformé}]$$

Les mêmes constatations peuvent être formulées ici. Effectivement, car si la sélectivité S₂ représente le taux de transformation du phénol en produits aromatiques substitués en "position para", le calcul de S₂ se fait comme pour S₁, avec la concentration du catéchol en moins. Et comme ce produit n'apparaît que faiblement, S₂ suit quasiment le même comportement que S₁. Finalement, même si S₂ diminue lors d'une même expérience, elle reste cependant assez élevée et démontre ainsi la capacité de l'électrode à oxyder sélectivement le phénol.

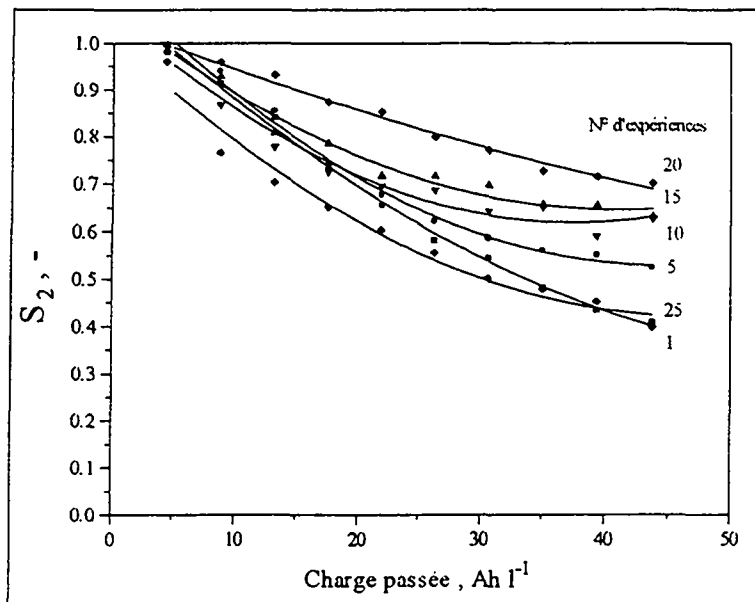


Fig.5.3.1.10 Sélectivité (S_2) de la réaction en fonction de la charge passée et du nombre d'expériences (25). Décapage à la 21^e expérience.

Sur la Fig. 5.3.1.11, nous avons également reporté S_3 . Cette sélectivité représente en fait davantage le rapport des concentrations des produits substitués en position ortho et para. Les faibles valeurs de S_3 indiquent une formation du catéchol moindre. Cependant, le catéchol est relativement instable en solution, et en poursuivant l'oxydation, il se transforme en ortho-benzoquinone, qui elle-même est très instable et se transforme en acide muconique. En conclusion donc, la para-benzoquinone est le produit formé majoritairement. D'une part elle est stable, et elle dérive de l'hydroquinone.

Rappel: $S_3 = [\text{Catéchol}] / [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}]$

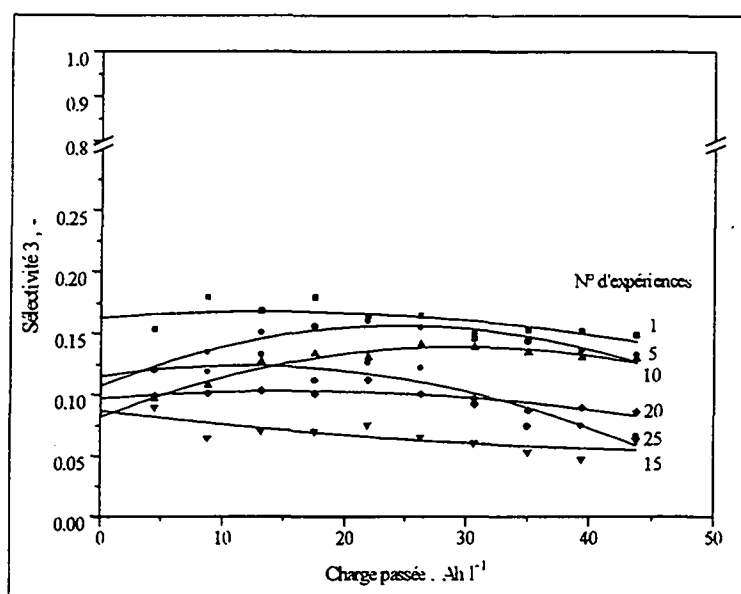


Fig.5.3.1.11 Sélectivité (S_3) de la réaction en fonction de la charge passée et du nombre d'expériences (25). Décapage à la 21^e expérience.

Pour résumer les trois sélectivités, nous les avons reportées sur la même figure (Fig. 5.3.1.12) et pour une seule expérience, l'expérience N° 5 :

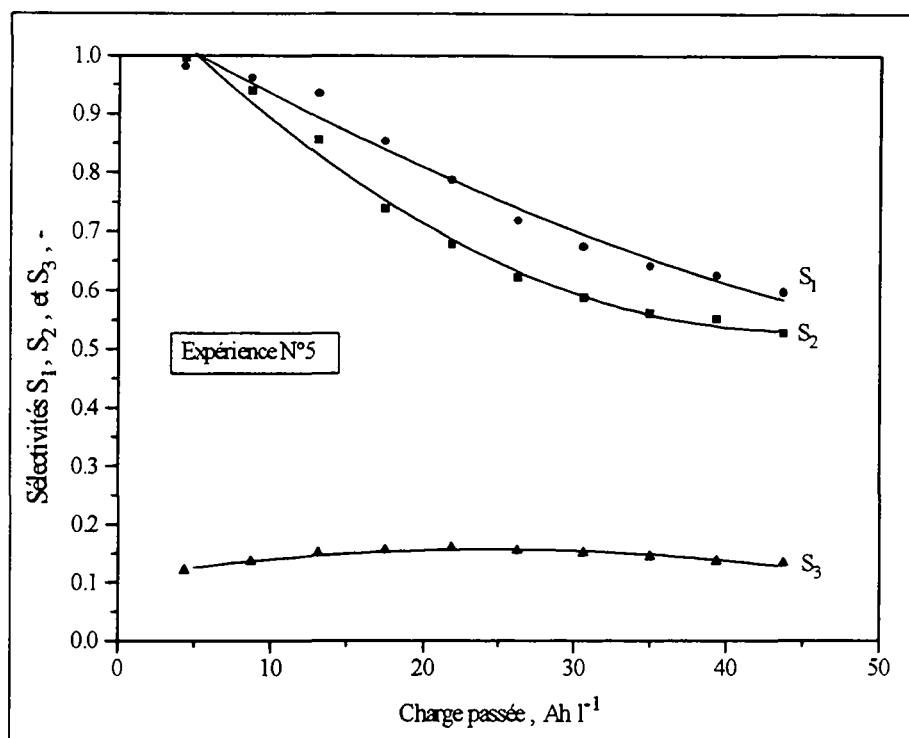


Fig.5.3.1.12 Sélectivités (S_1 , S_2 et S_3) de la réaction en fonction de la charge passée. Expérience N° 5.

Quant à la Fig. 5.3.1.13, elle confirme les remarques que nous avons formulées plus haut, à propos des sélectivités qui augmentent avec l'âge de l'électrode. Ainsi, pour un même taux de conversion du phénol, nous voyons apparaître cette tendance pour les sélectivités S_1 et S_2 . Par contre, pour S_3 , c'est l'inverse. C'est-à-dire qu'au cours de l'oxydation du phénol, le rapport des produits formés substitués en ortho (le catéchol) et de ceux substitués en para (benzoquinone et hydroquinone), diminue avec le nombre d'expériences sur la même électrode.

Ainsi, soit la somme des concentrations de la benzoquinone et de l'hydroquinone doit augmenter avec l'âge de l'électrode, soit la concentration du catéchol doit diminuer, pour que S_3 diminue. Or, pour une même quantité de phénol transformé, pour que S_1 et S_2 augmentent avec l'âge de l'électrode, c'est forcément la somme des concentrations de benzoquinone et d'hydroquinone qui doit augmenter (par rapport au phénol transformé).

En conclusion donc, l'électrode en vieillissant, assure un taux de conversion de phénol toujours plus faible, mais provoque une sélectivité de réaction, lors de l'oxydation du phénol, toujours meilleure, comme si l'électrode s'acclimatait de mieux en mieux au milieu électrolytique.

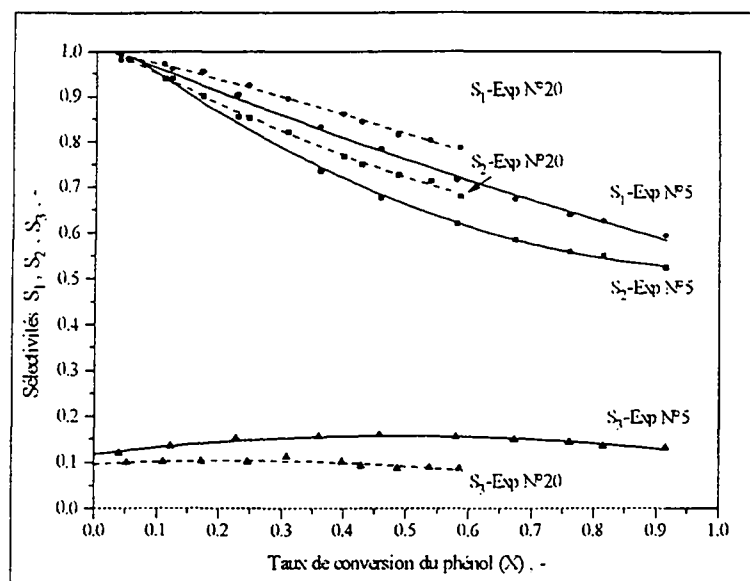


Fig. 5.3.1.13 Sélectivités (S_1 , S_2 et S_3) de la réaction en fonction du taux de conversion du phénol. Expériences N° 5 et N° 20.

5.3.1.1.3.6 Rendements de courant

Lors des expériences de désactivation de l'électrode, nous avons également pu calculer les rendements de courant pour chaque produit formé. La Fig. 5.3.1.14 montre pour les 6 expériences les rendements de courant moyens. C'est-à-dire qu'il s'agit ici des valeurs des rendements pris comme moyennes (les rendements restent relativement constants) sur la durée de chaque expérience. Bien que la sélectivité ait plutôt tendance à augmenter avec le vieillissement de l'électrode, le rendement de courant ne faiblit que très légèrement durant les 20 premières expériences. Par contre, le rendement de courant pour la benzoquinone diminue plus nettement après le décapage. Ceci étant certainement dû à l'altération définitive du dépôt, suite justement au décapage de la surface.

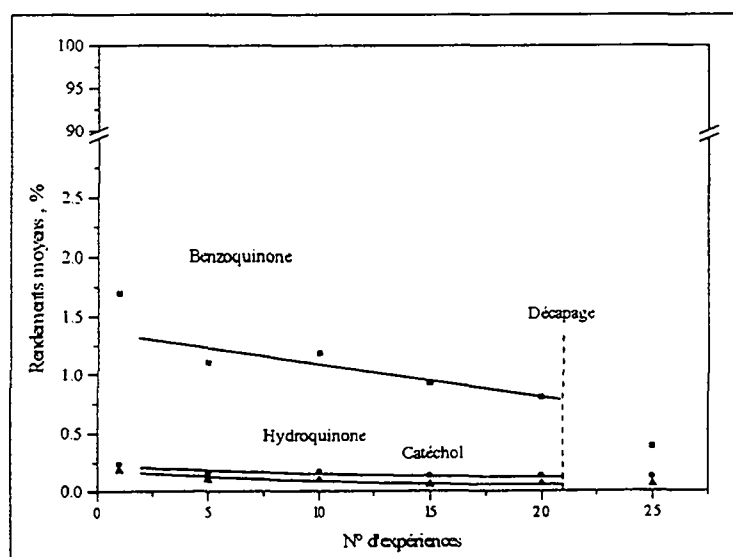


Fig.5.3.1.14 Rendements de courant moyens pour les produits d'oxydation, en fonction du nombre d'expériences.

5.3.1.1.3.7 Tension d'anode

Nous avons pu suivre également l'évolution de la tension d'anode (vs. Hg/Hg₂SO₄ dans K₂SO₄ saturé) au cours des 25 expériences, comme le montre la Fig. 5.3.1.15. Deux constatations apparaissent ici clairement: *i*) La tension reste constante dès la première expérience et jusqu'à la 21^e. *ii*) Dès le décapage effectué, la tension ne cesse d'augmenter. Le dépôt a donc été abîmé et la conductivité de l'électrode modifiée.

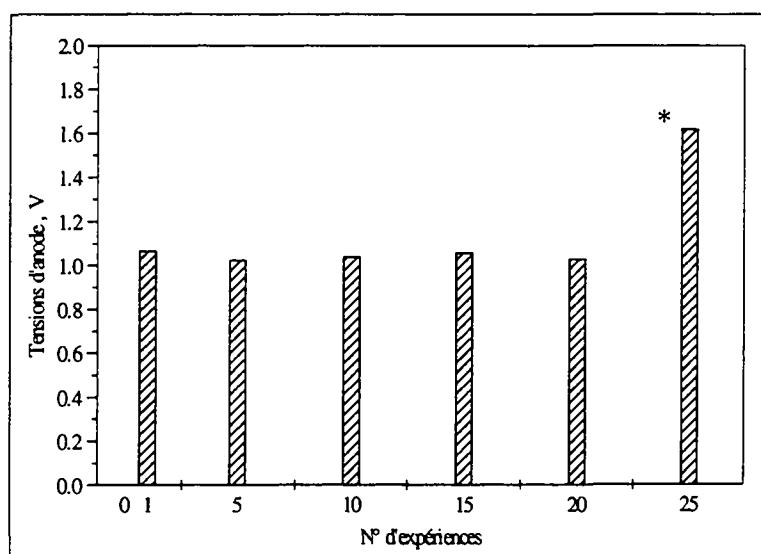


Fig.5.3.1.15 Tension d'anode (Hg/Hg₂SO₄·K₂SO₄ sat.) lors des expériences N°1, 5, 10, 15, 20 et 25. (*) Après décapage de l'électrode.

5.3.1.1.3.8 Résumé

Nous avons pu constater lors de cette étude que l'efficacité de l'électrode diminue avec le nombre d'expériences. Après 20 expériences, le phénol n'est plus oxydé qu'à environ 50 %, pour une charge passée de 43.75 Ahl⁻¹. Par deux modèles cinétiques, nous avons estimé le taux de vieillissement α de l'électrode. Le modèle cinétique de premier ordre, en considérant tous les points de chaque expérience, permet une bonne approximation (perte d'efficacité de 48 %). Par la vitesse de disparition initiale du phénol, où seuls les premiers points de chaque expérience ne sont pris en compte, cette perte d'efficacité est largement surévaluée. En effet, la première partie des courbes (partie linéaire) reflète mal le comportement de l'électrode sur toute l'expérience et a tendance à surestimer α .

Les sélectivités S_1 et S_2 sont très élevées au début de chaque expérience, puis tendent à diminuer avec la charge passée. S_3 , quant à elle, ne varie que très peu lors d'une même expérience, mais semble diminuer avec le nombre d'expériences. En exprimant par exemple S_1 et S_2 par rapport au taux de conversion du phénol, nous avons remarqué qu'elles augmentent avec l'âge de l'électrode.

Les rendements de courant pour les produits d'oxydation diminuent légèrement lorsque l'électrode vieillit, alors que la tension d'anode observée reste constante. Par contre, après avoir décapé la surface de l'électrode, alors la tension augmente brusquement. L'électrode est à ce moment-là inutilisable.

5.3.1.1.4 INFLUENCE DES CONDITIONS D'OXYDATION

Par cette série d'expériences, nous allons étudier le comportement de l'électrode lors de la variation des conditions d'électrolyse, telles que la température, la densité de courant et la concentration initiale du phénol en solution. Les conditions de départ sont celles qui ont été fixées pour toutes les expériences précédentes, à savoir:

| | |
|----------|---|
| i | 28 mA cm^{-2} |
| pH | 2 (Na_2SO_4 5 % + H_2SO_4 1 M) |
| T | $60 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| [Phénol] | 1 gl^{-1} (10.64 mM) |

Notons encore que dans ce qui va suivre, nous pourrions justifier le choix des conditions initiales appliquées aux § 5.3.1.1.1 à 5.3.1.1.3. Ce sont en fait les conditions qui assurent une oxydation optimale du phénol, c'est-à-dire celles permettant la meilleure reproductibilité des résultats pour toute investigation. D'autre part, vu le faible taux de vieillissement de l'électrode, il nous est permis d'utiliser la même électrode pour environ 5 expériences. Ainsi, les résultats gardent toute leur fiabilité. Au-delà de 5 expériences, par contre, nous pourrions obtenir des mesures pouvant fausser les interprétations.

5.3.1.1.4.1 Température

5.3.1.1.4.1.1 Disparition du phénol

La Fig. 5.3.1.16 montre la disparition du phénol lors d'électrolyses réalisées à des températures comprises entre 15 et 85 °C et sous la même charge passée:

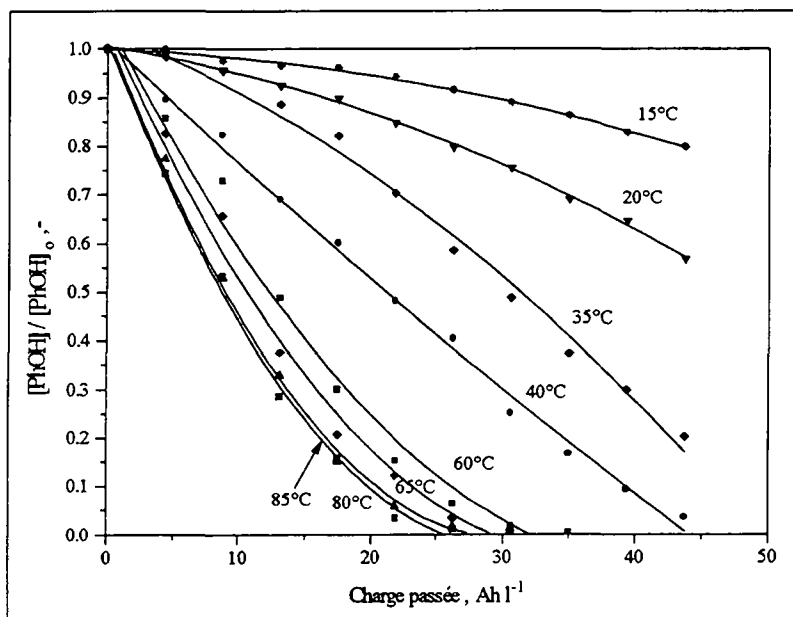


Fig.5.3.1.16 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée et de la température. $i = 28 \text{ mAcm}^{-2}$, pH 2 et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

La température influence très nettement la vitesse de disparition du phénol. En augmentant T , la réaction d'oxydation s'accélère. Nous pouvons distinguer 3 zones sur la Fig. 5.3.1.16:

i) faibles T (15 et 20 °C): le phénol ne s'oxyde que lentement. Le taux de conversion du phénol sur la durée de l'expérience est très faible et ne dépasse pas 20 % et 40 %, respectivement.

ii) T moyennes (comprises entre 35 et 60 °C): dans tous les cas, le phénol est presque entièrement oxydé durant le laps de temps de l'expérience. A 40 °C, il apparaît comme une zone de changement du comportement des différentes courbes. Pour des températures inférieures, il semble que la réaction s'accélère vers la fin de l'expérience, alors que pour T supérieure, c'est l'inverse.

iii) T plus grandes que 60 °C: Après environ seulement 25 Ahl⁻¹, le phénol a complètement disparu et pour toute température. L'efficacité de l'électrode s'en voit donc grandement améliorée. Cependant, l'écart entre les courbes n'est plus aussi important que pour les températures inférieures. L'influence de la température dans cette zone semble moins évidente, comme si au-delà d'une certaine température, il existait une vitesse de disparition du phénol maximale, quelle que soit T . Nous avons observé par exemple qu'à 85 °C, après 3 h d'électrolyse, la tension de cellule est passée de 1.1 à 3 V. A la fin de l'expérience, nous avons observé la formation d'un film sur l'électrode. Ce film se colle sur l'anode et empêche le passage du courant. Des températures trop élevées peuvent donc occasionner d'autres réactions indésirables et ainsi perturber le comportement de l'électrode.

Après ce qui vient d'être observé, nous avons donc choisi une température qui restera valable pour la plupart des expériences et notamment celles dont nous avons fait mention plus haut. Cette température assure une excellente oxydation du phénol et évite la formation du film à la surface de l'électrode.

Température de travail: 60 °C

5.3.1.1.4.1.2 Energie d'activation

Nous avons donc constaté que la vitesse de la réaction d'oxydation du phénol augmente avec la température. Ainsi, la constante de vitesse k (que nous avons déjà définie lors de l'établissement du modèle cinétique d'ordre 1 pour la désactivation de l'électrode), dépend de la température, selon la relation d'Arrhénius:

$$k_T = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (5.3.1.4)$$

| | | | |
|------|-------|-------------------------------|------------------------------------|
| avec | k_T | constante de vitesse à $T(K)$ | sec ⁻¹ |
| | A | facteur de fréquence | sec ⁻¹ |
| | E_a | énergie d'activation | Jmol ⁻¹ |
| | R | 8.31 | Jmol ⁻¹ K ⁻¹ |
| | T | température | K |

Il est possible en linéarisant cette relation (éq.(5.3.1.5)) de déterminer l'énergie d'activation de la réaction, en reportant graphiquement $\ln k = f(1/T)$ et par la pente de cette droite, nous déduisons E_a :

$$\ln k_T = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.3.1.5)$$

A partir de la Fig. 5.3.1.16, nous allons déterminer les constantes de vitesse de disparition du phénol par rapport aux 8 températures (15, 20, 35, 40, 60, 65, 80 et 85 °C) et pour une densité de courant de 28 mAcm⁻². Pour cela, nous avons reporté sur la Fig. 5.3.1.17, le log des concentrations relatives du phénol en fonction du temps d'électrolyse (t). La pente de la droite de régression qui passe par ces points nous donne directement k_T , comme le rappelle la relation suivante:

$$\ln \frac{[\text{PhOH}]}{[\text{PhOH}]_0} = -k_T \cdot t \quad (5.3.1.6)$$

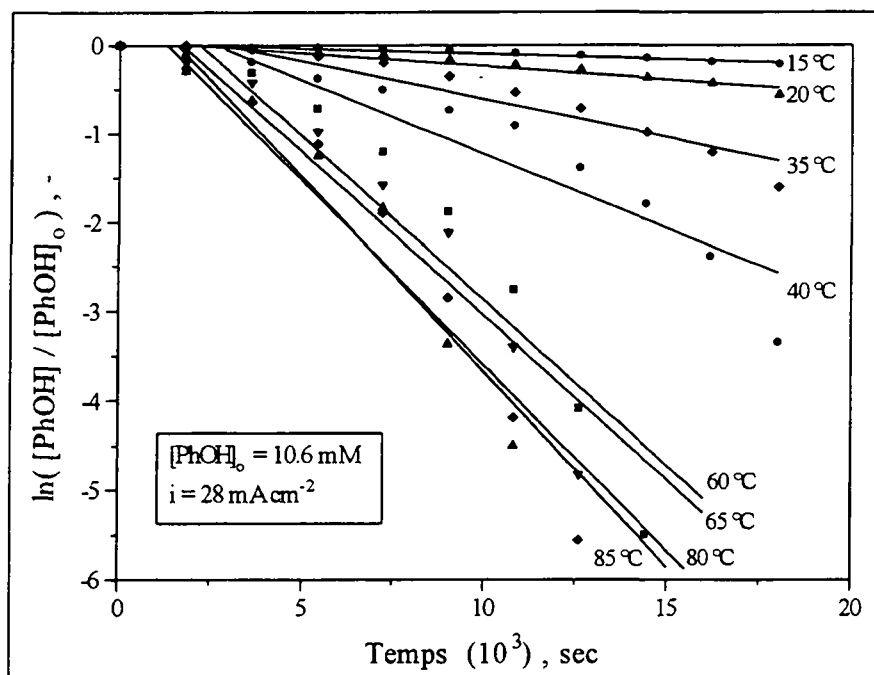


Fig.5.3.1.17 Régression linéaire sur la disparition du phénol en fonction du temps (sec). $[\text{PhOH}]_0 = 10.6 \text{ mM}$, $i = 28 \text{ mAcm}^{-2}$.

Avec les constantes de vitesse:

| | | |
|-----------|-------------------------------|-------------------|
| T = 15 °C | $k_{15} = 1.24 \cdot 10^{-5}$ | sec ⁻¹ |
| T = 20 °C | $k_{20} = 3.04 \cdot 10^{-5}$ | sec ⁻¹ |
| T = 35 °C | $k_{35} = 8.66 \cdot 10^{-5}$ | sec ⁻¹ |
| T = 40 °C | $k_{40} = 1.67 \cdot 10^{-4}$ | sec ⁻¹ |
| T = 60 °C | $k_{60} = 3.67 \cdot 10^{-4}$ | sec ⁻¹ |
| T = 65 °C | $k_{65} = 3.69 \cdot 10^{-4}$ | sec ⁻¹ |
| T = 80 °C | $k_{80} = 4.14 \cdot 10^{-4}$ | sec ⁻¹ |
| T = 85 °C | $k_{85} = 4.36 \cdot 10^{-4}$ | sec ⁻¹ |

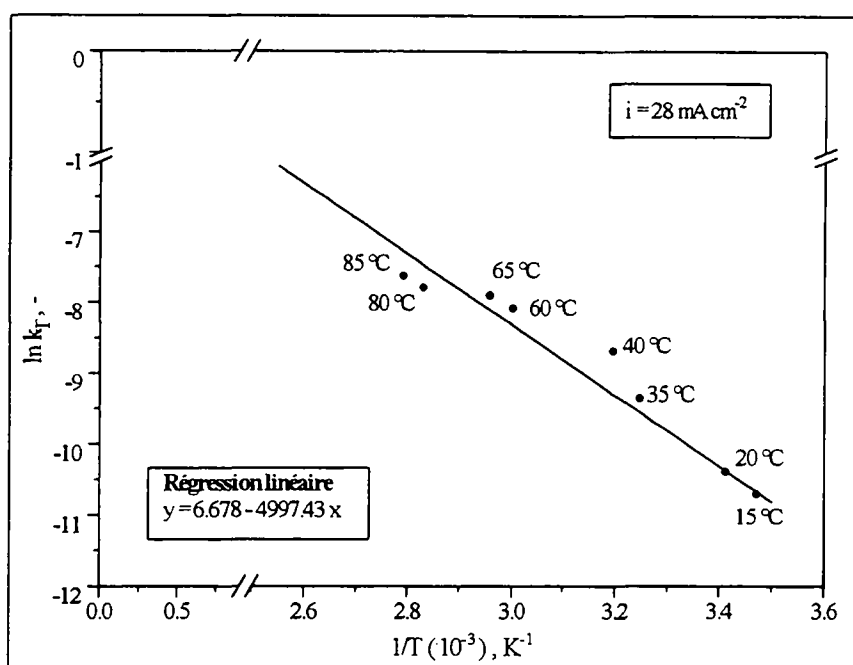


Fig.5.3.1.18 Régression linéaire sur les constantes de vitesse de disparition du phénol k_T en fonction de $1/T$ (K^{-1}). $[PhOH]_0 = 10.6$ mM, $i = 28$ mAcm⁻².

Sur la Fig. 5.3.1.18, nous reportons le log des constantes de vitesse k_T par rapport à l'inverse de la température, en K^{-1} . La régression sur les points de la droite fait apparaître le rapport $(-E_a/R)$, d'où nous tirons l'énergie d'activation:

Finalement:
$$E_a = 4997.43 \cdot 8.31 \cdot 10^3 = 41.5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$A = e^{6.678} = 794.7 \text{ sec}^{-1}$$

5.3.1.1.4.2 Densité de courant

Nous allons étudier ici l'influence de la densité de courant sur l'oxydation du phénol pour des valeurs de i comprises entre 2.5 et 50 mAcm⁻². Au-dessous de 2.5 mAcm⁻², la durée de l'expérience serait trop longue afin d'avoir une charge passée totale du même ordre de grandeur que les autres, c'est-à-dire environ 40 Ahl⁻¹. Au-dessus, la densité est telle, que le dépôt est détruit (décollement, fissures,...) provoquant ainsi une inefficacité complète de l'électrode.

Sur la Fig. 5.3.1.19, nous pouvons discerner deux zones où la disparition du phénol suit un comportement différent:

i) faibles et moyennes densités, $i \leq 30$ mAcm⁻²: Pour des densités de courant comprises entre 2.5 et 30 mAcm⁻², le phénol disparaît rapidement et est entièrement consommé après 35 Ahl⁻¹. Par contre, dans cette zone, il n'y a pas de relation cohérente entre l'efficacité de l'électrode et la densité de courant. Il s'agit plutôt ici d'un "tir groupé", où la densité de courant n'influe peu sur le comportement de l'électrode.

ii) *hautes densités $i > 40 \text{ mAcm}^{-2}$* : Un peu plus de la moitié seulement du phénol est oxydé pendant la durée de l'expérience. Plus la densité de courant augmente, moins l'électrode se révèle efficace. Selon ces critères, nous pouvons alors fixer une densité de courant de travail que nous gardons comme référence pour toutes les expériences.

i de travail: 28 mAcm^{-2} ($I = 1.4 \text{ A}$)

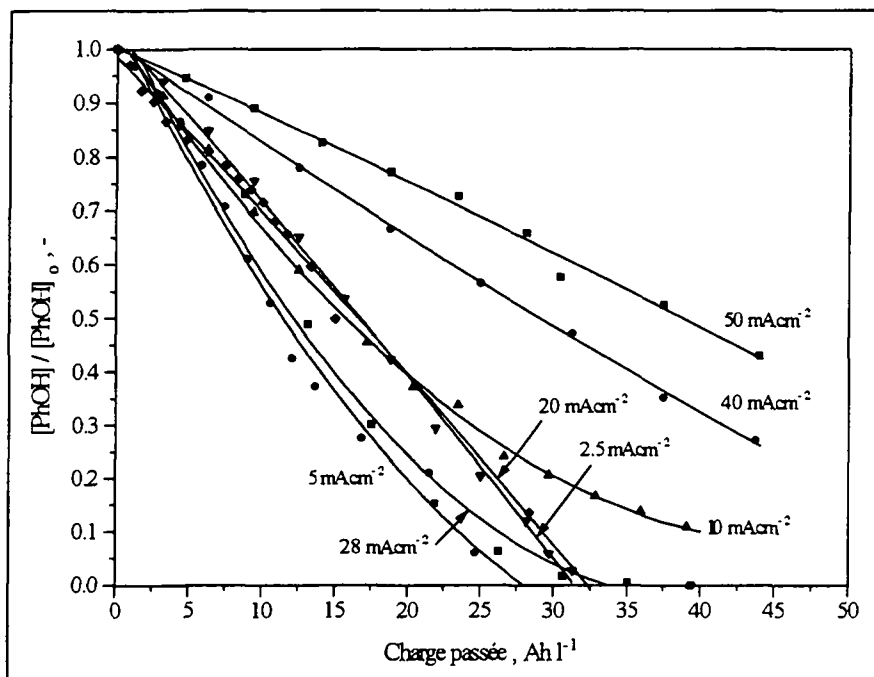


Fig.5.3.1.19 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée et de la densité de courant. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

5.3.1.1.4.3 Concentration initiale du phénol

En reportant sur la Fig. 5.3.1.20 la disparition du phénol en fonction de la charge passée et pour différentes concentrations initiales, nous constatons que pour des solutions très diluées et très concentrées, respectivement 0.5 gl^{-1} (5.3 mM) et 10 gl^{-1} (0.1 M), la vitesse d'oxydation du phénol est faible. Pour les hautes concentrations, comme pour les hautes températures, nous avons observé la formation d'un film brunâtre à la surface de l'électrode et la tension d'anode augmente très nettement (d'environ 1.12 à 3.1 V en fin d'expérience). Ce film provoque donc une couche isolante à la surface, diminuant ainsi l'efficacité de l'électrode.

A de faibles concentrations, il semble que la réaction soit limitée par la diffusion du phénol du sein de la solution vers la surface de l'électrode. L'oxydation est plus rapide que le transfert de matière et ne peut se dérouler normalement: il y a un appauvrissement de la concentration de phénol à la surface, ce qui explique le faible rendement de l'électrode.

Pour des valeurs de concentrations intermédiaires, par contre, la vitesse de disparition du phénol est rapide, mais diminue cependant avec la concentration qui augmente. Au-delà de 1-2 g l^{-1} , le phénomène de film décrit plus haut apparaît. Il convient donc de choisir comme concentration de travail, une valeur qui évite la modification de la surface de l'électrode et qui permet une oxydation efficace du phénol.

Concentration de travail: $[\text{Phénol}]_0 = 1 \text{ g l}^{-1} (10.6 \text{ mM})$

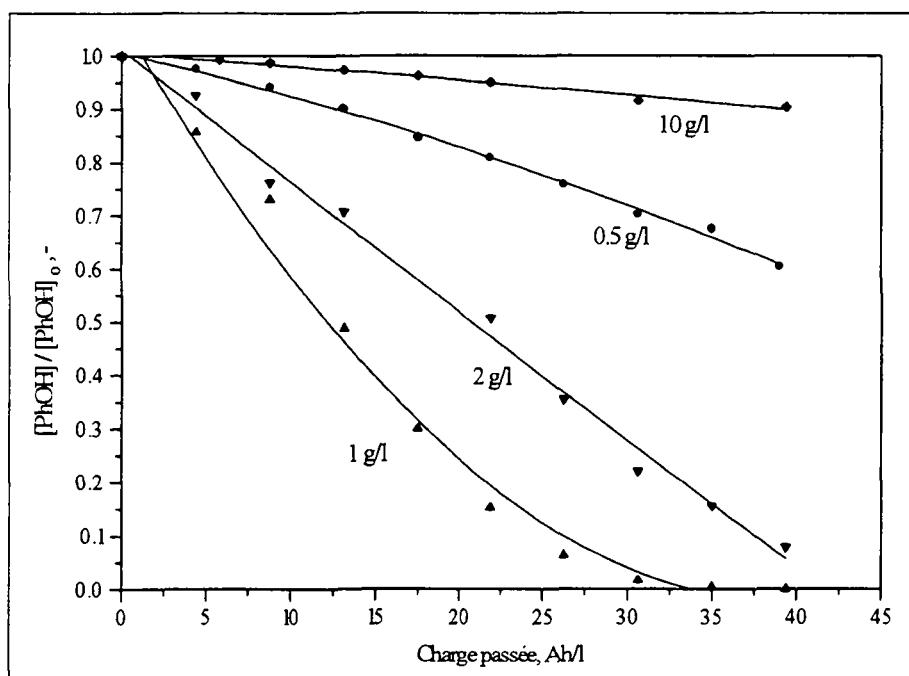


Fig. 5.3.1.20 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée et de la concentration initiale du phénol (5.3, 10.6, 21.2 et 101 mM). $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 28 \text{ mAcm}^{-2}$ et $\text{pH } 2$.

5.3.1.1.4.4 Tension d'anode

Durant toutes ces expériences, nous avons également suivi la tension d'anode. Ceci afin de déceler rapidement une éventuelle modification du comportement de l'électrode. Une augmentation de la tension indiquerait une diminution de la conductivité de l'anode, due par exemple à un changement d'état de surface. Lors de ces expériences, la tension est restée constante et n'a oscillé que très peu entre 1.00 et 1.10 V (vs. $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ sat.}$).

Cependant, deux cas se détachent de l'ensemble des expériences. En effet, aussi bien pour des températures élevées ($T > 60 \text{ }^\circ\text{C}$), que pour de hautes concentrations de phénol ($[\text{PhOH}]_0 > 2 \text{ g l}^{-1}$), la tension d'anode augmente très nettement comme l'indique le Tableau 5.3.1.1. Or en principe, lorsque ces deux paramètres augmentent, la tension d'anode devrait diminuer, car ils diminuent la résistance à l'échange électronique à la surface de l'électrode. Cette augmentation de la tension reflète donc une augmentation de la résistivité de la surface de l'électrode. C'est la confirmation qu'un film isolant, vraisemblablement de polymères, se dépose à la surface de l'électrode, diminuant ainsi l'efficacité de l'anode.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de la tension mesurée entre l'anode et une électrode de référence (Hg/Hg₂SO₄·K₂SO₄ sat.) pour les expériences où nous avons varié les paramètres:

| | Densité mA/cm ² | Température °C | [Phénol] g/l | Tension V (± 0.05V) |
|--|-------------------------------|-------------------|-----------------|------------------------|
| T différentes même i | 2.5 | 50 | 1 | 0.860 |
| | 5 | 50 | 1 | 0.890 |
| | 5 | 60 | 1 | 0.940 |
| T différentes même i | 10 | 50 | 1 | 0.976 |
| | 10 | 60 | 1 | 1.040 |
| T différentes même i | 28 | 15 | 1 | 1.200 |
| | 28 | 35 | 1 | 1.090 |
| | 28 | 50 | 1 | 1.040 |
| | 28 | 65 | 1 | 1.030 |
| | 28 | 85 | 1 | 1.10 → >3.0 |
| [PhOH] différentes même i même T | 28 | 60 | 0.5 | 0.990 |
| | 28 | 60 | 1 | 1.070 |
| | 28 | 60 | 2 | 1.200 |
| | 28 | 60 | 10 | 1.12 → >3.1 |

Tableau 5.3.1.1. Tension d'anode (vs. Hg/Hg₂SO₄·K₂SO₄ sat.) lors de la variation des paramètres.

5.3.1.1.4.5 Résumé

Nous avons pu observer dans cette partie, l'influence des conditions d'oxydation sur la vitesse de disparition du phénol. Des conditions optimales ont ainsi pu être définies, celles permettant d'une part une excellente élimination du phénol et d'autre part, celles assurant une bonne reproductibilité des résultats:

$$i = 28 \text{ mAcm}^{-2}$$

$$T = 60 \text{ °C}$$

$$[\text{PhOH}]_0 = 10.64 \text{ mM}$$

Nous avons vu par exemple que la disparition du phénol s'accélère avec la température qui augmente et de là, nous avons calculé l'énergie d'activation de la réaction, $E_a = 41.5 \text{ kJmol}^{-1}$. Pour la densité de courant, c'est l'inverse. Quand i augmente, alors la réaction d'oxydation du phénol ralentit, de même que pour des concentrations initiales de phénol élevées.

Ainsi, il semble que sous ces conditions ($T > 60 \text{ °C}$, $i > 40 \text{ mAcm}^{-2}$ et $[\text{PhOH}]_0 > 2 \text{ gl}^{-1}$) à pH acide, l'électrode se passive par la formation d'une couche isolante, qui pourrait apparaître suite à la formation de polymères du phénol. D'ailleurs, l'analyse de la tension d'anode va dans ce sens. Un saut de tension a en effet été observé par rapport aux conditions optimales, traduisant soit la formation du film de polymères, soit l'altération rapide de la surface de l'électrode.

5.3.1.2 MESURE DU DEGAGEMENT D'OXYGENE

5.3.1.2.0 INTRODUCTION

Dans cette partie, nous allons suivre le dégagement d'oxygène à l'anode lors de l'électrolyse de la solution phénolée. Rappelons que les expériences se dérouleront en milieu **basique**, car la réactivité du phénol (phénate, PhO⁻) est meilleure dans ces conditions, assurant une plus faible marge d'erreur sur les mesures de débit. De plus, nous ne procéderons pas dans cette partie à l'analyse des produits par HPLC, où il était impératif de travailler en milieu acide afin de les détecter. Simplement, nous mesurerons le débit du dégagement d'oxygène juste avant et juste après l'adjonction de phénol dans le milieu. Nous pourrions ainsi estimer le rendement de courant initial ν_0 pour oxyder le phénol sur l'anode Ti/IrO₂, par les méthodes proposées par Comninellis [48].

La mesure du débit d'oxygène est assez simple en elle-même et s'effectue à l'aide de l'appareil décrit dans la partie expérimentale, § 4.3 ("Mass Flow Meter", abrégé MFM). Deux problèmes cependant surgissent fréquemment: **l'étanchéité** et la **sensibilité** de l'appareillage. En effet, pour de faibles débits d'oxygène, la lecture des mesures se révèle imprécise et perdent ainsi en fiabilité. Il s'agira donc dans un premier temps de procéder à une calibration de l'appareillage par rapport à un débitmètre à bulles et de les comparer à la Loi de Faraday. Cette dernière permet de prévoir la quantité théorique d'oxygène formé lors de l'oxydation de l'eau.

D'autre part, nous varierons les conditions d'électrolyse et suivrons ainsi le comportement du système. Ceci va nous permettre de définir les conditions assurant la meilleure reproductibilité des mesures.

5.3.1.2.1 CALIBRATION DU "MASS FLOW METER"

Nous avons placé ici le débitmètre à bulles et le MFM en série. Sous deux pH différents (5 et 12), nous augmentons la densité de courant et suivons le débit d'oxygène sur un enregistreur, en cm³min⁻¹. La droite médiane de la Fig. 5.3.1.21 représente le débit d'oxygène théorique selon Faraday, à 25 °C. Notons ici que la solution électrolytique ne contient pas encore de phénol.

Bien que manuelle, la méthode du débitmètre à bulles reste la plus sûre. A pH acide et basique, elle suit de très près la prévision de Faraday. Cependant, son intérêt est limité par sa ponctualité et ne permet pas des mesures en continu. Quant au MFM, il suit presque idéalement Faraday à pH basique et ne s'en écarte que très légèrement à pH acide.

Nous allons finalement calibrer le MFM sur le débitmètre à bulles, c'est-à-dire sur des valeurs pratiques et non pas théoriques. En milieu basique par exemple, les mesures du MFM sont inférieures d'environ 9 % (rapport des pentes des régressions linéaires), il conviendra donc pour la suite de multiplier les valeurs données par le MFM par un facteur de correction ($f = 1.125$) tenant compte de cet écart.

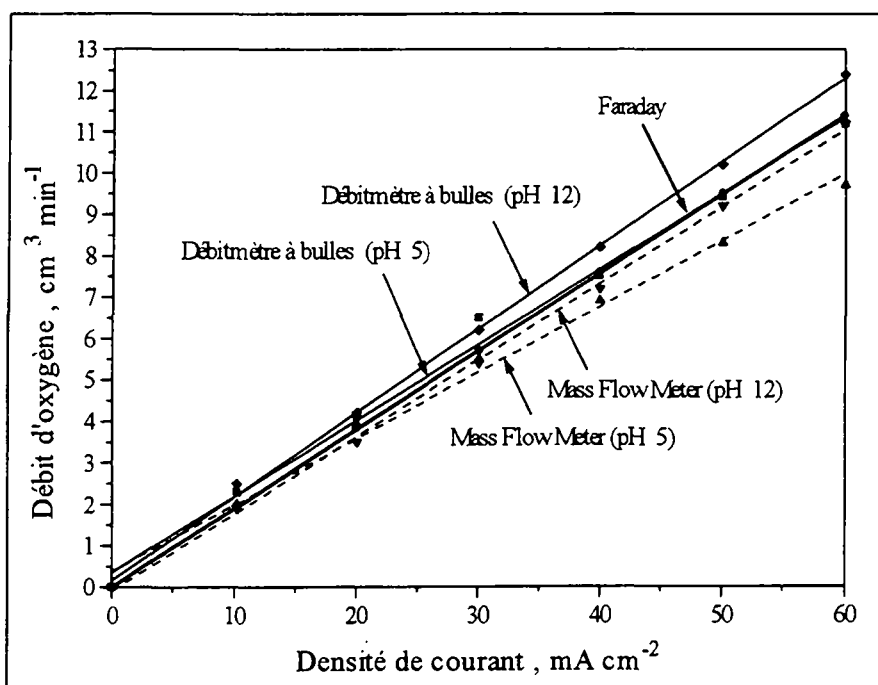


Fig.5.3.1.21 Dégagement d'oxygène en fonction de la densité de courant à pH acide et basique. Comparaison des débits mesurés par le débitmètre à savon et par le débitmètre à oxygène (Mass Flow Meter). $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.3.1.2.2 RENDEMENT DE COURANT INITIAL (ν_o)

Sur les bases du dégagement d'oxygène, nous allons pouvoir calculer le rendement de courant lors de l'oxydation du phénol. En modifiant les conditions d'électrolyse (pH, température, densité de courant et concentration de phénol), nous verrons leur influence sur ν_o .

Notons que mis à part le pH, les conditions d'électrolyse de référence sont très proches de celles fixées lors de l'étude de la variation des paramètres du §5.3.1.1.4, c'est-à-dire:

| | |
|----------|---|
| i | 60 mA cm^{-2} ($I = 3\text{ A}$) |
| pH | 12 ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ 5 \%} + \text{NaOH 1 M}$) |
| T | $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| [Phénol] | 1 à 14 g l^{-1} (10.64 à 150 mM) |

Rappel: calcul de ν_o par la méthode du dégagement d'oxygène [48]:

$$\nu_o = \frac{\dot{V}_o - (\dot{V}_t)_{\text{org}}}{\dot{V}_o} \quad [-] \quad (5.3.1.7)$$

où \dot{V}_o et $(\dot{V}_t)_{\text{org}}$ sont les débits d'oxygène en absence de produits organiques et en présence de produits organiques au temps $t = 5$ minutes, respectivement, en $\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$.

5.3.1.2.2.1 En fonction du pH

Pour différents pH, nous mesurons dans un premier temps le débit d'oxygène en absence de phénol dans la solution (\dot{V}_0). Puis nous ajoutons 3 gl^{-1} (32 mM) de phénol et laissons se stabiliser le système. Le pH est ajusté en permanence, soit par ajout de NaOH 1 M, soit de H_2SO_4 1 M. Après environ 5 minutes, nous lisons (\dot{V}_t)_{org}.

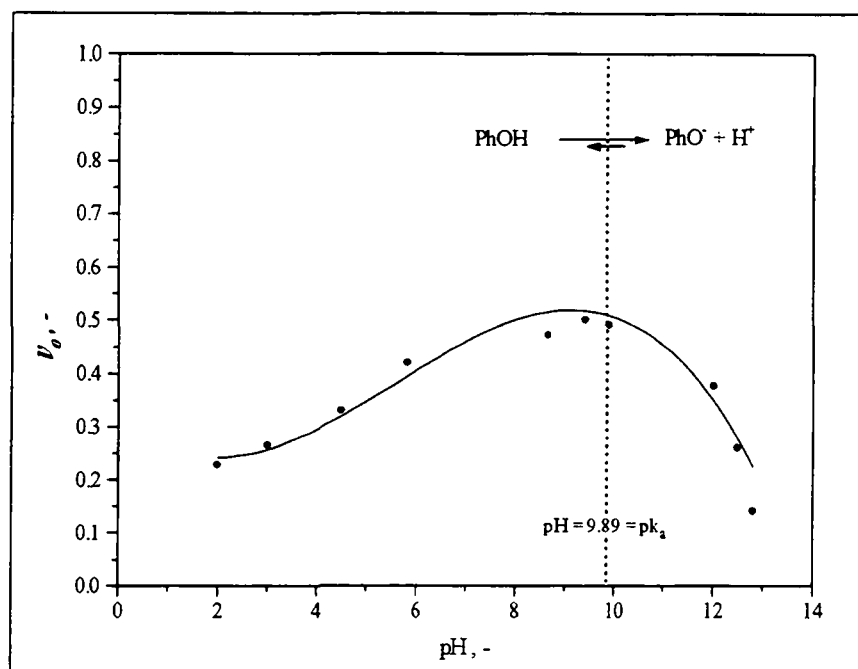


Fig.5.3.1.22 Rendement de courant initial V_0 mesuré par la méthode du dégagement d'oxygène, en fonction du pH. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 60 \text{ mAcm}^{-2}$ et $[\text{PhOH}] = 3 \text{ gl}^{-1}$ (31.9 mM).

Nous avons reporté sur cette figure une ligne passant par un pH valant 9.89. C'est en fait la valeur du pK_a de la réaction acide-base du phénol. Au-delà de cette valeur, l'équilibre chimique est déplacé et le phénol perd le proton de son groupe hydroxyde. C'est alors le phénolate qui est en solution. Il convient donc de distinguer 4 domaines de pH:

i) pH acide, $\text{pH} < 3$: la différence de débit d'oxygène en absence et en présence de phénol est faible, rendant ainsi une lecture sur l'enregistreur difficile. Pour chaque valeur, il s'agit en effet de faire une approximation sur un signal fluctuant donné par le MFM. La reproductibilité des résultats dans cette zone dépend donc trop fortement des erreurs de lecture. Néanmoins, le rendement de courant ici est très faible et la réaction du dégagement d'oxygène reste celle majoritaire.

ii) pH proche de 10: pour des pH proches de celui d'équilibre entre le phénol et le phénolate, V_0 est maximum et atteint près de 50 %. Ici, la différence de débits est franche et hors de la marge d'erreur de lecture. Par contre, il est très difficile de stabiliser le pH dans ces alentours lors de l'oxydation du phénol. La solution s'acidifie constamment par libération de protons, lorsque le phénol s'oxyde en produits.

iii) $11 \leq \text{pH} \leq 12$: pour les raisons évoquées ci-dessus, c'est le domaine de pH que nous allons fixer ultérieurement. Le rendement de courant y est assez élevé et le pH est facilement contrôlé par ajout de soude.

iv) $\text{pH} > 12$: dans cette zone de pH, la différence de débit d'oxygène avec ou sans phénol ne se distingue que très difficilement. Le rendement de courant au-delà de ces pH très basiques est donc très faible.

5.3.1.2.2 En fonction de la température et de la concentration de phénol

Nous observons l'évolution de V_o en fonction de la température, mais également en augmentant la concentration de phénol par incréments de 1 g l^{-1} . Après chaque ajout, le système est stabilisé 5 minutes avant la lecture. Ce bref laps de temps ne porte pas à conséquence sur la concentration du phénol qui aurait déjà pu disparaître lors de l'oxydation. Notons d'ailleurs que cette remarque reste valable pour toutes les expériences de mesure du dégagement d'oxygène.

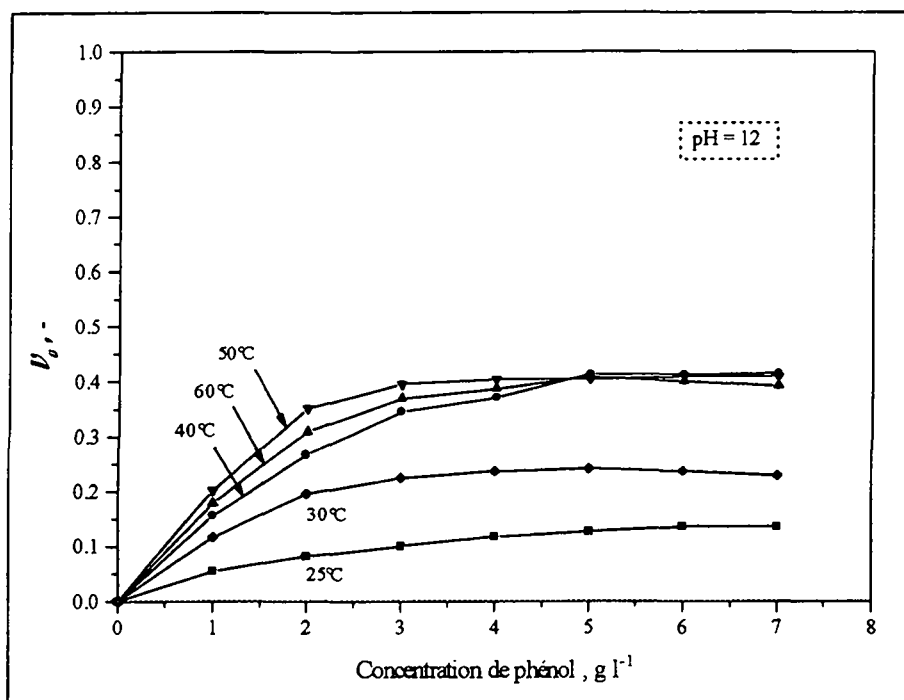


Fig.5.3.1.23 Rendement de courant initial V_o en fonction de la température et de la concentration de phénol. pH 12, $i = 60 \text{ mAcm}^{-2}$.

Température: D'après la Fig. 5.3.1.23, le rendement de courant augmente avec la température, jusqu'à $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Au-delà de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, le rendement de courant ne varie que très peu par rapport à la température.

Concentration de phénol: Pour une température donnée, V_o augmente jusqu'à $2\text{-}3 \text{ g l}^{-1}$ de phénol. Pour des concentrations supérieures, il semble que le rendement de courant se stabilise et dessine une sorte de palier. La vitesse d'oxydation du phénol atteint donc son maximum dès 3 g l^{-1} .

Sur ces considérations, et pour la suite, nous allons fixer la température à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, car même si elle n'assure pas exactement la meilleure efficacité, elle est la même que lors des investigations qui ont été effectuées au §5.3.1.1 (Essais préparatifs). Quant à la concentration de phénol, elle sera de 3 g l^{-1} (31.9 mM), notamment lors du suivi analytique de l'oxydation du phénol.

5.3.1.2.3 En fonction de la densité de courant et de la concentration de phénol

Sur la Fig. 5.3.1.24, et par souci de précision, nous n'avons commencé à varier la densité de courant qu'à partir de 40 mA cm^{-2} ($I = 2\text{ A}$). Au-dessous de ces valeurs il est très difficile d'assurer une lecture fiable des fluctuations de l'enregistreur qui mesure le dégagement d'oxygène.

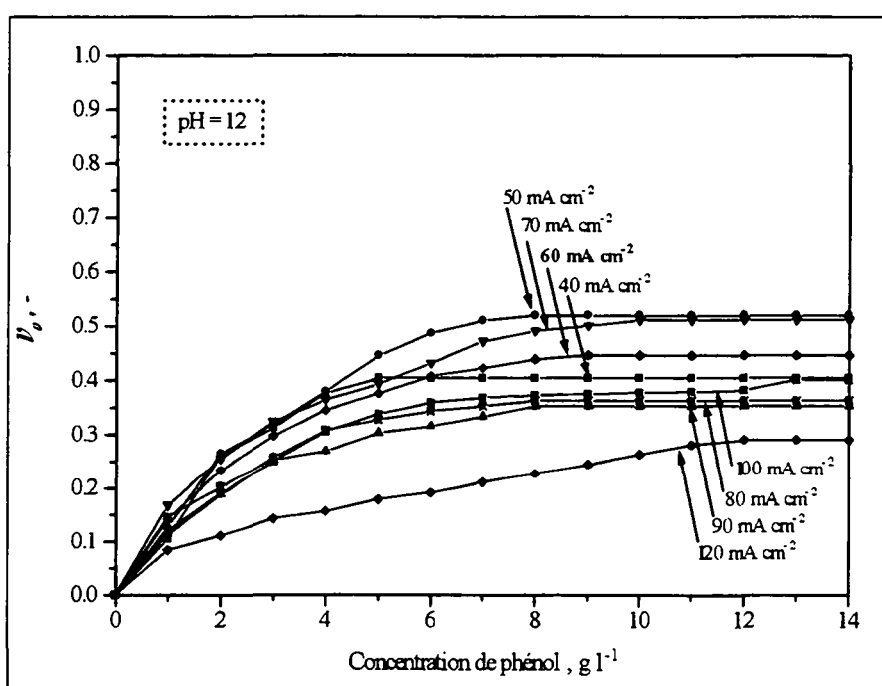


Fig.5.3.1.24 Rendements de courant initial V_0 en fonction de la densité de courant et de la concentration de phénol, à pH 12 et $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La même allure des courbes que précédemment apparaît ici, avec l'augmentation de la concentration de phénol. Pour $i = 60\text{ mA cm}^{-2}$ ($I = 3\text{ A}$), nous retrouvons également le même rendement de courant maximum d'environ 40 %.

Entre 40 et 70 mA cm^{-2} , les rendements de courant sont compris entre 40 et 50 %. Nous n'observons pas de séquence croissante nette dans cette zone et apparemment, la densité qui assure le meilleur rendement se situe aux alentours de 50 mA cm^{-2} . Il semble ensuite que V_0 diminue légèrement avec le courant augmentant, mais les rendements restent tout de même assez élevés. Pour 120 mA cm^{-2} par contre, l'électrode approche difficilement un rendement de 25 % seulement.

5.3.1.2.4 Tension d'anode

Lors de ces expériences et notamment pour de hautes densités de courant, nous avons de nouveau observé la déposition d'un film à la surface de l'électrode. Ce film a la fâcheuse tendance d'isoler l'électrode et de diminuer ainsi son efficacité. Sur la Fig. 5.3.1.25, nous avons suivi l'évolution de la tension d'anode. Elle augmente avec la densité de courant et la concentration de phénol. Cependant, nous observons clairement 2 zones. Pour des densités comprises entre 40 et 70 mAcm⁻², la tension est stable et ne diffère que très peu. A partir de 80 mAcm⁻² par contre, la tension augmente par "saut", d'une densité à l'autre. De plus, le saut entre ces 2 zones est important, comme si la conductivité de l'électrode diminuait sous l'effet de la formation du film isolant.

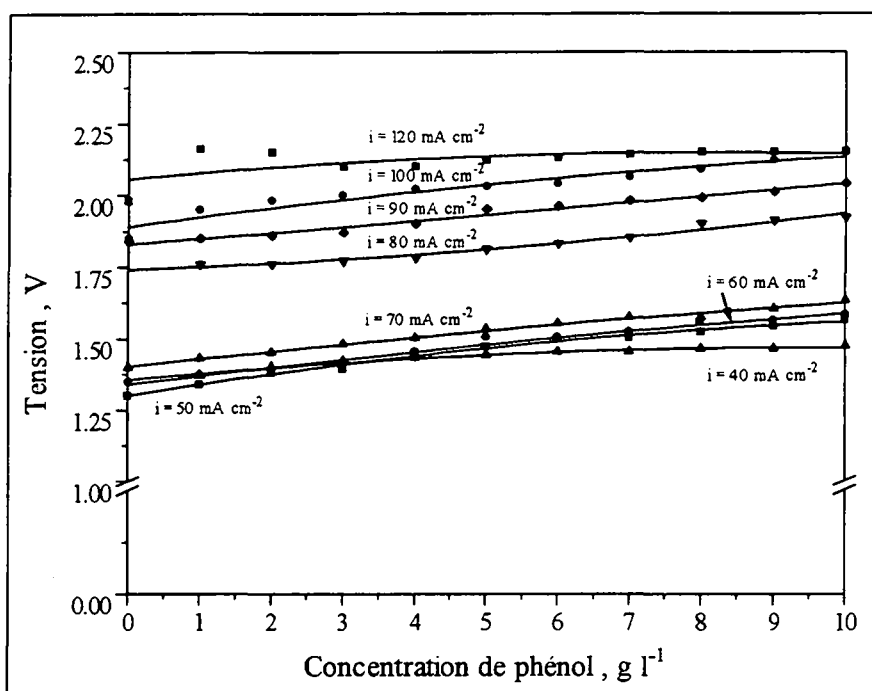


Fig.5.3.1.25 Tension d'anode (vs. Hg/Hg₂SO₄·K₂SO₄ sat.) lors de la mesure du dégagement d'oxygène, en fonction de la densité de courant et de la concentration de phénol. T = 60 °C, pH 12.

5.3.1.2.5 Mesures pour déterminer l'ICE

Nous suivons parallèlement le dégagement d'oxygène et l'évolution de la concentration de phénol (par analyse HPLC) ainsi que la DCO. Les conditions d'électrolyse ont été fixées et discutées plus haut:

| | |
|----------|---|
| i | 60 mA cm ⁻² (I = 3 A) |
| pH | 12 (Na ₂ SO ₄ 5 % + NaOH 1 M) |
| T | 60 °C |
| [Phénol] | 3 g l ⁻¹ (31.9 mM) |

De la Fig. 5.3.1.26, nous observons que le phénol se transforme à environ 80 % après une charge passée de 40 Ah l⁻¹. L'efficacité de l'électrode est donc comparable pour les milieux

acide et basique, puisque nous obtenons ici les mêmes résultats. Au début, la vitesse de disparition du phénol est constante et semble ralentir vers la fin de l'expérience. Elle est la plus élevée pendant les 10 premiers Ah^{-1} passés et la plus faible entre 20 et 40 Ah^{-1} .

Si nous regardons maintenant la courbe du débit d'oxygène, nous décelons un comportement analogue inverse. Le dégagement d'oxygène diminue au début, puis augmente, pour finalement s'approcher de la valeur initiale (avant l'adjonction du phénol) qui est de $11.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. L'oxydation du phénol et le dégagement d'oxygène sont en fait deux réactions électrochimiques qui se déroulent simultanément. Dès l'adjonction du phénol, une partie du courant sera utilisée pour l'oxydation du phénol, au détriment du dégagement d'oxygène. Par contre, durant l'élimination du phénol, cette fraction de courant diminue, favorisant ainsi la production d'oxygène.

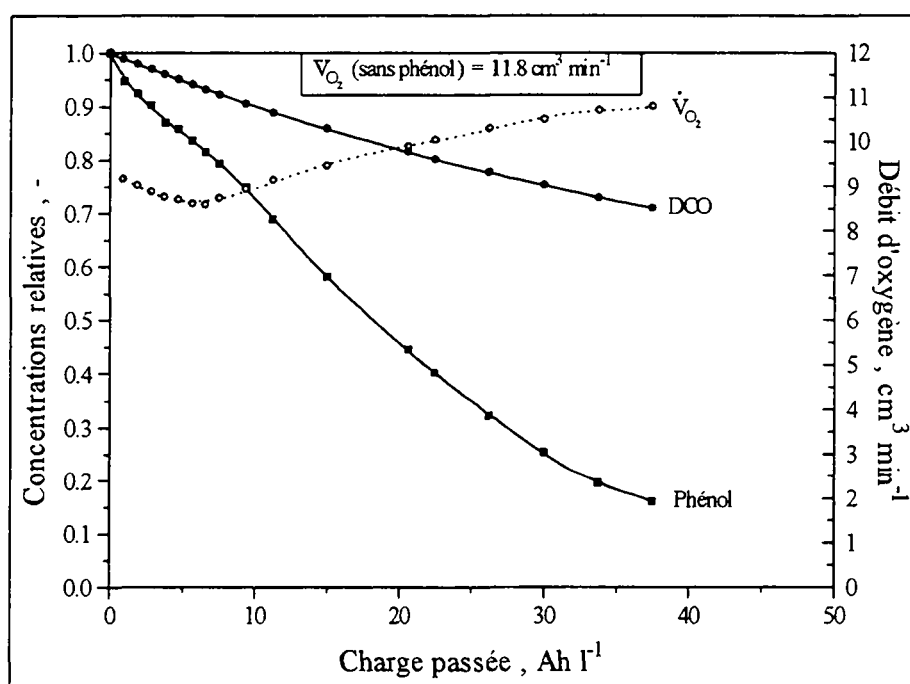


Fig.5.3.1.26 Evolution de la DCO, de la concentration du phénol et du dégagement d'oxygène en fonction de la charge passée. pH 12, $i = 60 \text{ mAcm}^{-2}$, $[\text{PhOH}] = 31.9 \text{ mM}$ et $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Remarque: Nous n'avons pas représenté sur la Fig. 5.3.1.26 les produits susceptibles d'être formés lors de l'oxydation du phénol (comme la benzoquinone, l'hydroquinone ou encore le catéchol), car en milieu basique, et après analyse par HPLC, nous avons constaté qu'ils n'apparaissent qu'en traces.

Contrairement au phénol, la DCO ne diminue que lentement. Cependant, cette analyse permet de mesurer la demande chimique en oxygène uniquement pour des produits solubles. Il est donc possible ici que des produits insolubles dérivent de l'oxydation du phénol et passent ainsi "inaperçus" au vu de la DCO (cf. § 5.3.1.2.3).

5.3.1.2.3 CALCUL DE L'ICE PAR DEUX METHODES

Dans cette partie, nous allons calculer le rendement de courant pour l'oxydation du phénol par deux méthodes différentes [48]. La première, par le dégagement d'oxygène (ICE_{O_2}) a été démontrée dans les sections précédentes. Il est également possible de calculer l'ICE par la méthode de la DCO (ICE_{DCO}). Cette méthode indique le rendement de courant, en partant de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder le phénol. Voici donc l'expression, en guise de rappel:

$$ICE = \frac{[(DCO)_t - (DCO)_{t+\Delta t}]}{8I\Delta t} FV \quad [-] \quad (5.3.1.8)$$

Où $(DCO)_t$ et $(DCO)_{t+\Delta t}$ représentent respectivement la demande chimique en oxygène au temps t et au temps $t+\Delta t$. La différence de ces deux termes exprime l'oxygène consommé pendant l'oxydation du phénol.

Sur la Fig. 5.3.1.27 et à partir de la Fig. 5.3.1.26, nous avons calculé le rendement de courant lors de l'oxydation du phénol par deux méthodes différentes. Elles indiquent la fraction de courant utilisé pour transformer le phénol, l'une par déduction du dégagement d'oxygène, l'autre par déduction de l'oxygène consommé pour oxyder le phénol et ses produits dérivés. Théoriquement, l'ICE calculé devrait être le même par les deux méthodes.

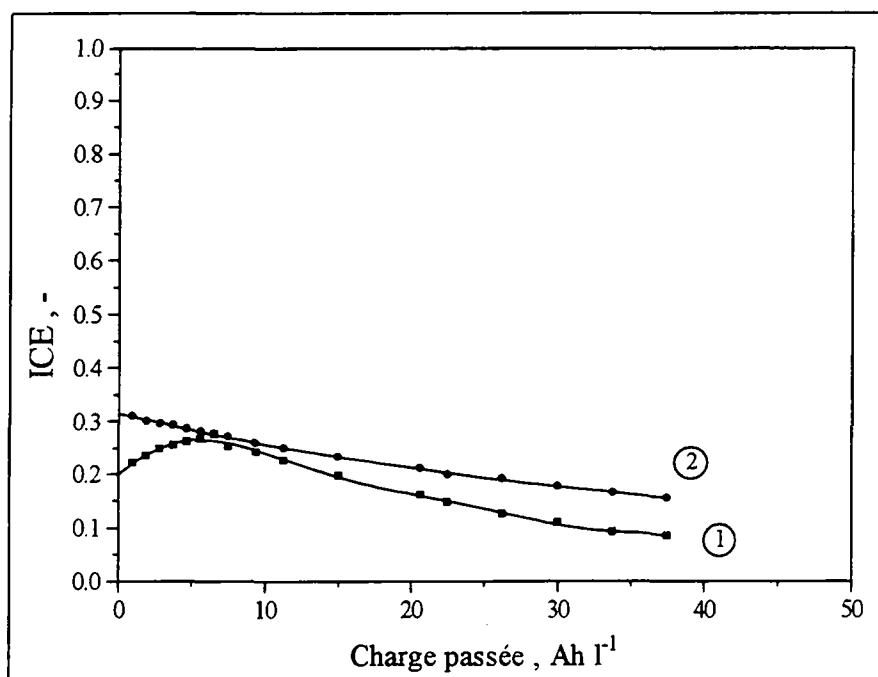


Fig.5.3.1.27 Rendements de courant calculés par la méthode du dégagement d'oxygène ① et par la méthode de la DCO ②, en fonction de la charge passée.

De manière générale, par les deux méthodes, le rendement de courant calculé diminue au cours de l'expérience comme l'on pouvait s'y attendre, vu la disparition du phénol et de l'augmentation simultanée du dégagement d'oxygène. Cependant, l'ICE)_{DCO} est légèrement supérieur à l'ICE)_{O₂}. Ce dernier représente en fait, par différence du débit d'oxygène, la fraction de courant utilisé pour toutes les réactions d'oxydation **autres** que le dégagement d'oxygène. La méthode de la DCO, quant à elle, indique la fraction de courant nécessaire à oxyder les produits organiques en solution. Cette méthode tient compte en fait de la quantité d'oxygène en solution et détermine l'ICE par différence de l'oxygène consommé par les produits organiques pour s'oxyder. Et naturellement, par les deux méthodes, l'ICE devrait être le même. Par contre, l'oxygène qui aurait pu être consommé pour oxyder le phénol en produits insolubles n'est donc pas détecté. La demande chimique en oxygène est donc majorée par rapport à la DCO réelle. Le rendement de courant calculé par cette méthode est donc lui aussi surestimé par rapport au courant effectivement utilisé pour l'oxydation du phénol. Ainsi l'écart entre l'ICE)_{DCO} et l'ICE)_{O₂} représente la fraction de courant qui a été utilisé pour former des produits insolubles. Cependant, nous pouvons constater sur la Fig. 5.3.1.27, que pour une charge passée allant de 5 à 10 Ahl⁻¹, les deux rendements de courant semblent égaux. Ce qui revient à dire, selon notre raisonnement, que durant ce laps de temps, aucun polymère ne se forme. Il est donc fort probable que ceux-ci n'apparaissent qu'au-delà de 10 Ahl⁻¹.

Calcul des rendements de courant moyens

Le calcul des rendements de courant moyens sur toute l'expérience, s'effectue par intégration. C'est en fait la surface sous les courbes divisée par la charge passée (Q, en Ahl⁻¹):

$$\overline{\text{ICE}} = \frac{\int_0^{\text{ICE}} \text{ICE} \cdot d(Q)}{Q} \quad [-] \quad (5.3.1.9)$$

Ainsi, pour les 2 méthodes:

$$\overline{\text{ICE}})_{\text{O}_2} = \frac{6521}{375} = 0.173 \quad [-] \quad \overline{\text{ICE}})_{\text{DCO}} = \frac{8.363}{375} = 0.223 \quad [-]$$

La différence entre ces 2 rendements de courant moyens représente l'écart moyen entre les 2 courbes de la Fig. 5.3.1.27. Cet écart est donc dû principalement à la méthode de la DCO qui surévalue l'ICE, dans le cas où des produits insolubles seraient formés. Nous pouvons donc supposer que la différence entre les ICE moyens représente l'ICE moyen pour former les polymères:

$$\overline{\text{ICE}})_{\text{poly}} = \overline{\text{ICE}})_{\text{DCO}} - \overline{\text{ICE}})_{\text{O}_2} = 0.223 - 0.173 = \mathbf{0.05} \quad [-]$$

5.3.2 L'ELECTRODE Ti/CoMn₂O₄

5.3.2.0 INTRODUCTION

Lors de l'étude de cette électrode, nous nous inspirerons de la démarche qui a été suivie pour l'électrode Ti/IrO₂. Ici également, nous distinguerons deux parties principales: les essais préparatifs en milieu **acide** et en milieu **basique**. Les mêmes remarques reviennent quant au choix de ces deux milieux. C'est-à-dire, brièvement: stabilité des produits en milieu acide (pour le suivi analytique des produits d'oxydation) et réactivité du phénol en milieu basique (pour déterminer le rendement de courant par deux méthodes). Mais de manière générale, nous nous sommes efforcé de garder le même schéma expérimental, afin de pouvoir comparer les électrodes sur les mêmes critères.

Dans la première partie, en milieu acide, nous suivrons l'oxydation du phénol par HPLC sous différentes conditions d'oxydation. Dans la deuxième, en milieu basique, nous suivrons le dégagement d'oxygène, ainsi que l'analyse de la DCO qui permettent le calcul du rendement de courant pour l'oxydation du phénol.

5.3.2.1 ESSAIS PREPARATIFS EN MILIEU ACIDE

5.3.2.1.1 ELECTRODE NEUVE

5.3.2.1.1.1 Disparition du phénol et apparition des produits

Cette expérience consiste à suivre l'évolution du phénol et de ses produits d'oxydation en fonction de la charge passée. Nous utiliserons une électrode neuve, comme ce sera d'ailleurs le cas pour toutes les autres expériences. Nous verrons en effet plus loin, que le dépôt n'est pas stable et se dissout dans le milieu électrolytique. L'efficacité de l'électrode est ainsi rapidement diminuée.

Quant aux conditions d'oxydation, nous avons essayé dans la mesure du possible, de garder celles qui avaient été fixées ultérieurement pour l'électrode Ti/IrO₂. Mais nous verrons également par l'étude de l'influence des conditions d'oxydation (§ 5.3.2.1.4), que les conditions optimales ne sont pas les mêmes pour les deux électrodes. Pour l'instant, faisons abstraction de ces remarques et considérons les conditions appliquées pour cette expérience:

| | | |
|---------------------------------|-----------------|--|
| Conditions d'électrolyse | i | 15 mA cm ⁻² (I = 0.75 A) |
| | pH | 2 (Na ₂ SO ₄ 5 % + H ₂ SO ₄ 1 M) |
| | T | 60 °C |
| | [Phénol] | 1 g l ⁻¹ (10.64 mM) |
| | Volume | 160 ml |

La Fig.5.3.2.1 représente la concentration du phénol, ainsi que celle des produits formés, en mmol l^{-1} , par rapport à la charge passée:

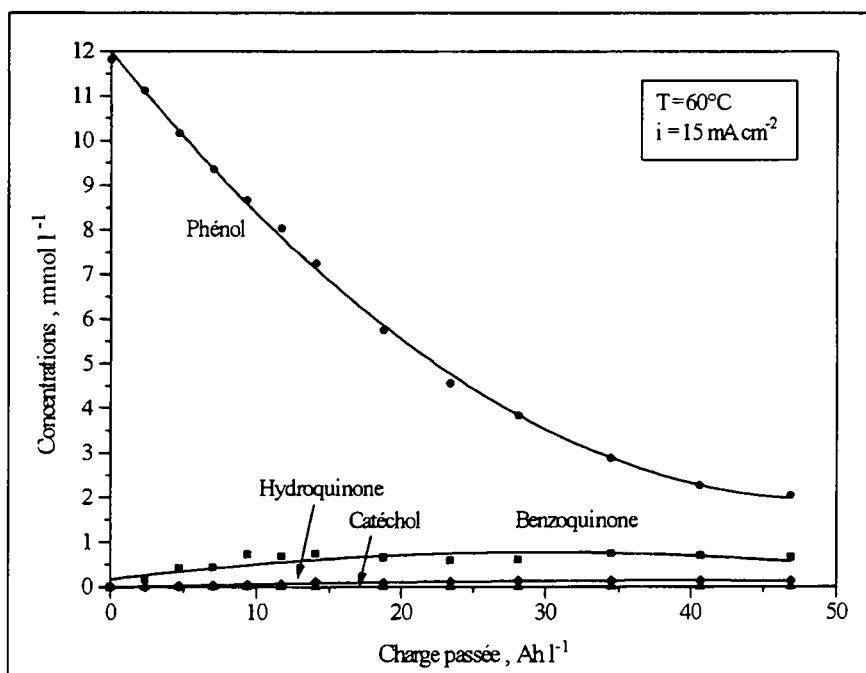


Fig.5.3.2.1 Evolution de la concentration du phénol et des produits d'oxydation en fonction de la charge passée. $T = 60^\circ\text{C}$, $i = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

Même si la disparition du phénol semble rapide (90 % d'abattement du phénol après environ 45 Ah l^{-1}), les produits d'oxydation tels que la benzoquinone, l'hydroquinone ou encore le catéchol, n'apparaissent qu'en très faibles quantités. A priori, la comparaison avec IrO_2 peut paraître délicate, puisque ni la densité de courant, ni le potentiel d'anode ne sont pareils (rappel: $i = 28 \text{ mA cm}^{-2}$ et $V = 1.1 \text{ Volt}$ pour la même expérience, dans le cas de IrO_2 , alors que $V = 1.6 \text{ Volt}$, pour le spinelle).

Cependant, nous avons représenté ici l'expérience où la densité de courant de 15 mA cm^{-2} assure une des plus rapides diminutions du phénol. Nous pouvons donc constater que la formation des produits sur l'électrode spinelle est environ dix fois plus faible que sur IrO_2 . En millimoles, la fraction totale des produits formés ne dépasse jamais 7 à 8 % de la quantité initiale de phénol (10.6 mM), même sous d'autres conditions d'oxydation (également en milieu basique).

Sur ces observations, nous avons dû prendre deux décisions importantes. D'une part, pour la suite des expériences nous ne suivons plus la formation des produits, mais nous allons porter les investigations uniquement sur la disparition du phénol au cours de l'électrolyse. D'autre part, nous ne calculerons pas le rendement de courant par rapport aux produits formés, ni autres sélectivités. Ceux-ci étant de toute façon extrêmement faibles, les valeurs des concentrations des produits font encore partie de la marge d'erreur qu'il y a sur les mesures analytiques (environ 5 à 10 %).

5.3.2.1.2 REPRODUCTIBILITE DES EXPERIENCES

Nous comparons sur la Fig.5.3.2.2 l'évolution de la concentration du phénol en fonction de la charge passée pour trois électrodes neuves qui ont été préparées selon la même méthode de dépôt. Les mêmes conditions que précédemment sont appliquées pour ces trois expériences.

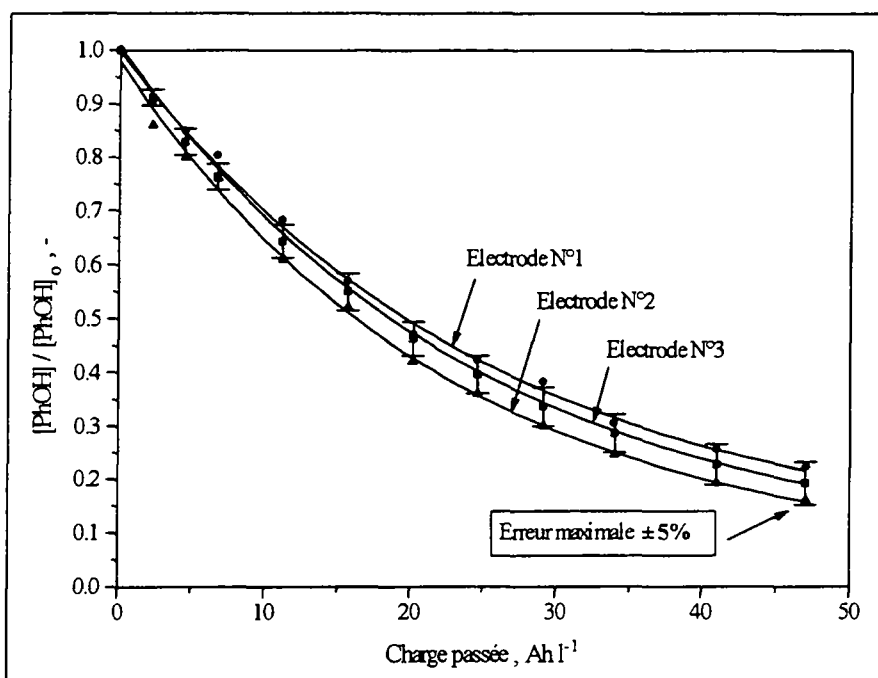


Fig.5.3.2.2 Evolution comparative de la disparition du phénol pour trois électrodes différentes, en fonction de la charge passée. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $i = 15\text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64\text{ mM}$.

Nous constatons que la reproductibilité des expériences est bonne, avec toutefois de faibles écarts entre les courbes. Ils constituent en fait la marge d'erreur qu'il existe sur la reproductibilité des expériences ou des mesures. Nous avons estimé, comme le montre la Fig.5.3.2.2, l'erreur sur la concentration relative du phénol entre les électrodes au cours des expériences. Elle est maximale en fin d'expérience et ne dépasse jamais $\pm 5\%$. Cette faible incertitude se situe ainsi encore dans la marge d'erreur qui est généralement fixée pour ce type d'expérience. Nous serons donc autorisés par la suite, à considérer chaque électrode indépendamment les unes des autres.

5.3.2.1.3 DESACTIVATION DE L'ELECTRODE

Nous allons faire subir à la même électrode trois expériences, chaque fois dans les mêmes conditions. D'une part, nous suivons l'élimination du phénol au cours des expériences et d'autre part, la tension de l'anode (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ dans K_2SO_4 saturé). Nous estimerons encore le taux de vieillissement (α) de l'électrode, comme nous l'avions fait pour l'anode Ti/IrO_2 .

5.3.2.1.3.1 Disparition du phénol

Comme nous pouvons le constater sur la Fig.5.3.2.3, l'électrode spinelle se désactive très vite. Après la deuxième expérience seulement, l'électrode voit son efficacité à éliminer le phénol diminuer en moyenne de moitié. De même pour l'expérience suivante, comme si la quantité de phénol transformé après chaque expérience était divisée par 2. Nous n'avons pas poursuivi les expériences comme pour IrO_2 , car il est évident ici que le taux de vieillissement est très rapide et l'électrode vite inutilisable.

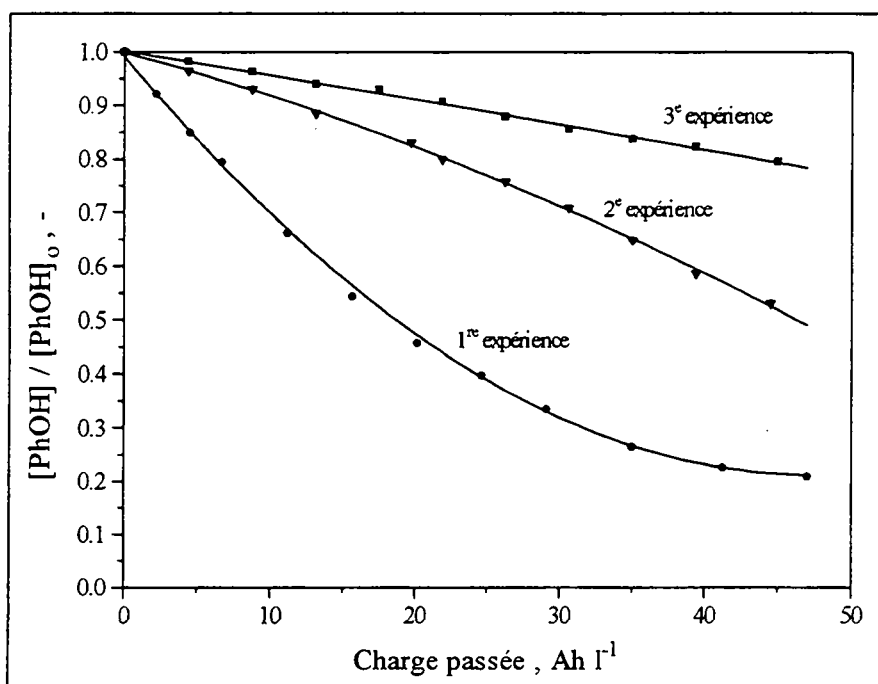


Fig.5.3.2.3 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée. Comparaison de l'efficacité de l'électrode après 3 expériences. $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $i = 15\text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64\text{ mM}$.

Sur la base de ces observations, nous n'utiliserons pour chaque expérience, que des électrodes neuves, c'est-à-dire des électrodes qui n'ont pas encore fonctionné lors d'une quelconque électrolyse. Ceci évidemment par souci de reproductibilité des résultats. En effet, car rappelons que chaque électrode génère des résultats identiques sur la première expérience (Fig.5.3.2.2).

5.3.2.1.3.2 Taux de vieillissement de l'anode

A partir des 3 expériences que nous avons effectuées sur l'électrode, nous pouvons estimer son taux de vieillissement, ainsi que sa perte d'efficacité à oxyder le phénol. Cette étude a déjà été démontrée pour l'électrode Ti/IrO_2 (§ 5.3.1.1.3) et nous rappellerons simplement ici que nous allons utiliser deux approches. Par la **vitesse de disparition initiale** du phénol (V_i), nous ne considérons que les 5 premiers points de chacune des courbes (partie linéaire) de la Fig.5.3.2.3, ce qui correspond à un taux de conversion du phénol inférieur à 30 %, au maximum. Par le **modèle cinétique d'ordre 1**, par contre, nous tenons compte de tous les points et en

linéarisant l'allure exponentielle des courbes, nous faisons apparaître la constante de vitesse k . Aussi bien donc V_i que k , en $l(Ah)^{-1}$, expriment la vitesse de disparition du phénol.

Ainsi, le taux de vieillissement α :

Par la vitesse initiale de disparition du phénol : pente = 0.431, d'où $\alpha \approx 0.4$ [exp⁻¹]
 Par le modèle cinétique d'ordre 1 : pente = 0.427, d'où $\alpha \approx 0.4$ [exp⁻¹]

Et la perte d'efficacité:

Par la vitesse initiale de disparition du phénol : $k^{(3)}/k^{\circ} = 0.044$ [-] $\approx 4\%$
 d'où la perte d'efficacité : $100 - 4\% = 96\%$ de perte

Par le modèle cinétique d'ordre 1 : $V_i^{(3)}/V_i^{\circ} = 0.087$ [-] $\approx 9\%$
 d'où la perte d'efficacité : $100 - 9\% = 91\%$ de perte

Par les deux approximations, nous constatons une bonne similitude, aussi bien pour le taux de vieillissement que pour la perte d'efficacité de l'électrode. Le peu d'expériences considérées ne permet pas en effet de différencier nettement les deux modèles.

5.3.2.1.3.3 Tension d'anode

Il est très important de suivre la tension d'anode pour mettre en évidence une éventuelle modification du comportement de l'électrode. Nous donnons dans le Tableau 5.3.2.1 les valeurs de la tension d'anode initiale et finale pour chacune des trois expériences, ainsi que les rapports des tensions d'anode initiales et finales (V/V_o) et le rapport entre la tension d'anode finale de chaque expérience et la tension initiale de la première expérience (V/V_1):

| N° d'expérience | Tension initiale V_o [V] | Tension finale V [V] | V/V_o [-] | V/V_1 [-] |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| 1 | 1.61 (= V_1) | 1.67 | 1.04 | 1.04 |
| 2 | 1.82 | 2.06 | 1.13 | 1.28 |
| 3 | 2.08 | 2.25 | 1.08 | 1.40 |

Tableau 5.3.2.1 Tension d'anode (vs. Hg/Hg₂SO₄ dans K₂SO₄ saturé) lors de 3 expériences consécutives. $V_1 = 1.61$ V. $T = 60$ °C, $i = 15$ mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

Lors de la première expérience, la tension d'anode reste constante, comme le montre le rapport V/V_o . Pour la deuxième et la troisième expérience, nous observons la même tendance, avec toutefois une légère augmentation lors de la 2^e expérience. Ce qui est intéressant de constater, c'est l'augmentation de la tension d'une expérience à l'autre, comme l'indique le rapport V/V_1 . La tension d'anode ne semble pas augmenter au cours d'une même expérience, mais d'une à l'autre. En effectuant une expérience, puis une autre, nous perturbons donc l'acclimatation de l'électrode, ce qui se traduit par une légère modification de son comportement.

Si nous reprenons maintenant la tension d'anode pour l'électrode Ti/IrO₂ dans les mêmes conditions, qui n'oscillait que très peu entre 1 et 1.1 Volt (vs. Hg/Hg₂SO₄ dans K₂SO₄ saturé), nous pouvons avancer que l'électrode spinelle a une conductivité nettement inférieure. Les spinelles sont des oxydes du type semi-conducteur (-p, pour CoMn₂O₄), expliquant ainsi leur relativement haute tension d'anode lors d'une électrolyse. Quant à l'augmentation de la tension au cours des expériences, il faut signaler que les conditions qui ont été fixées ici sont hostiles à l'électrode (température élevée, pH très acide), comme nous le verrons lors de l'étude de l'influence des conditions d'oxydation au §5.3.2.1.4. Il y a une nette modification de la surface de l'anode, qui peut résulter de deux phénomènes: l'oxyde instable se dissout dans la solution ou/et un film isolant se dépose à la surface de l'électrode. Dans les deux cas, la résistance au transfert de charges augmente et l'efficacité de l'électrode diminue.

5.3.2.1.4 INFLUENCE DES CONDITIONS D'OXYDATION

Nous suivrons essentiellement dans cette partie l'influence sur la vitesse d'oxydation du phénol de la température et de la densité de courant. Nous ne montrerons pas ici l'influence de la concentration initiale du phénol, fixée à 1 gl⁻¹ (10.64 mM). En effet, car déjà à partir de 2 gl⁻¹, l'efficacité de l'électrode est mauvaise et de plus, même en répétant plusieurs fois chaque expérience, les résultats sont peu reproductibles, comme si l'électrode était fortement perturbée par la formation immédiate d'un film à la surface. Nous reporterons également la tension d'anode pour chaque expérience.

Pour quatre températures différentes (25, 40, 60 et 80 °C), nous allons faire varier la densité de courant, en reportant dans un premier temps et pour chacune des températures, l'évolution de la concentration relative du phénol en fonction de la densité de courant. Puis à partir des mêmes expériences, nous reporterons l'évolution de la concentration relative du phénol pour deux densités de courant (10 et 20 mAcm⁻²), en fonction cette fois-ci de la température.

5.3.2.1.4.1 Influence de la densité de courant pour T = 25 °C

Sur la Fig.5.3.2.5, la discontinuité de la courbe pour une densité de 2 mAcm⁻² représente en fait une extrapolation des mesures, puisque pour une charge passée d'environ 40 Ahl⁻¹, il faut poursuivre l'expérience pendant trois jours, ne permettant pas un suivi constant des mesures.

A 25 °C, l'efficacité de l'électrode est faible et le phénol n'est éliminé que très lentement. Seule semble se démarquer des autres, l'expérience à 2 mAcm⁻². Pour une charge passée totale d'environ 47 Ah l⁻¹, nous parvenons dans ce cas à oxyder 80 % du phénol. Pour les autres densités, leur influence ne semble pas très marquée. En fait, c'est plutôt ici la faible température qui ralentit le processus d'oxydation du phénol. La réaction est lente et l'augmentation de la densité de courant renforce encore cette tendance.

Nous pouvons alors déjà faire allusion, bien que ce ne soit pas tout à fait évident sur la Fig.5.3.2.5, à la formation d'un film qui apparaît avec l'augmentation de la densité de courant. En tout cas nous avons observé quasiment lors de chaque expérience, un dépôt brunâtre sur

l'électrode. Ce film, vraisemblablement de polymères, isole l'électrode et rend l'oxydation du phénol moins rapide, vu que moins de courant peut être utilisé pour cette réaction.

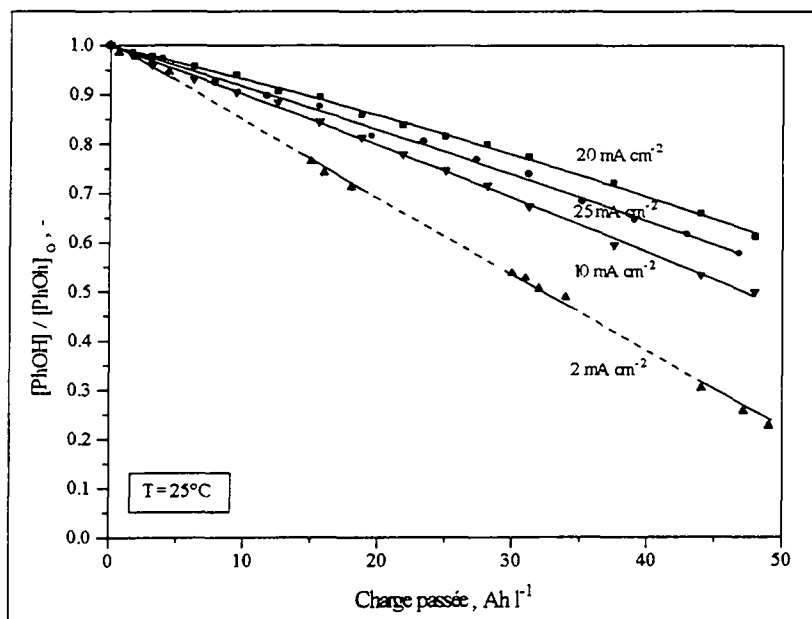


Fig.5.3.2.5 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée, pour $i = 2, 10, 20$ et 25 mA cm^{-2} . $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

Sur la Fig.5.3.2.6, nous montrons la tension d'anode pour les mêmes expériences. Elle reste quasiment constante lors de chaque expérience. Nous retrouvons ici le comportement de l'électrode que nous venons de décrire: pour $i = 2 \text{ mA cm}^{-2}$, la tension est faible, alors que pour les autres, elle est comprise entre 1.6 et 2.0 Volts. Entre 10 et 25 mA cm^{-2} , la tension d'anode ne varie que très peu et les courbes sont groupées.

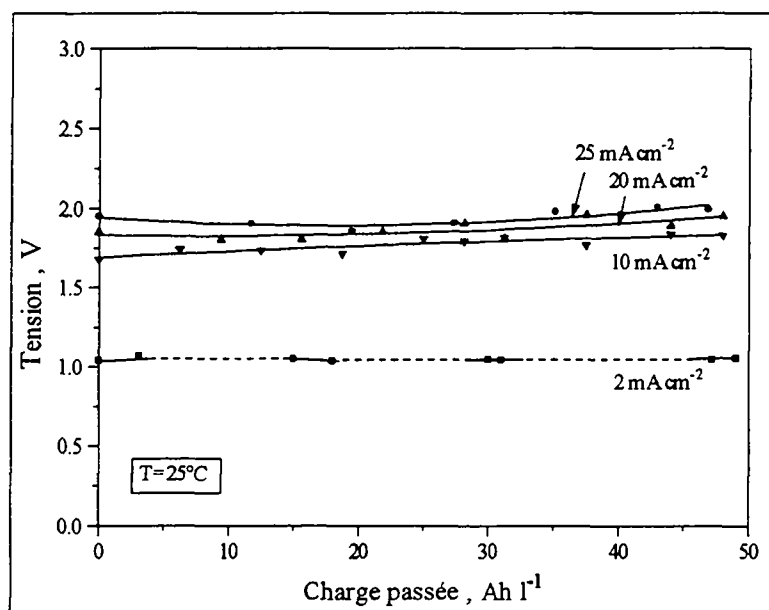


Fig.5.3.2.6 Tension d'anode en fonction de la charge passée pour $i = 2, 10, 20$ et 25 mA cm^{-2} . $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

L'écart entre ces deux zones ($i = 2 \text{ mAcm}^{-2}$ et $10 \leq i \leq 25 \text{ mAcm}^{-2}$) confirme donc la présence d'une couche isolante qui s'est déposée sur l'électrode. Cet effet à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est très prononcé et l'on voit nettement la différence de tension entre une électrode non "filmée" et d'autres "filmées". Avec la température augmentant, ce saut de potentiel n'est plus aussi évident, car les polymères apparaissent presque aussitôt l'expérience démarrée, comme nous le verrons par la suite.

5.3.2.1.4.2 Influence de la densité de courant pour $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

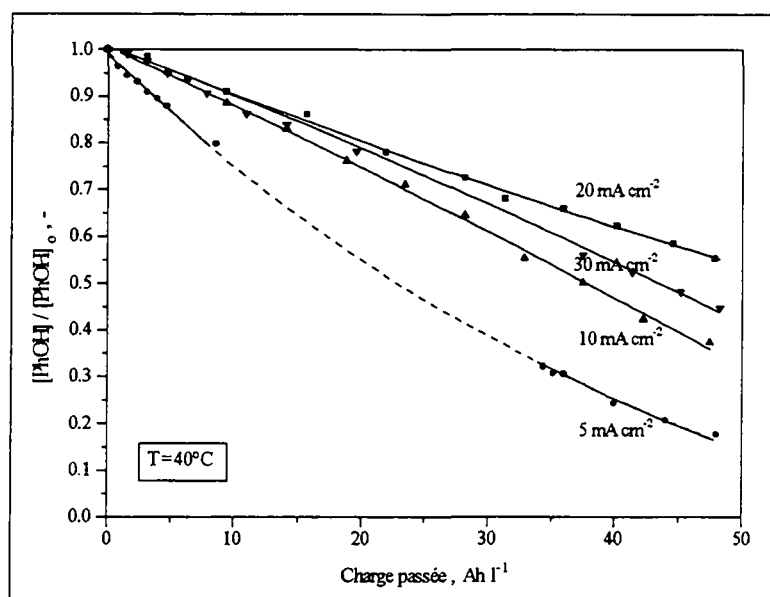


Fig.5.3.2.7 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée pour $i = 5, 10, 20$ et 30 mAcm^{-2} . $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ pH 2 et $[PhOH] = 10.64 \text{ mM}$.

En général, l'efficacité de l'électrode est meilleure à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ qu'à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle est tout de même encore inférieure à celle observée pour IrO_2 . En effet, dans les mêmes conditions ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$) et avec $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, tout le phénol était éliminé après déjà 45 Ah l^{-1} , sur IrO_2 , alors que sur le spinelle, seulement un peu plus de la moitié du phénol a disparu pour la même charge passée.

A $40 \text{ }^\circ\text{C}$ également, nous distinguons deux comportements différents des courbes. Pour i faible, la vitesse de disparition du phénol est rapide, alors que pour i supérieure à 10 mAcm^{-2} , la diminution du phénol ne dépend pas exactement de la densité de courant. Les mêmes remarques que précédemment peuvent donc également être formulées.

Quant à la tension de l'anode, que nous montrons sur la Fig.5.3.2.8, elle ne montre pas de grandes différences par rapport à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, l'augmentation de la température lors d'un processus électrochimique devrait en principe favoriser l'échange électronique par abaissement de la barrière énergétique liée à ce transfert. Ainsi la tension de l'électrode devrait diminuer. Or, dans notre cas ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$), non seulement la tension ne diminue pas (par rapport à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), mais semble même augmenter légèrement, pour des densités de courant

supérieures à 10 mAcm^{-2} . C'est l'effet du film de polymères qui se dépose sur l'électrode. Ce film annihile en quelque sorte l'effet de la température sur la tension d'anode.

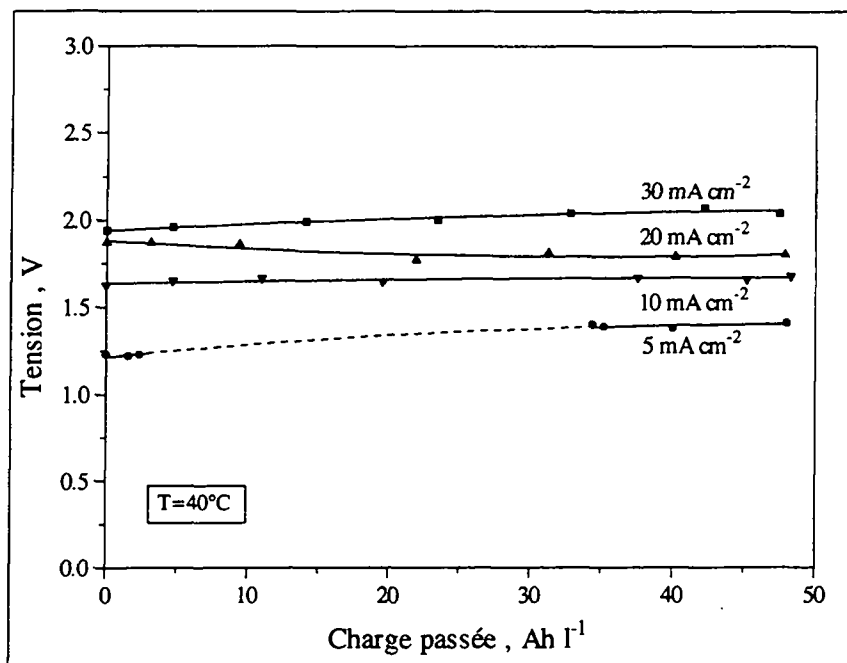


Fig.5.3.2.8 Tension d'anode en fonction de la charge passée pour $i = 5, 10, 20$ et 30 mAcm^{-2} . $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

5.3.2.1.4.3 Influence de la densité de courant pour $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

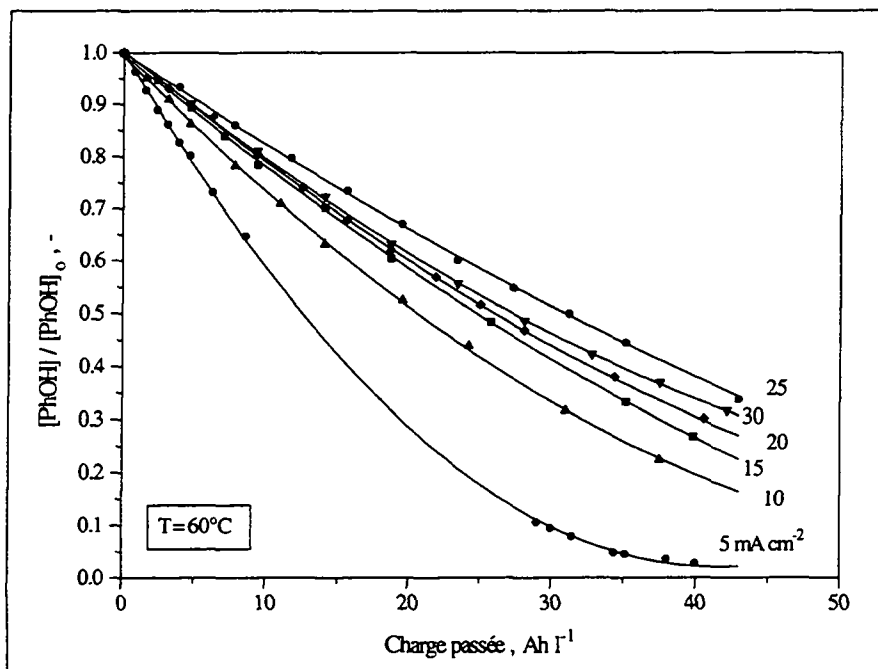


Fig.5.3.2.9 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée pour $i = 5, 10, 15, 20, 25$ et 30 mAcm^{-2} . $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

Les mêmes tendances se répètent ici. Quand la température augmente, la réaction d'oxydation du phénol s'accélère. De même, les faibles densités de courant engendrent une meilleure efficacité de l'électrode et celle-ci diminue avec la densité de courant qui augmente. Il y a donc une sorte d'effet couplé entre la température et la densité de courant. Par exemple pour $10 \leq i \leq 20 \text{ mAcm}^{-2}$, le caractère isolant du film semble réduit par la température, et l'efficacité de l'électrode dans ce domaine reste bonne. Par contre, pour $i > 20 \text{ mAcm}^{-2}$, la température n'est pas assez élevée et la réaction d'oxydation est ralentie par l'apparition du film.

En tout cas, la température ne semble pas spécialement favoriser la formation des polymères plus que la densité de courant. Disons que pour résumer le phénomène, l'effet de ralentissement de la réaction, dû au film de polymères, augmente avec la densité de courant, mais diminue lorsque la température augmente.

Nous retrouvons sur la Fig.5.3.2.10, le parallélisme entre la vitesse de disparition du phénol et la tension d'anode. Seule la tension pour une densité de 5 mAcm^{-2} se démarque des autres. Les écarts entre les courbes ne sont plus aussi importants, comme si le film apparaissait déjà pour de faibles densités de courant. D'ailleurs, la tension d'anode pour $i = 5 \text{ mAcm}^{-2}$ et $T = 60 \text{ °C}$ est légèrement plus élevée qu'à 40 °C .

Quant aux autres densités de courant, les tensions d'anode ne varient que très peu d'une température à l'autre. En d'autres termes, le film semble se former pour des densités supérieures à 10 mAcm^{-2} , déjà à partir de 25 °C . Alors que pour les faibles densités, le film se forme au fur et à mesure que la température augmente.

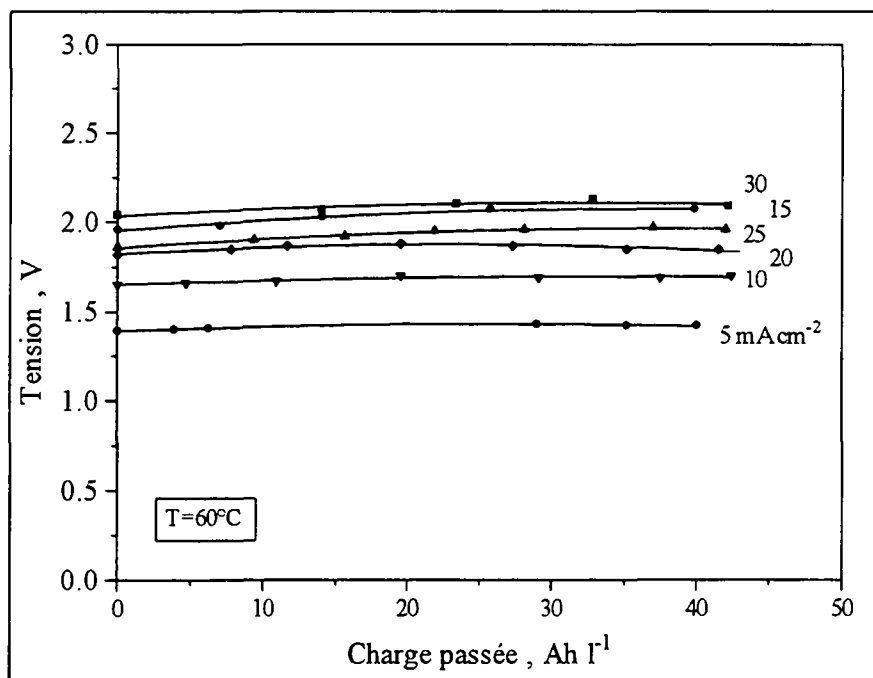


Fig.5.3.2.10 Tension d'anode en fonction de la charge passée pour $i = 5, 10, 15, 20, 25$ et 30 mAcm^{-2} . $T = 60 \text{ °C}$, $\text{pH} = 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

5.3.2.1.4.4 Influence de la densité de courant pour $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Comme nous l'avons déjà constaté, l'augmentation de température facilite l'oxydation du phénol. Sur la Fig.5.3.2.11, la disparition du phénol est pour la plupart des densités de courant très rapide, ou du moins plus rapide que les autres températures étudiées. Seul pour $i \geq 15\text{ mAcm}^{-2}$, le phénol n'est pas complètement éliminé à la fin de l'expérience. Remarquons quand même que c'est la première fois que nous parvenons à oxyder entièrement le phénol.

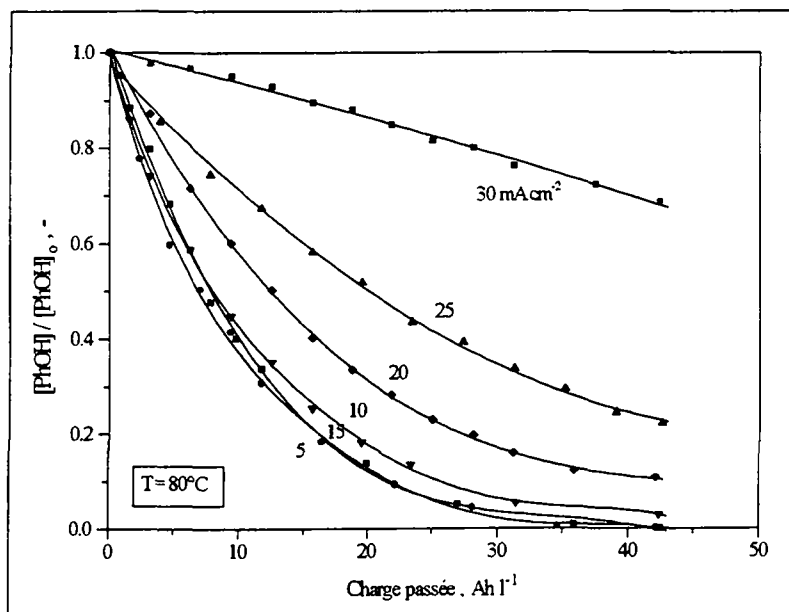


Fig.5.3.2.11 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée pour $i = 5, 10, 15, 20$ et 25 mAcm^{-2} . $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 1\text{ g l}^{-1}$.

Cependant, sur cette figure, il faut discerner deux domaines: Tout d'abord pour $5 \leq i \leq 20\text{ mAcm}^{-2}$, la formation du film et son effet isolant sont compensés par la température. Certes l'efficacité de l'électrode diminue avec i qui augmente, mais elle est meilleure qu'à des températures plus basses. Et pour $i > 20\text{ mAcm}^{-2}$, où l'oxydation du phénol semble à nouveau diminuer. En effet, nous assistons ici à un phénomène de synergie qui associe la densité de courant et la température pour modifier le comportement de l'électrode. Non seulement la formation du film sous ces conditions est évidente et perturbe l'efficacité de l'électrode, mais en plus et nous l'avons vu plus haut, l'électrode est fragile, surtout sous une température de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une densité de courant de 30 mAcm^{-2} . Ainsi le dépôt d'oxyde se dissout facilement et presque instantanément dans ce milieu hostile. Dès lors, la surface est gravement altérée et de surcroît recouverte par un film qui inhibe la réaction électrochimique.

Sur la Fig.5.3.2.12, nous observons un regroupement des tensions d'anode, presque toutes comprises entre 1.5 et 2.1 Volts. Nous ne constatons donc plus un net écart entre les électrodes "filmées" et celles non "filmées", comme c'était le cas pour les températures plus basses, puisque ici, le film apparaît lors de chaque expérience. Quant à la courbe de tension pour $i = 30\text{ mAcm}^{-2}$, elle met bien en évidence la dissolution continue du dépôt d'oxyde, puisque la tension augmente au cours de l'expérience, exprimant ainsi une altération

progressive de la surface. Le saut de tension reflète quant à lui une forte isolation de la surface par les polymères.

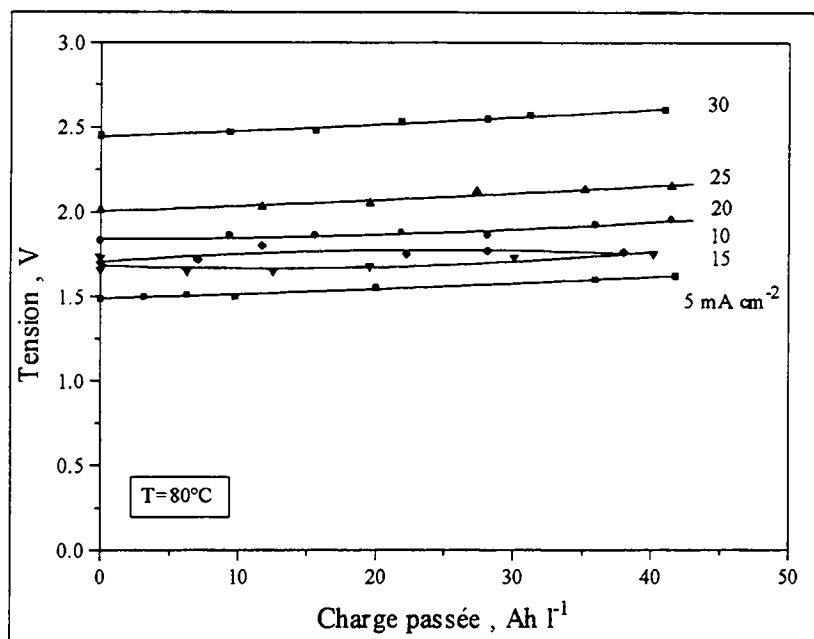


Fig.5.3.2.12 Tension d'anode en fonction de la charge passée pour $i = 5, 10, 15, 20$ et 25 mAcm^{-2} . $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

5.3.2.1.4.5 Influence de la température pour $i = 10 \text{ mAcm}^{-2}$

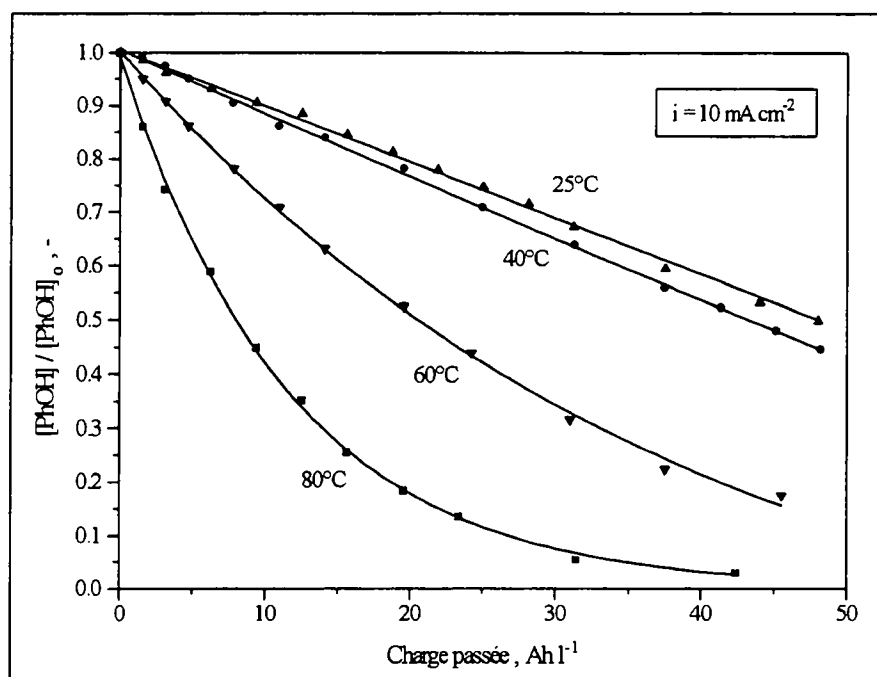


Fig.5.3.2.13 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée pour $T = 25, 40, 60$ et 80°C . $i = 10 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

Cette figure montre donc l'influence de la température lors de l'oxydation du phénol pour une densité de 10 mAcm^{-2} . Pour 25 et 40 °C, la disparition du phénol est lente, mais s'accélère avec l'augmentation de la température.

5.3.2.1.4.6 Influence de la température pour $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$

Les mêmes commentaires sont valables pour la Fig.5.3.2.14, ci-dessous. Par contre, si nous prenons maintenant ces deux figures et que nous comparons une à une les courbes de même température, nous voyons apparaître de façon claire que l'efficacité de l'électrode diminue avec la densité de courant qui augmente.

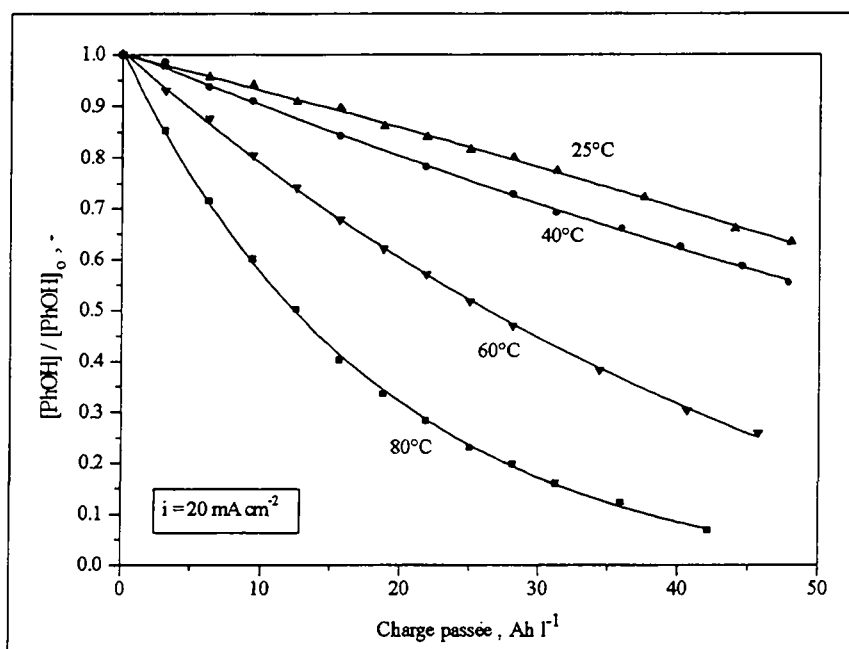


Fig.5.3.2.14 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée pour $T = 25, 40, 60$ et 80 °C. $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

Pour conclure cette étude sur la variation des conditions d'oxydation, la formation du film isolant de polymères apparaît déjà pour des densités de courant légèrement supérieures à 5 mAcm^{-2} . Ce film perturbe fortement le comportement de l'électrode au point de rendre celle-ci presque totalement inefficace vers les hautes densités de courant ($i > 25 \text{ mAcm}^{-2}$). Cet effet est cependant diminué par l'augmentation de la température qui facilite l'oxydation du phénol.

Sur ces bases et faisant appel à un certain sens pratique qui s'installe au fur et à mesure des expériences, nous pouvons proposer les conditions d'oxydation assurant la meilleure élimination du phénol et une bonne préservation de l'électrode:

| | | |
|---|-------------------|---|
| Conditions optimales d'électrolyse | i | 5 mA cm^{-2} ($I = 0.25 \text{ A}$) |
| | pH | 2 (Na_2SO_4 5 % + H_2SO_4 1 M) |
| | T | 60 °C |
| | $[\text{Phénol}]$ | 1 g l^{-1} (10.64 mM) |
| | Vol. électr. | 160 ml |

5.3.2.1.4.7 Estimation de l'énergie d'activation (E_a)

Par la même démarche que pour Ti/IrO_2 , à partir des constantes de vitesse de disparition du phénol k_T , en sec^{-1} , nous allons calculer l'énergie d'activation E_a de la réaction d'oxydation du phénol sur CoMn_2O_4 . En linéarisant l'allure exponentielle de la disparition du phénol par rapport au temps (en secondes), nous déterminons par la pente des droites, les constantes de vitesse correspondant aux différentes températures.

A partir de la Fig.5.3.2.13, nous allons déterminer les constantes de vitesse de disparition du phénol par rapport aux 4 températures (25, 40, 60 et 80 °C) et pour une densité de 10 mAcm^{-2} . Pour cela, nous avons reporté sur la Fig.5.3.2.15, le log des concentrations relatives du phénol en fonction du temps d'électrolyse, en secondes (puisque les unités de k sont en sec^{-1}). La pente de la droite de régression qui passe par ces points nous donne directement k_T , comme le rappelle la relation suivante:

$$\ln \frac{[\text{PhOH}]}{[\text{PhOH}]_0} = -k_T \cdot t \quad (5.3.2.1)$$

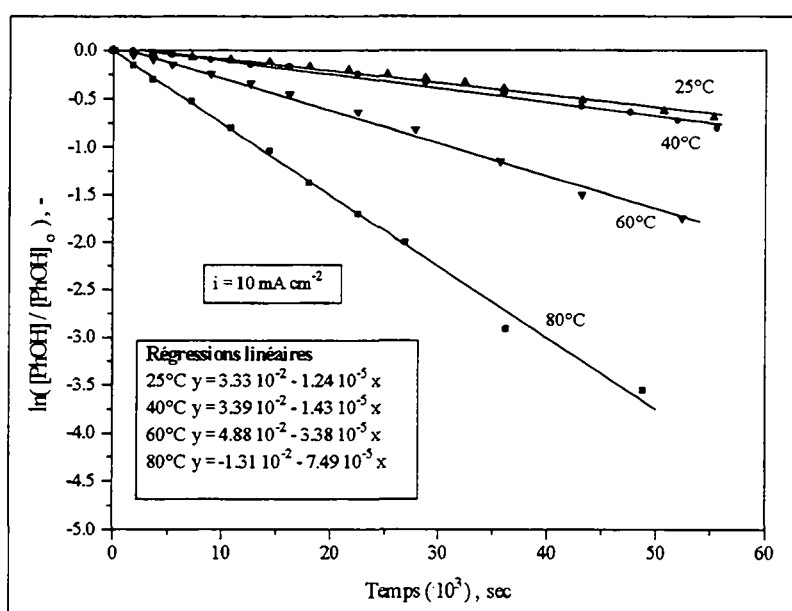


Fig.5.3.2.15 Régression linéaire sur la disparition du phénol en fonction du temps (sec), pour $T = 25, 40, 60$ et 80 °C. $i = 10 \text{ mAcm}^{-2}$.

Ainsi nous avons pour:

| | | |
|-------------|-------------------------------|-------------------|
| $T = 25$ °C | $k_{25} = 1.24 \cdot 10^{-5}$ | sec^{-1} |
| $T = 40$ °C | $k_{40} = 1.43 \cdot 10^{-5}$ | sec^{-1} |
| $T = 60$ °C | $k_{60} = 3.38 \cdot 10^{-5}$ | sec^{-1} |
| $T = 80$ °C | $k_{80} = 7.49 \cdot 10^{-5}$ | sec^{-1} |

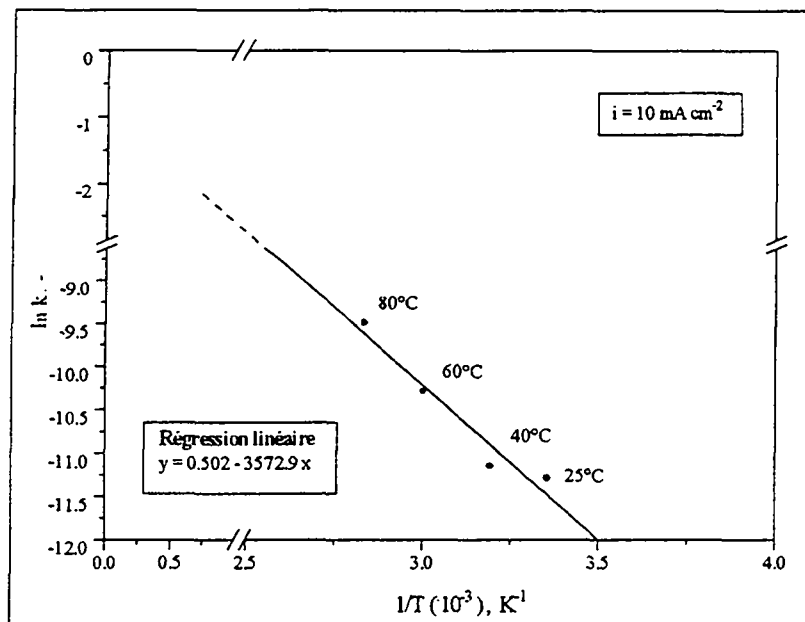


Fig.5.3.2.16 Régression linéaire sur les constantes de vitesse de disparition du phénol en fonction de $1/T$ (K^{-1}), pour $T = 25, 40, 60$ et 80 °C. $i = 10 \text{ mAcm}^{-2}$.

Sur la Fig.5.3.2.16, nous reportons le log des constantes de vitesse par rapport à l'inverse de la température, en K^{-1} . La régression sur les points de la droite fait apparaître le rapport $(-E_a/R)$, d'où nous sortons l'énergie d'activation:

Finalement: $E_a = 29.7 \text{ kJmol}^{-1}$

et $A = e^{0.502} = 1.65 \text{ sec}^{-1}$

Nous avons effectué les mêmes démarches pour une densité de courant de 20 mAcm^{-2} (Fig.5.3.2.14) et nous résumons dans le Tableau 2 les valeurs de E_a , du facteur de fréquence A et des constantes de vitesses k_T pour les deux expériences:

| Densité de courant [mAcm^{-2}] | Constantes de vitesse k_T [sec^{-1}] | | | | E_a [kJmol^{-1}] | A [sec^{-1}] |
|---|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------|
| | 25 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C | | |
| 10 | $1.24 \cdot 10^{-5}$ | $1.43 \cdot 10^{-5}$ | $3.38 \cdot 10^{-5}$ | $7.49 \cdot 10^{-5}$ | 29.7 | 1.65 |
| 20 | $1.65 \cdot 10^{-5}$ | $2.15 \cdot 10^{-5}$ | $5.20 \cdot 10^{-5}$ | $1.07 \cdot 10^{-4}$ | 30.4 | 3.1 |

Tableau 5.3.2.2 Energies d'activation, facteurs de fréquence et constantes de vitesse par rapport aux densités de courant de 10 et 20 mAcm^{-2} .

E_a et A sont les paramètres d'activation qui définissent une réaction, l'oxydation du phénol dans ce cas. Ils ne dépendent pas de la température. Pour les deux expériences, ils doivent donc être

sensiblement égaux, puisque la réaction est identique, sur la même électrode. Comme nous le constatons, les valeurs calculées pour E_a sont très proches. Quant à A , les deux valeurs sont quasiment comparables, ou disons qu'ils sont du même ordre de grandeur, car rappelons qu'ils se déterminent par l'ordonnée à l'origine, où l'erreur est importante.

Si nous comparons maintenant les énergies d'activation de la réaction sur l'électrode Ti/IrO_2 et sur CoMn_2O_4 , la première est plus élevée d'environ 11 kJmol^{-1} (rappel: $E_a = 41.5 \text{ kJmol}^{-1}$).

5.3.2.1.5 SUIVI DE L'OXYDATION DU PHENOL PAR DCO ET COT

Toujours en milieu acide, nous avons suivi la disparition du phénol et l'évolution de la DCO et du COT, pendant l'oxydation du phénol. Nous procéderons ici à deux expériences. La première dans des conditions qui ne favorisent pas la formation des polymères ($i = 5 \text{ mAcm}^{-2}$), mais qui assurent tout de même une rapide disparition du phénol. Ainsi pour cette expérience, nous allons reprendre les conditions optimales. Quant à la deuxième, nous augmentons simplement la densité de courant à 20 mAcm^{-2} , afin de placer l'électrode dans des conditions propices à la formation du film de polymères.

5.3.2.1.5.1 Conditions optimales (avec $i = 5 \text{ mAcm}^{-2}$)

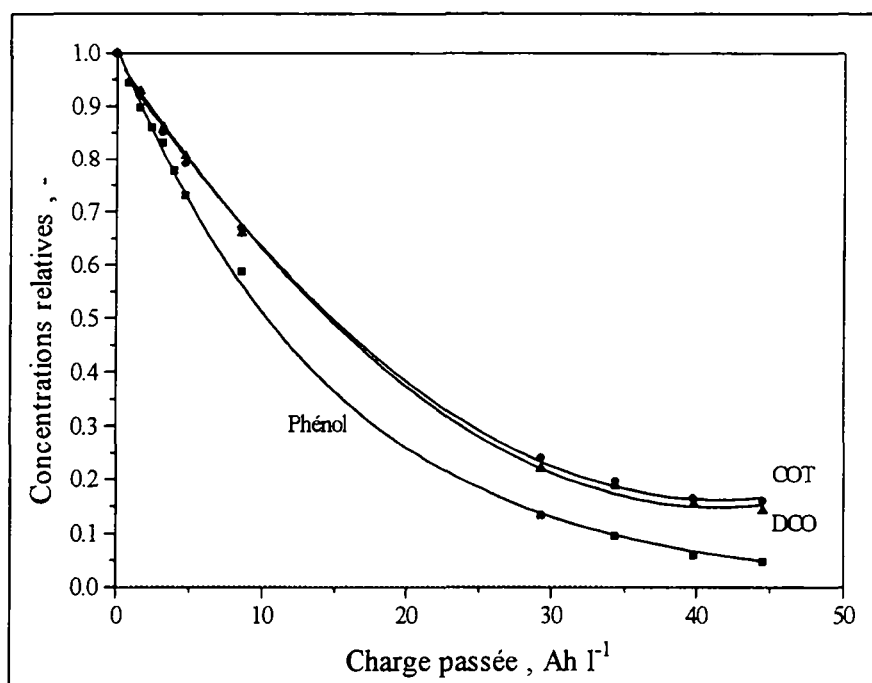


Fig.5.3.2.17 Evolution des concentrations relatives du phénol, de la DCO et du COT en fonction de la charge passée. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 5 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

Première constatation sur cette figure, le phénol ainsi que la DCO et le COT s'éliminent tous trois assez rapidement. Alors que ces deux derniers semblent superposés, nous observons un faible écart avec la courbe du phénol. Plusieurs cas sont possibles quant aux produits

d'oxydation du phénol. Emettons alors l'hypothèse que dans les trois cas ci-dessous, le produit mentionné soit le seul produit dérivé du phénol:

i) Phénol → produits intermédiaires (→ CO₂): le phénol s'oxyde en produits intermédiaires solubles, tels que la benzoquinone, l'hydroquinone ou encore le catéchol. Ceux-ci peuvent également se retransformer en acides ou autres produits solubles, puis finalement en CO₂. En tout cas, les produits restent en solution et le suivi analytique ne montre pas une disparition du COT aussi rapide que celle du phénol. La courbe du COT se situe alors entre celle du phénol et de la DCO.

ii) Phénol → CO₂: Le phénol se transforme rapidement en CO₂, en passant certainement par la formation de produits intermédiaires, mais eux-mêmes rapidement oxydés en CO₂. Ainsi la courbe du COT suit presque idéalement celle du phénol, de même que celle de la DCO, puisque dans ce cas et comme l'oxydation du phénol est complète, la DCO est contrôlée par la quantité de phénol qui reste encore en solution

iii) Phénol → polymères: Le phénol ici ne forme que des polymères insolubles. Rappelons que l'analyse par DCO n'est valable que pour des espèces solubles. Ainsi donc, les polymères et l'oxygène fixé par ceux-ci lors de l'oxydation du phénol ne seront pas détectés par la méthode. Les valeurs de la DCO sont donc surévaluées et la courbe donne l'impression que la DCO diminue rapidement. De plus, comme les polymères une fois formés ne s'oxydent plus, la DCO suit donc de très près le comportement de l'évolution du phénol. La méthode du COT n'analyse pas non plus les espèces insolubles. Si le phénol se transforme exclusivement en polymères, alors le COT a la même allure que la courbe de disparition du phénol. Dans ce cas donc, les trois courbes sont superposées.

Si nous retournons à la Fig.5.3.2.17, nous constatons qu'elle ne correspond pas vraiment à un des trois cas en particulier. Il s'agit en fait d'une juxtaposition des trois cas. Souvenons-nous, en effet, de deux points importants:

i) l'électrode oxyde le phénol, mais les produits d'oxydation n'apparaissent qu'en traces.

ii) les polymères ne se forment pas sous une densité de courant de 5 mAcm⁻². A partir de là, la Fig.5.3.2.17 est plus facile à interpréter:

Dans ces conditions, le phénol s'oxyde presque complètement en CO₂, en passant par des produits intermédiaires qui restent en faibles quantités en solution. Par contre, les **polymères** n'apparaissent pas ou presque pas.

5.3.2.1.5.2 Conditions optimales (avec $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$)

Nous présentons la Fig.5.3.2.18 ci-dessous afin de mettre encore plus en évidence la différence de comportement de l'électrode dans des conditions différentes. Cette figure présente en effet les caractéristiques d'une oxydation du phénol en polymères (ou en CO₂), qui se forment sous

des densités de courant assez élevées, telles que $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$. Les trois courbes sont parallèles et superposées, c'est-à-dire qu'elles diminuent simultanément durant quasiment toute l'expérience.

Nous pouvons donc avancer ici que l'électrode ne produit que des polymères (ou du CO_2) dans toute la première partie de l'expérience et que petit à petit, d'autres produits apparaissent ou n'arrivent plus à être oxydés. Ainsi ils restent en solution et engendrent l'écart entre les courbes vers la fin de l'expérience. Il est vrai cependant qu'il peut y avoir une simultanéité entre la formation de polymères et la combustion complète du phénol en CO_2 . Cette figure seule ne permet pas de distinguer entre les deux possibilités. Nous savons par expérience et *de visu* que le film se forme dans ces conditions.

Nous admettrons donc ici que le phénol se transforme majoritairement en **polymères** ou/et en **CO_2** et que des produits solubles peuvent apparaître en faibles quantités.

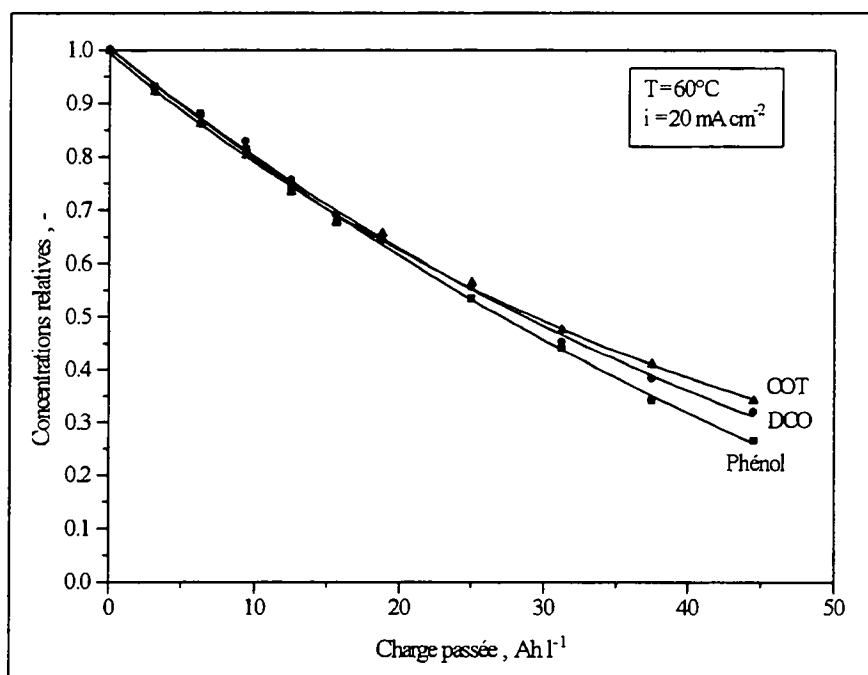


Fig.5.3.2.18 Evolution des concentrations relatives du phénol, de la DCO et du COT en fonction de la charge passée. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

5.3.2.2 CALCUL DE L'ICE EN MILIEU BASIQUE

Comme pour l'électrode Ti/IrO_2 , nous allons estimer le rendement de courant pour l'oxydation du phénol. Nous disposons de deux méthodes que nous pourrions comparer. Mais au préalable, nous allons suivre simultanément le dégagement d'oxygène en absence et en présence de phénol, ainsi que la DCO et le COT.

Nous n'étudierons pas dans cette partie toute la paramétrisation de la méthode de mesure du dégagement d'oxygène, qui visait à étudier l'influence des conditions d'oxydation sur la méthode. Nous avons simplement repris ici les mêmes conditions que pour l'électrode Ti/IrO₂, c'est-à-dire en milieu basique pour une meilleure estimation des mesures (meilleure réactivité du phénol et donc mesures plus fiables) et sous une densité de courant situant l'électrode dans un domaine où la formation des polymères est possible, à savoir $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$.

5.3.2.2.1 DEGAGEMENT D'OXYGENE ET ANALYSES

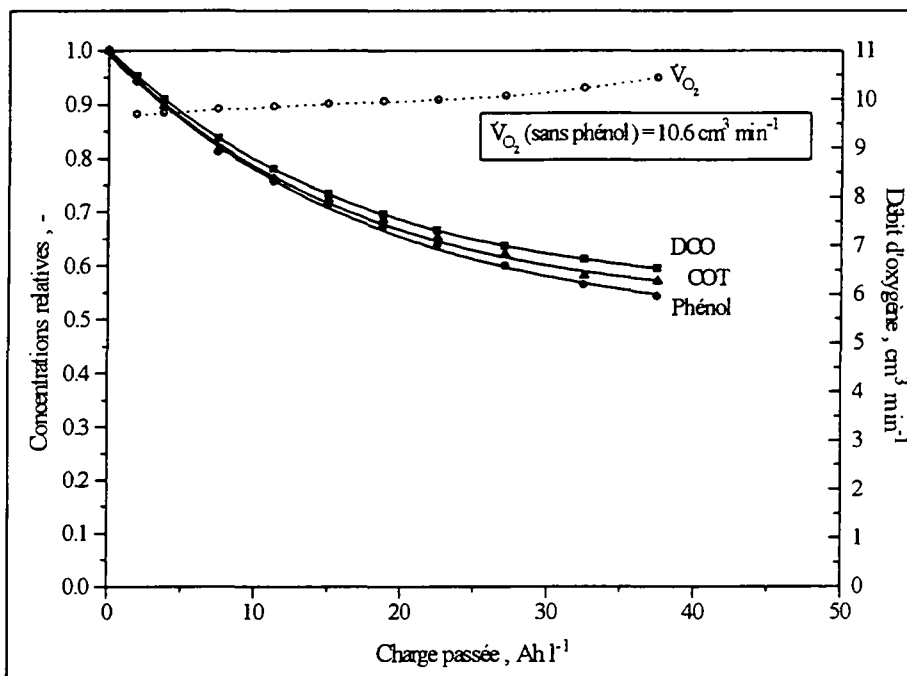


Fig. 5.3.2.19 Evolution du COT, de la DCO, de la concentration du phénol et du dégagement d'oxygène en fonction de la charge passée. pH 12, $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$ et $T = 60 \text{ °C}$.

Comme nous pouvions le prévoir, l'efficacité de l'électrode dans ces conditions n'est pas excellente. Seule un peu moins de la moitié du phénol est éliminée et nous retrouvons quasiment le même taux de disparition du phénol qu'en milieu acide. Quant à la DCO et au COT, ils diminuent simultanément, et comme le phénol. Sur ce qui a été dit plus haut, nous pouvons affirmer la présence de polymères sur l'électrode.

Sur la Fig. 5.3.2.19, nous montrons également le dégagement d'oxygène en $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ au cours de l'expérience. Mises à part les premières minutes où le débit d'oxygène diminue, juste après l'adjonction du phénol, celui-ci augmente continuellement pour atteindre quasiment sa valeur initiale (en absence de phénol et qui est de $10.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) en fin d'expérience. Nous constatons la faible différence de débit d'oxygène, signifiant en préambule que le rendement de courant pour oxyder le phénol sur l'électrode CoMn_2O_4 est faible. Nous ne le mentionnons pas dans cette section, mais ce rendement est encore plus faible en milieu acide. Ainsi la lecture du débit d'oxygène est difficile et trop sujette à l'erreur. C'est pourquoi nous avons préféré travailler en milieu basique.

5.3.2.2.2 CALCUL DE L'ICE

A partir de la DCO et du dégagement d'oxygène, nous pouvons calculer le rendement de courant (ICE) par les deux méthodes proposées par Comninellis [48]. Nous les avons d'ailleurs reportés sur la Fig.5.3.2.19, en fonction de la charge passée.

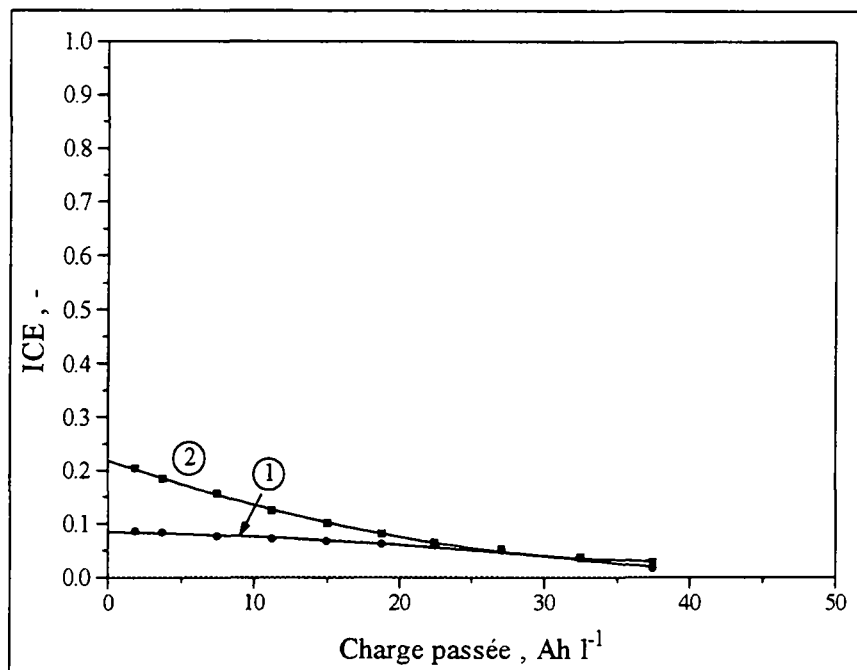


Fig.5.3.2.20 Rendements de courant calculés par la méthode du dégagement d'oxygène ① et par la méthode de la DCO ②, en fonction de la charge passée.

Par les deux méthodes, les rendements calculés sont relativement faibles et diminuent au cours de l'expérience. En effet, car comme le phénol disparaît, toujours moins de courant est utilisé pour la réaction d'oxydation. Par la méthode du dégagement d'oxygène, le rendement $ICE)_{O_2}$ diminue environ de moitié entre le début et la fin de l'expérience, à l'image du phénol. Par la méthode de la DCO, le rendement $ICE)_{DCO}$ est plus élevé, mais les deux se rejoignent vers la fin.

L' $ICE)_{O_2}$ représente le rendement de courant (par déduction du dégagement d'oxygène) réellement utilisé pour oxyder le phénol. L' $ICE)_{DCO}$ devrait théoriquement se superposer sur ce dernier. Cependant, l'écart entre les deux méthodes peut être considéré comme l'erreur que nous faisons sur la DCO, puisqu'elle est surévaluée par la présence de produits insolubles. Vers la fin de l'expérience, les deux courbes se rejoignent, indiquant une concordance des deux méthodes probablement due au faible taux de formation des polymères (au profit d'autres produits) à ce moment-là. Ainsi donc, sur tout ce qui a été dit jusqu'à maintenant sur les polymères, nous pouvons avancer que la différence de rendement est essentiellement due à la présence de polymères insolubles et que cet écart constitue la fraction de courant utilisé pour leur formation. En reprenant le même schéma de calcul que pour l'électrode Ti/IrO₂, nous allons quantifier la transformation du phénol en polymères:

1° Rendements de courant moyens

Le calcul des rendements de courant moyens sur toute l'expérience, est donné par l'expression suivante, où CP est la charge passée, en Ahl⁻¹:

$$\overline{\text{ICE}} = \frac{\int_0^{\text{CP}} \text{ICE} \cdot d(\text{CP})}{\text{CP}} \quad [-] \quad (5.3.2.2)$$

Ainsi, pour les 2 méthodes:

$$\overline{\text{ICE}}_{\text{O}_2} = \frac{2.208}{37.5} = 0.059 \quad [-] \quad \overline{\text{ICE}}_{\text{DCO}} = \frac{3.587}{37.5} = 0.096 \quad [-]$$

Le rendement de courant utilisé pour former les polymères se calcul donc par la différence de ces deux valeurs:

$$\overline{\text{ICE}}_{\text{Poly}} = \overline{\text{ICE}}_{\text{DCO}} - \overline{\text{ICE}}_{\text{O}_2} = 0.096 - 0.059 = 0.037 \quad [-]$$

Ce rendement, proche de 4%, ne peut évidemment pas être plus grand que le rendement réel calculé par la méthode du dégagement d'oxygène.

2° Charge passée

| | |
|------------------------|---|
| Durée de l'expérience: | 10 heures |
| Courant: | 3 A |
| Volume de solution: | 0.8 l |
| [PhOH] au départ: | 1.08 gl ⁻¹ (mesuré par HPLC) |

$$\text{Charge totale passée:} \quad 3 \text{ (A)} \cdot 10 \text{ (h)} \cdot 3600 \text{ (s)} = 1.08 \cdot 10^5 \text{ Coulombs}$$

$$\begin{aligned} &\text{Charge utilisée} \\ &\text{pour les polymères:} \quad 1.08 \cdot 10^5 \cdot 0.037 = 3.97 \cdot 10^3 \text{ Coulombs} \end{aligned}$$

3° Nombre de moles d'électrons échangés

$$\text{Moles d'électrons:} \quad 3.97 \cdot 10^3 / 96487 = 4.12 \cdot 10^{-2} \text{ moles d'électrons}$$

Connaissant le nombre total d'électrons échangés pour oxyder le phénol (uniquement en polymères), ainsi que la quantité totale de phénol transformé, nous déterminerons le nombre d'électrons libérés par mole de phénol.

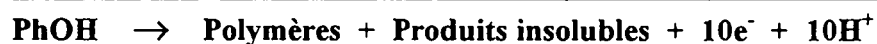
4° Phénol transformé

| | |
|---|---|
| moles de phénol au départ (dans 0.8 l): | $9.21 \cdot 10^{-3}$ mole |
| moles de phénol à la fin (dans 0.8 l): | $4.98 \cdot 10^{-3}$ mole |
| moles de phénol transformées: | $4.23 \cdot 10^{-3}$ moles (dans 0.8 l) |

5° Nombre de moles d'électrons libérés par mole de phénol (N_{PhOH})

$$N_{\text{PhOH}} = 4.12 \cdot 10^{-2} / 4.23 \cdot 10^{-3} = 9.74 \quad (\cong 10 \text{ moles d'électrons par mole de phénol})$$

Ce résultat paraît quelque peu surprenant. Il est en effet difficile de concevoir que le phénol libère 10 électrons en s'oxydant en polymères uniquement. D'ailleurs Izumi [65] propose que seulement deux électrons sont échangés entre le phénol et les polymères. Mais pour lui, les polymères sont de simples espèces biphenyliques. Si nous admettons maintenant et sur la base de la Fig.5.3.2.19, qu'éventuellement d'autres espèces peuvent apparaître lors de l'oxydation du phénol, alors le résultat reste certes le même, mais les électrons se répartissent selon la fréquence d'apparition de chacun des autres produits. Un schéma plus réaliste et plus conforme peut donc être proposé:



Comme nous pouvons le constater, nous sommes maintenant mieux à même de comprendre toute la difficulté qui réside dans l'élaboration d'un tel modèle. Cependant, la démarche est très fiable et pourrait permettre d'édifier des résultats très intéressants et inattendus sur les polymères du phénol. Par contre, trop de paramètres difficilement estimables, comme la nature et la quantité de tous les produits formés sur l'électrode, font ici défaut, laissant l'étude au libre cours de plusieurs suppositions.

5.3.3 L'ELECTRODE PbO₂

5.3.3.0 INTRODUCTION

L'électrode d'oxyde de plomb est largement utilisée lors de procédés électrochimiques. Elle est peu coûteuse et facile à préparer. Comme nous l'avons d'ailleurs mentionné dans la partie expérimentale, il y a plusieurs méthodes de déposition du PbO₂ sur une électrode. Cette partie vise donc l'étude du comportement de deux électrodes de PbO₂, préparées dans des conditions différentes.

Il s'agit dans un premier temps d'une électrode dont l'oxyde est formé simplement par polarisation anodique d'une plaque de plomb dans l'acide sulfurique (l'électrode Pb/PbO₂). Puis dans un deuxième temps, nous présenterons un peu plus brièvement, le comportement d'une électrode préparée par polarisation anodique du support Ti/IrO₂ dans une solution de Pb(NO₃)₂ (électrode Ti/IrO₂/PbO₂).

L'intérêt ici, est donc de comparer ces deux électrodes. Notons encore que ces essais préparatifs se feront uniquement en milieu acide, vu la faible stabilité du PbO₂ en milieu basique.

5.3.3.1 L'ELECTRODE Pb/PbO₂

5.3.3.1.1 ELECTRODE NEUVE

Par cette première expérience, nous allons montrer le comportement d'une électrode neuve lors de l'oxydation du phénol. Par souci de comparaison, nous avons repris les mêmes conditions que celles qui avaient été fixées pour l'électrode Ti/IrO₂ et l'électrode spinelle (à la densité de courant près). Pour l'électrode Pb/PbO₂, ces conditions ne sont pas optimales, mais elles assurent néanmoins une bonne efficacité de l'électrode et permettront de tirer des parallèles entre les différentes électrodes étudiées dans ce travail.

| | | |
|---------------------------------|----------|---|
| Conditions d'électrolyse | <i>i</i> | 30 mAcm ⁻² |
| | pH | 2 (Na ₂ SO ₄ 5 %, le pH est maintenu constant par adjonction de H ₂ SO ₄ 1 M) |
| | T | 60 °C |
| | [Phénol] | 1 gl ⁻¹ (10.64 mM) |

5.3.3.1.1 Disparition du phénol et apparition des produits

Comme nous pouvons le constater sur la Fig.5.3.3.1, l'efficacité de l'électrode Pb/PbO₂ est excellente. Le phénol disparaît très rapidement au début de l'électrolyse et est complètement éliminé après seulement 15 Ah l⁻¹. C'est donc le type d'électrode le plus efficace que nous ayons vu jusqu'à présent, en tout cas en ce qui concerne l'oxydation du phénol.

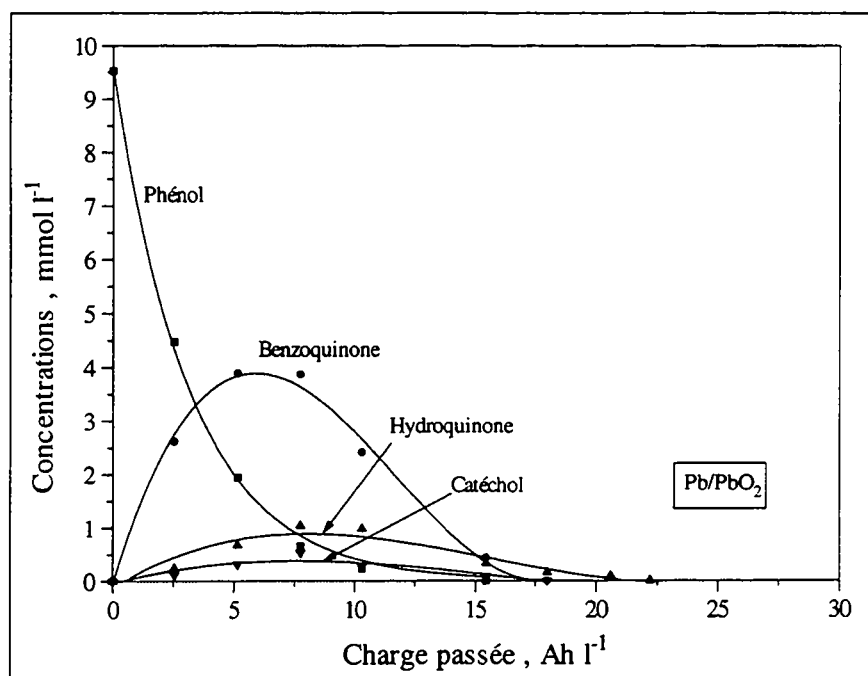


Fig.5.3.3.1 Evolution de la concentration du phénol et des produits d'oxydation en fonction de la charge passée. Anode: Pb/PbO₂, T = 60 °C, i = 30 mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

Quant aux produits de formation, ils apparaissent dans des quantités non négligeables et dans les mêmes proportions que pour l'électrode Ti/IrO₂. C'est effectivement la benzoquinone qui est prédominante, suivie de l'hydroquinone et du catéchol. Nous observons cependant que les produits se forment, passent par un maximum de concentrations, puis disparaissent à leur tour. Ces produits sont donc oxydés en d'autres produits, comme par exemple en acides ou encore en CO₂. En tout cas, à l'inverse de l'électrode Ti/IrO₂, leur concentration ne tend pas à se stabiliser. C'est pourquoi pour comprendre comment disparaît le phénol, nous avons suivi le COT durant toute l'expérience. Nous y reviendrons d'ailleurs ultérieurement, mais avant cela, nous montrerons la sélectivité de la réaction, ainsi que les rendements de courant relatifs aux principaux produits d'oxydation.

5.3.3.1.2 Rendements de courant

Nous avons calculé les rendements de courant par rapport à chacun des trois produits majoritaires. Ces rendements constituent donc la fraction de courant utilisé pour former un des trois produits en particulier. Par déduction de la charge totale passée pendant l'expérience, nous déterminons le rendement de courant pour le dégagement d'oxygène. Nous constatons sur

la Fig.5.3.3.2, que les rendements de courant pour former les produits sont maximums au début de la réaction. Dans le cas de la benzoquinone, il atteint près de 15 % du courant total, mais il diminue rapidement, alors que pour l'hydroquinone et le catéchol, ils sont faibles (environ 0.5 et 0.2 % au maximum) et ne diminuent que lentement. Le rendement pour le dégagement d'oxygène suit donc le phénomène inverse. Il est minimum au début de l'électrolyse, puis il augmente au fur et à mesure que les produits disparaissent. En fin d'expérience, lorsqu'il n'y a plus de produits en solution, le courant utilisé pour former l'oxygène tend vers la valeur du courant total appliqué (rendement de 100 %). A ce moment-là, il n'y a plus guère qu'une réaction électrochimique dans la cellule, la formation d'oxygène.

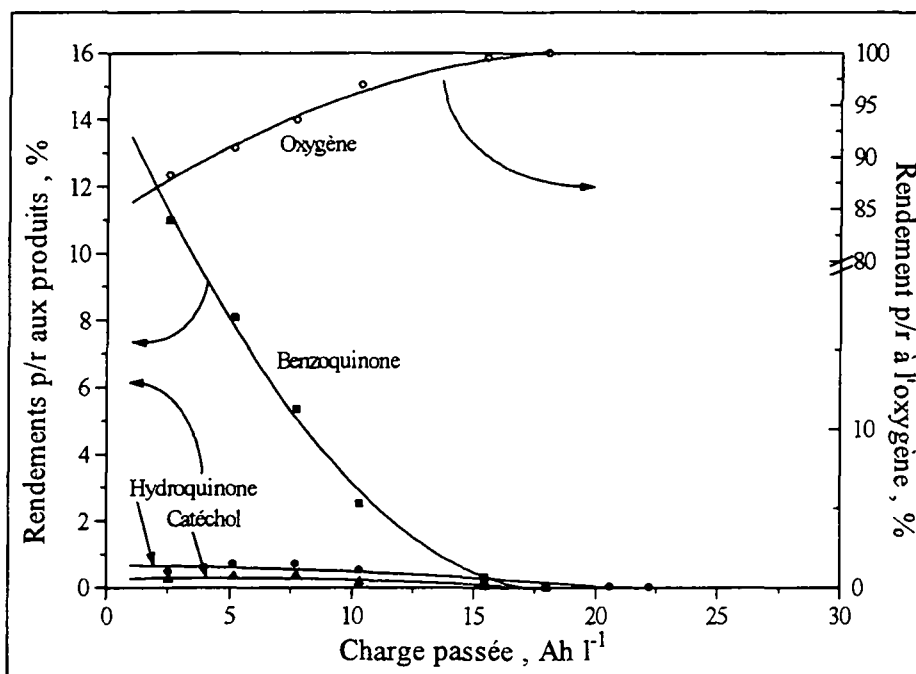


Fig.5.3.3.2 Rendements de courant relatifs aux produits d'oxydation et au dégagement d'oxygène, en fonction de la charge passée. Anode: Pb/PbO₂, T = 60 °C, i = 30 mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

5.3.3.1.1.3 Sélectivités

Toujours pour la même expérience, nous montrons sur la Fig.5.3.3.3 les différentes sélectivités de la réaction, par rapport aux trois produits d'oxydation principaux. Rappelons brièvement comment elles sont calculées et ce qu'elles représentent:

$$S_1 = \frac{[\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}] + [\text{Catéchol}]}{[\text{Phénol transformé}]}$$

$$S_2 = \frac{[\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}]}{[\text{Phénol transformé}]}$$

$$S_3 = \frac{[\text{Catéchol}]}{[\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}]}$$

S₁ est la sélectivité de la réaction par rapport aux produits aromatiques formés. S₂ exprime la sélectivité de la réaction pour les produits aromatiques et substitués en position para. S₃ représente la sélectivité de la réaction pour former des produits aromatiques substitués en position ortho par rapport à ceux substitués en para.

Deux faits évidents ressortent de la Fig.5.3.3.3. Tout d'abord les courbes S_1 et S_2 sont très proches, puisque S_2 est la sélectivité des produits substitués en para. Et comme le catéchol est le seul produit substitué en ortho et qu'il n'apparaît qu'en faibles quantités, alors le comportement de S_1 et S_2 est similaire. D'ailleurs S_3 appuie cette remarque. D'autre part, l'allure des courbes découle directement de celle du produit formé majoritairement, ici la benzoquinone. C'est-à-dire que les sélectivités de la réaction relatives à la benzoquinone (encore une fois S_1 et S_2) passent par un maximum, puis diminuent pour finalement tendre vers zéro, lorsque les produits disparaissent.

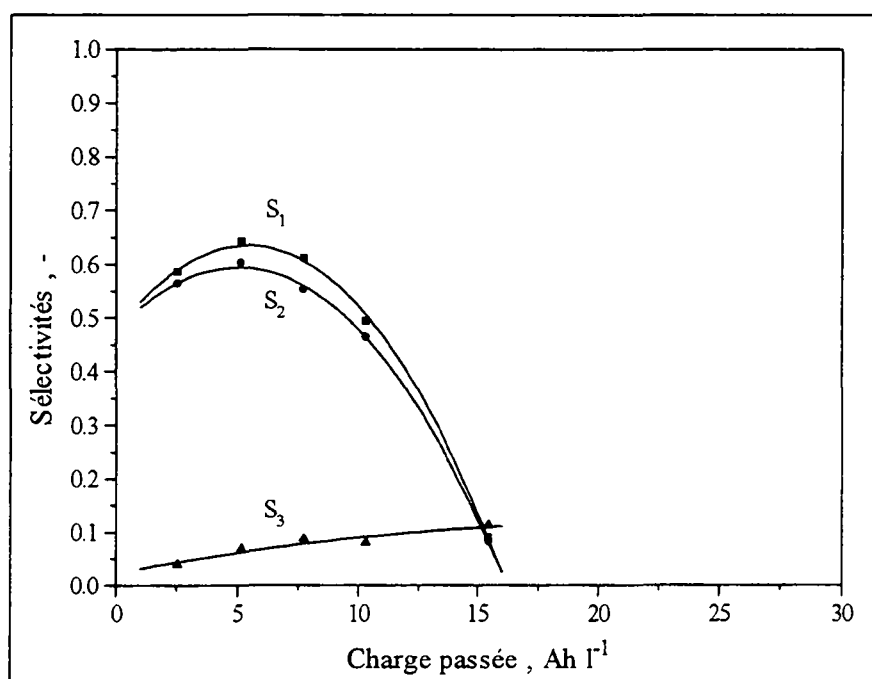


Fig.5.3.3.3 Sélectivités lors de la formation des produits d'oxydation par rapport au phénol transformé, en fonction de la charge passée. Anode: Pb/PbO₂, T = 60 °C, i = 30 mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

Notons que la sélectivité de la réaction pour former les produits aromatiques est très élevée, car jusqu'à un taux de conversion (X) du phénol d'environ 80 % (après une charge de 5 Ah l⁻¹), elle se situe entre 60 et 70 %. Puis elle diminue progressivement avec l'augmentation de X. Quant à S_3 , seule cette sélectivité semble augmenter constamment. Nous ne l'avons pas reportée au-delà de 16 Ah l⁻¹, puisque la benzoquinone et l'hydroquinone disparaissent avant le catéchol, ce qui engendrerait des sélectivités (ortho/para) infiniment grandes et dénuées de signification.

5.3.3.1.1.4 Analyses du COT et de la DCO

La Fig. 5.3.3.4 représente les concentrations relatives de la DCO et du COT au cours de l'expérience. Les deux diminuent progressivement (d'environ 70 % à la fin de l'expérience). Cependant, nous avons vu sur la Fig. 5.3.3.1 que le phénol disparaît complètement après seulement 15 Ah l⁻¹ et les produits après 17 Ah l⁻¹ (les conditions d'oxydation n'ont pas changé).

Pourtant le COT et la DCO ne sont pas nuls à ce moment-là. Cela signifie donc qu'il reste en solution du carbone organique (COT) et que les produits consomment encore de l'oxygène pour s'oxyder (DCO). Par conséquent il reste encore des produits, dérivés de la benzoquinone, de l'hydroquinone et du catéchol, et ces produits vont être oxydés à leur tour en d'autres produits, etc.

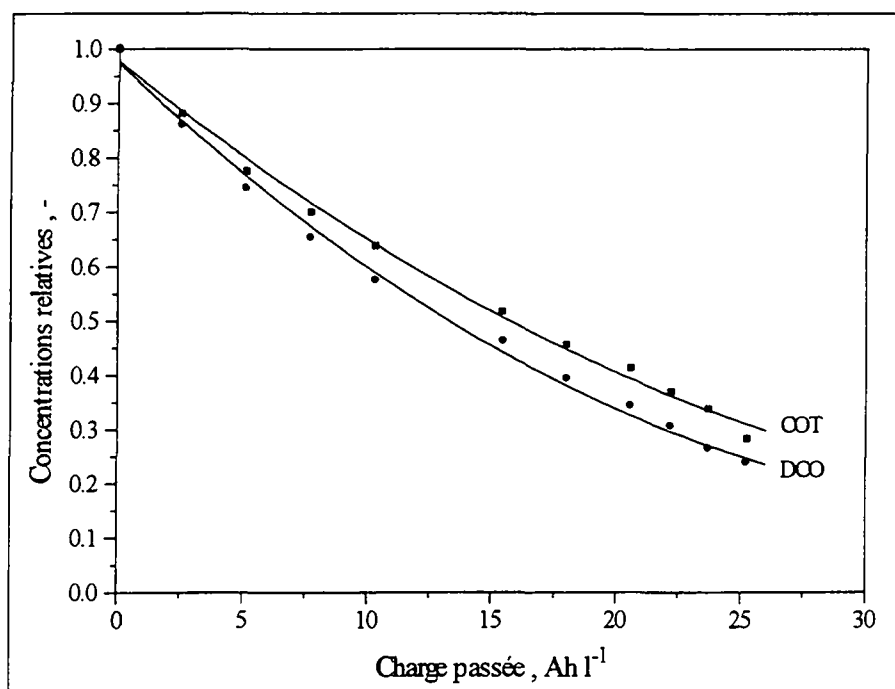


Fig.5.3.3.4 Evolution des concentrations relatives de la DCO et du COT en fonction de la charge passée. Anode: Pb/PbO₂, T = 60 °C, i = 30 mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

Certains de ces produits sont stables en solution et ne subissent plus d'oxydation supplémentaire. Ainsi le COT diminue moins rapidement, puisque ces produits restent en solution. Quant à la demande chimique en oxygène, elle continue à diminuer et devient moins importante, vu que les produits disparaissent ou/et restent en solution en ne s'oxydant plus davantage. C'est ce qui explique que la courbe de la DCO est légèrement au-dessous de celle du COT.

5.3.3.1.2 REPRODUCTIBILITE DES EXPERIENCES

Pour étudier le comportement et les caractéristiques d'un type d'électrode, nous devons effectuer plusieurs expériences. De fait nous utilisons également plusieurs électrodes. Nous allons alors étudier la reproductibilité des résultats entre ces électrodes, en suivant la disparition du phénol. Nous comparons ici trois électrodes à priori différentes, mais préparées toutefois selon le même protocole. Pour chaque électrode, nous gardons bien évidemment les mêmes conditions d'électrolyse, à savoir celles fixées précédemment.

5.3.3.1.2.1 Disparition du phénol

La Fig. 5.3.3.5 reflète une bonne reproductibilité de la méthode de déposition et des résultats que génèrent les électrodes. Les électrodes présentent donc dans l'ensemble un comportement similaire. Il y a certes de légers écarts entre les différentes courbes, mais même au maximum (vers la fin de l'expérience), ces écarts ne dépassent pas 8 %. Nous pouvons donc tolérer cette incertitude, puisqu'elle se situe encore au-dessous de la marge d'erreur généralement acceptable pour ce type d'expérience. A condition donc que les électrodes soient neuves, nous considérerons que les expériences, aussi différentes soient-elles, génèrent des résultats fiables et comparables entre eux.

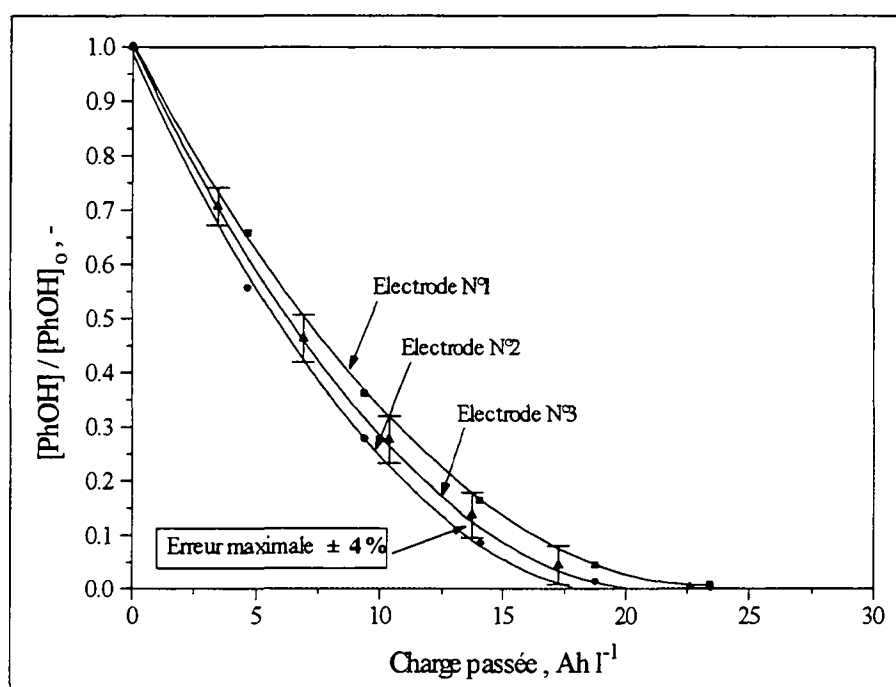


Fig.5.3.3.5 Evolution comparative de la disparition du phénol pour trois électrodes différentes, en fonction de la charge passée. Anode: Pb/PbO₂, T = 60 °C, i = 30 mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

5.3.3.1.3 DESACTIVATION DE L'ELECTRODE

Après les essais de la reproductibilité entre les électrodes, il est important de déterminer le nombre d'expériences pendant lesquelles l'électrode garde la même efficacité. Encore que cela dépende des conditions d'électrolyse qui vieilliront plus ou moins vite l'électrode, suivant qu'elles soient hostiles (température élevée, haute densité de courant, pH élevé) ou non. Pour cela, nous avons répété plusieurs fois la même expérience, toujours dans les mêmes conditions, c'est-à-dire celles qui avaient été fixées pour l'étude de l'électrode neuve.

5.3.3.1.3.1 Disparition du phénol

Après trois expériences (environ 60 $Ah\ l^{-1}$), l'électrode ne semble pas présenter de différence de comportement. La diminution du phénol est certes moins rapide, mais ces résultats font encore

partie de la marge d'erreur que nous avons définie plus haut. Dès la 5^e expérience, par contre, l'électrode commence à se détériorer et son efficacité se réduit de moitié. Ce phénomène empire lors des expériences suivantes. Après 7 ou 8 expériences, l'électrode est inutilisable.

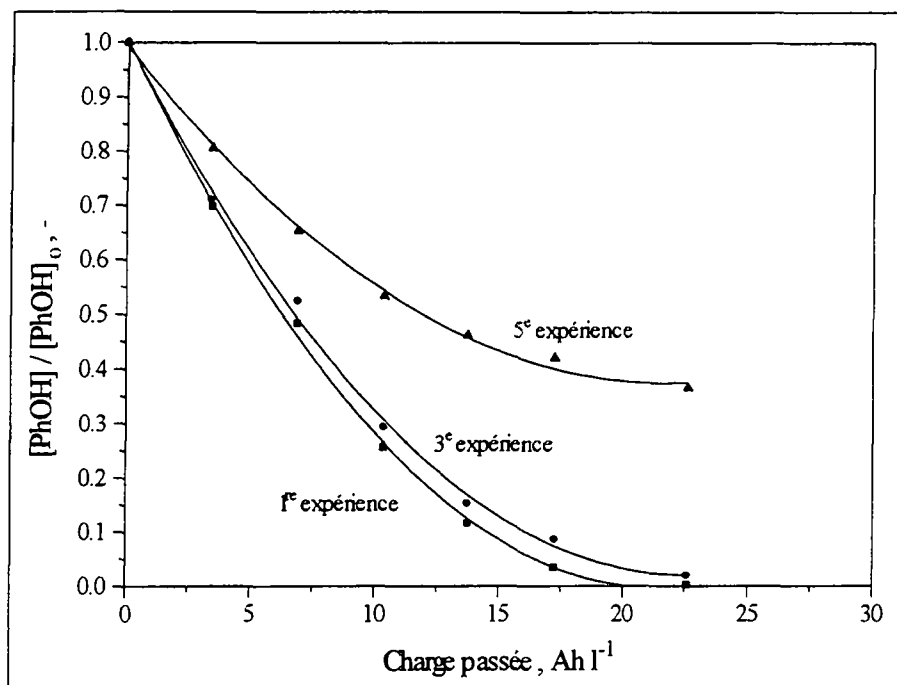


Fig.5.3.3.6 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée. Comparaison de l'efficacité de l'électrode sur la 1^{re}, 2^e et 3^e expérience. . Anode: Pb/PbO₂, T = 60 °C, i = 30 mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

L'anode connaît donc ici une altération rapide de sa surface. Nous verrons ultérieurement qu'il s'agit en fait, un peu comme pour l'électrode spinelle, de la dissolution du dépôt. Par souci de reproductibilité, nous ne ferons jamais plus de deux, voire trois expériences pour une même électrode.

5.3.3.1.3.2 Taux de vieillissement

A partir de la Fig.5.3.3.6, nous allons estimer le taux de vieillissement de l'anode au cours des 5 premières expériences. Nous comparerons le **modèle cinétique d'ordre 1** et celui de la **vitesse de disparition initiale** du phénol, sur lesquels nous nous baserons pour les calculs des constantes de vitesse k et V_i , respectivement. Pour le deuxième modèle, nous déterminerons V_i par régression linéaire en ne considérant que les trois premiers points de chaque expérience. Ceci correspond à un taux de conversion du phénol d'environ 40 à 50 %. Quant aux constantes de vitesse k , nous tiendrons compte de tous les points.

La Fig.5.3.3.7 représente les rapports des constantes de vitesse k/k° et V_i/V_i° en fonction du nombre d'expériences, où k° et V_i° sont pour la première expérience. Ces rapports indiquent en fait un taux de disparition du phénol et en faisant une nouvelle régression linéaire sur ces

points, la pente de la droite fait alors apparaître le taux de vieillissement α (en expérience⁻¹) de l'électrode.

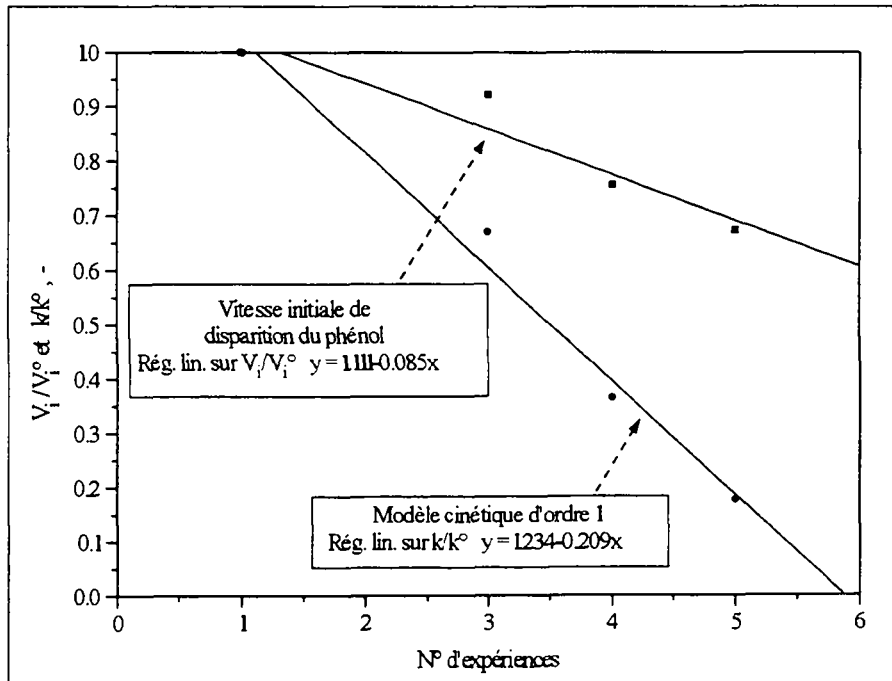


Fig.5.3.3.7 Représentation du rapport des vitesses initiales de disparition du phénol et du rapport des constantes de vitesse en fonction du nombre d'expériences.

Taux de vieillissement:

Par la vitesse initiale de disparition du phénol:

$$\alpha = 0.09 \text{ [exp}^{-1}\text{]}$$

Par le modèle cinétique d'ordre 1:

$$\alpha = 0.21 \text{ [exp}^{-1}\text{]}$$

Perte d'efficacité:

Par la vitesse initiale de disparition du phénol:

$$k^5/k^0 = 0.69 \text{ [-]} \quad 69 \%$$

d'où la perte d'efficacité:

$$100 - 69 \% = 31 \%$$

Par le modèle cinétique d'ordre 1:

$$V_i^{(5)}/V_i^0 = 0.19 \text{ [-]} \quad 19 \%$$

d'où la perte d'efficacité:

$$100 - 19 \% = 81 \%$$

Comme nous pouvons le constater, les deux modèles donnent des valeurs de α assez éloignées. En reprenant la Fig.5.3.3.6, qui représente la disparition du phénol, l'efficacité de l'électrode diminue environ de moitié. Par la vitesse de disparition initiale du phénol, nous sous-évaluons le taux de vieillissement de l'électrode, car nous ne faisons qu'une approximation sur les trois premiers points de chaque courbe. Et nous voyons qu'au début des expériences, les vitesses de disparition initiale du phénol pour les 5 expériences ne montrent pas de grandes différences. Quant au modèle cinétique d'ordre 1, qui considère tous les points des 5 expériences, il

surévalue dans ce cas le taux de vieillissement de l'électrode. Nous avons observé que l'électrode gardait une efficacité identique lors des trois premières expériences, puis celle-ci diminuait brusquement entre la 4^e et la 5^e expérience. Ainsi la régression linéaire sur les constantes de vitesse k montre une faible corrélation ($r = 0.949$) et l'erreur peut être conséquente. Nous retiendrons donc ici que les deux modèles s'appliquent mieux lorsque la perte d'activité de l'électrode est progressive. Quoi qu'il en soit, nous nous tiendrons à un maximum de trois expériences par électrode, afin de garder toute reproductibilité dans les résultats.

5.3.3.1.3.3 Tension d'anode

Nous avons également suivi la tension d'anode (vs. Hg/Hg₂SO₄·K₂SO₄ saturé) au cours de ces expériences. Lors de la première, la tension reste stable. Elle augmente légèrement à la troisième expérience, mais là aussi, reste quasiment constante. Par contre lors de la 5^e expérience, où nous avons constaté une nette diminution de l'efficacité de l'électrode, la tension d'anode augmente d'environ 600 mV par rapport à la 3^e expérience. De plus, elle semble augmenter encore pendant la même expérience. Il semble donc que le dépôt s'altère et provoque ainsi un ralentissement du transfert de charges à la surface. Ceci se traduit évidemment par un ralentissement de la réaction d'oxydation et par une diminution de l'efficacité de l'électrode.

| N° d'expérience | Tension initiale V_0 [V] | Tension finale V [V] | V/V_0 [-] | V/V_1 [-] |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| 1 | 1.23 (=V₁) | 1.27 | 1.03 | 1.03 |
| 3 | 1.35 | 1.39 | 1.03 | 1.13 |
| 5 | 1.94 | 2.10 | 1.08 | 1.71 |

Tableau 5.3.3.1. Tension d'anode (vs. Hg/Hg₂SO₄·K₂SO₄ saturé) lors de la désactivation de l'électrode. $T = 60$ °C, $i = 30$ mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

Nous avons également représenté dans le Tableau 5.3.3.1 le rapport des tensions finale et initiale pour la même expérience, ainsi que le rapport entre la tension finale à chaque expérience et la tension initiale de la première expérience. V/V_0 reste constant pour les trois premières expériences, puis augmente. Quant à V/V_1 , il varie peu pour les trois premières expériences, puis laisse apparaître comme un saut, qui se traduit par une nette augmentation de la tension d'anode lors de la 5^e expérience.

5.3.3.1.4 INFLUENCE DES CONDITIONS D'OXYDATION

Nous étudierons essentiellement l'influence de la température et de la densité de courant dans cette partie. Nous attacherons une attention toute particulière à la disparition du phénol, ainsi qu'à l'analyse de la DCO et du COT. La démarche suivie est quelque peu différente de celle pour les électrodes Ti/TrO₂ et CoMn₂O₄. Pour l'influence de la température, nous allons fixer la

densité de courant à 30 mAcm^{-2} , afin de maintenir au maximum les conditions initiales. Nous pourrions de plus estimer l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du phénol sur Pb/PbO_2 . Pour l'influence de la densité de courant par contre, nous fixerons la température à 80°C , température pour laquelle l'efficacité de l'électrode est la meilleure. Finalement, nous proposerons des conditions d'oxydation qui engendrent l'efficacité maximale de l'électrode Pb/PbO_2 .

5.3.3.1.4.1 Température

5.3.3.1.4.1.1 Disparition du phénol

La Fig.5.3.3.8 montre que la réaction d'oxydation du phénol s'accélère avec l'augmentation de la température. A 80°C par exemple, le phénol est entièrement éliminé après seulement 10 Ah l^{-1} , ce qui correspond à un peu plus d'une heure d'électrolyse. A titre de comparaison maintenant, pour une température de 20°C , l'efficacité de l'électrode Pb/PbO_2 est déjà meilleure que pour l'électrode Ti/IrO_2 à 80°C .

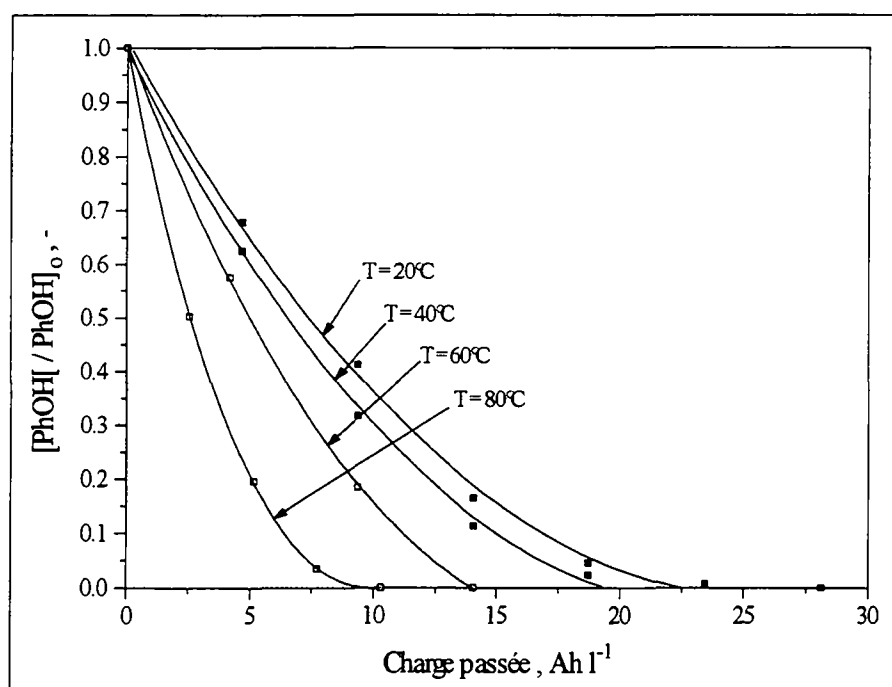


Fig.5.3.3.8 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la charge passée et de la température. Anode: Pb/PbO_2 , $T = 20, 40, 60$ et 80°C , $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

L'activité de l'électrode est ici beaucoup plus marquée que pour les deux autres types d'électrodes. L'analyse du COT reportée sur la Fig.5.3.3.11 (§ 5.3.3.1.4.1.3) met encore plus en évidence la très rapide oxydation, non seulement du phénol, mais également de tous les produits organiques en solution.

5.3.3.1.4.1.2 Energie d'activation

Par la même démarche que pour Ti/IrO_2 et CoMn_2O_4 , à partir des constantes de vitesse de disparition du phénol k_T , en sec^{-1} , nous allons pouvoir déterminer l'énergie d'activation E_a de la réaction d'oxydation du phénol sur Pb/PbO_2 . En linéarisant donc l'allure exponentielle de la disparition du phénol par rapport au temps (en secondes), nous sortons par la pente des droites, les constantes de vitesse correspondant aux différentes températures. Ainsi sur la Fig.5.3.3.9:

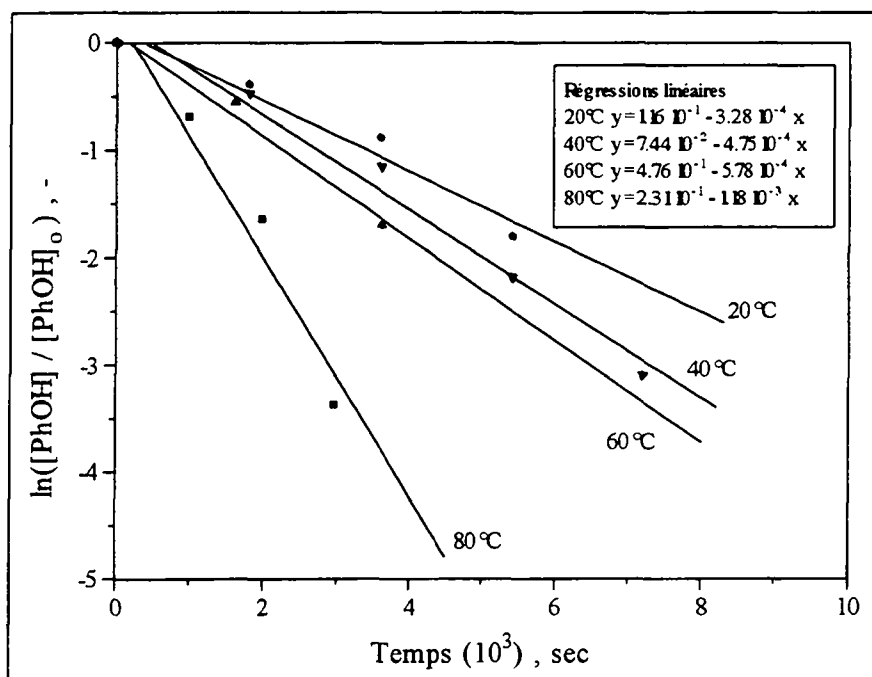


Fig.5.3.3.9 Régression linéaire sur la disparition du phénol en fonction du temps (sec). Anode: Pb/PbO_2 , $T = 20, 40, 60$ et 80 °C., $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$.

Constantes de vitesse:

| | | |
|-------------|-------------------------------|-------------------|
| $T = 20$ °C | $k_{20} = 3.28 \cdot 10^{-4}$ | sec^{-1} |
| $T = 40$ °C | $k_{40} = 4.75 \cdot 10^{-4}$ | sec^{-1} |
| $T = 60$ °C | $k_{60} = 5.78 \cdot 10^{-4}$ | sec^{-1} |
| $T = 80$ °C | $k_{80} = 2.31 \cdot 10^{-3}$ | sec^{-1} |

Si nous reportons maintenant, sur la Fig.5.3.3.10, le log de ces constantes de vitesse k_T par rapport à l'inverse de la température, en K^{-1} , nous obtenons par régression linéaire sur les quatre points, une pente de la droite qui nous permet de calculer E_a :

$$E_a = 1975.6 \cdot 8.31 \cdot 10^3 = 16.42 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$A = e^{-1.338} = 0.262 \text{ sec}^{-1}$$

Par comparaison, l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du phénol est inférieure de moitié sur l'électrode Pb/PbO₂ par rapport à l'électrode CoMn₂O₄ ($E_a \approx 30 \text{ kJmol}^{-1}$). Nous avons donc, dans l'ordre croissant des **énergies d'activation** de la réaction d'oxydation du phénol sur les trois électrodes:



Remarquons encore que l'efficacité des électrodes, à oxyder le phénol, suit exactement la même séquence inverse.

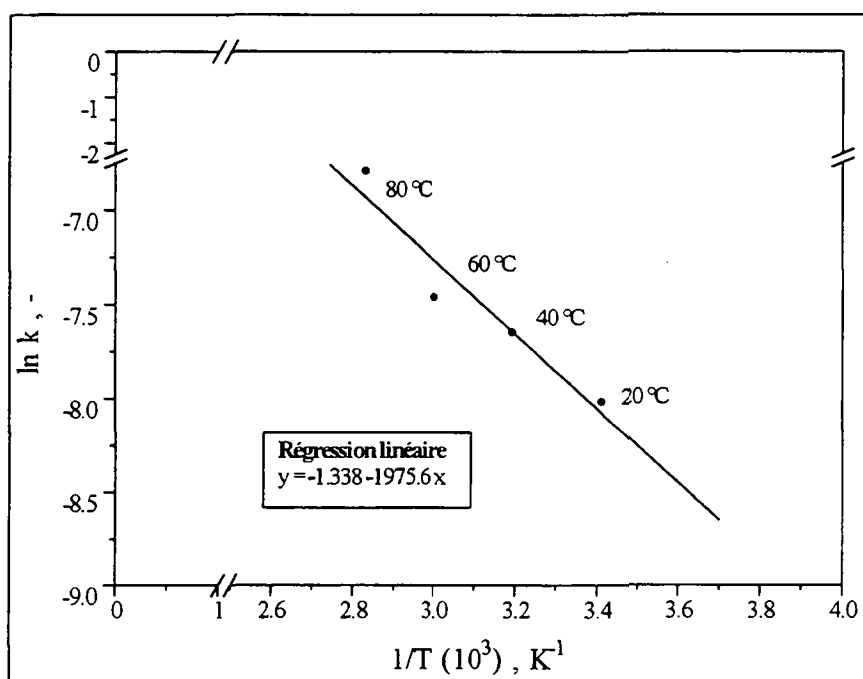


Fig.5.3.3.10 Régression linéaire sur les constantes de vitesse de disparition du phénol en fonction de $1/T (\text{K}^{-1})$, $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$.

5.3.3.1.4.1.3 Analyse du COT

Le COT indique la teneur en carbone organique de la solution au moment de l'analyse, et par conséquent, renseigne sur les produits qui peuvent encore exister à ce moment-là. Or, nous avons vu qu'à 60 °C les principaux produits d'oxydation (benzoquinone, hydroquinone et catéchol) commencent à disparaître rapidement, c'est-à-dire après environ 17 Ahl^{-1} (cf. Fig.5.3.3.1). Les produits qui restent en solution (les dérivés des trois produits principaux, des acides par exemple) sont oxydés à leur tour, pour donner finalement du CO₂.

La Fig.5.3.3.11 montre qu'à 20 et 40 °C, l'élimination du COT est lente, indiquant ainsi que les produits d'oxydation du phénol s'oxydent eux-mêmes difficilement. A 80 °C, ils disparaissent rapidement, car environ 80 % du carbone organique ont disparu à la fin de l'expérience. Ainsi

donc, l'augmentation de la température accélère l'oxydation du phénol, mais également l'oxydation des produits dérivés du phénol.

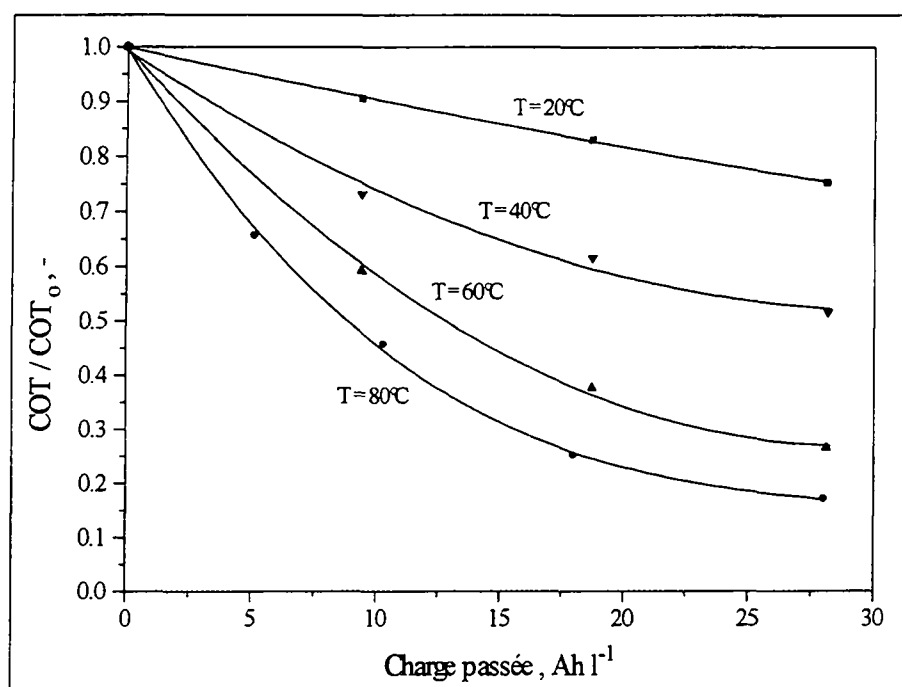


Fig.5.3.3.11 Evolution de la concentration relative du COT en fonction de la charge passée et de la température. Anode: Pb/PbO₂, $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, pH 2 et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

5.3.3.1.4.2 Densité de courant

5.3.3.1.4.2.1 Disparition du phénol

L'efficacité de l'électrode semble être la meilleure pour les plus faibles densités de courant (10 mAcm^{-2}). La Fig.5.3.3.12 montre que la disparition du phénol s'accélère, selon que la densité de courant diminue. Au-delà de 25 mAcm^{-2} , l'influence de i n'est pas déterminante, puisque nous observons sur la Fig.5.3.3.12 une sorte de "tir groupé" des courbes de disparition du phénol. L'oxydation du phénol reste toutefois très rapide, puisque même à 40 mAcm^{-2} , tout le phénol disparaît après seulement 15 Ah l^{-1} . C'est donc la température élevée qui assure à l'électrode cette excellente efficacité.

Un des buts de l'étude de la variation des conditions d'oxydation est de déterminer les conditions optimales, celles assurant la meilleure efficacité de l'électrode. C'est pourquoi nous avons réarrangé encore un peu les conditions, c'est-à-dire que nous avons augmenté la température et gardé une faible densité de courant, puisque apparemment ces conditions favorisent l'élimination rapide du phénol. Nous présentons d'ailleurs cette expérience à la Fig.5.3.3.13.

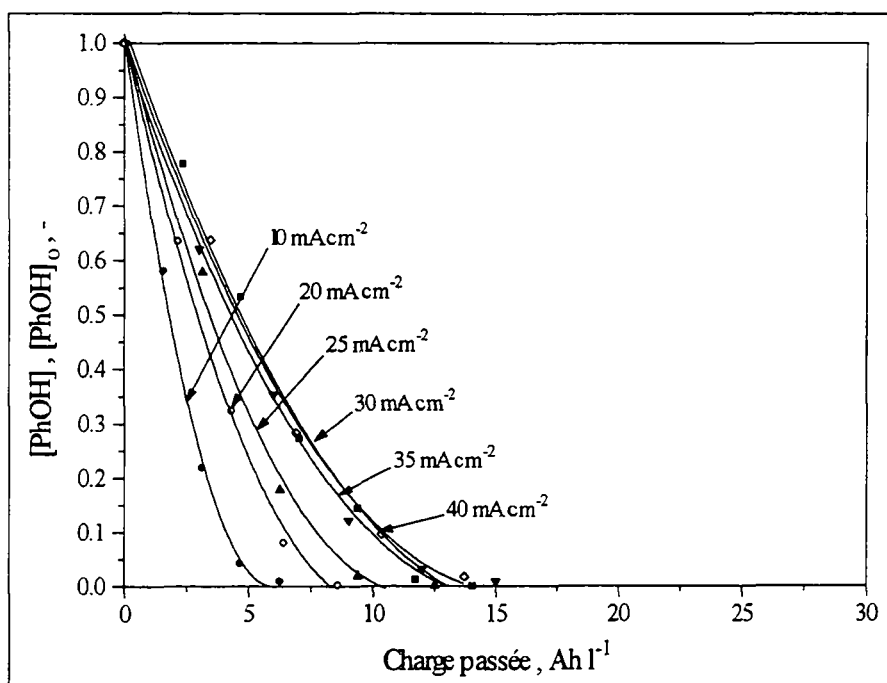


Fig.5.3.3.12 Evolution de la concentration relative du phénol en fonction de la densité de courant et de la charge passée. Anode: Pb/PbO_2 , $i = 10, 20, 25, 30, 35$ et 40 mA cm^{-2} , $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

5.3.3.1.4.3 Conditions optimales

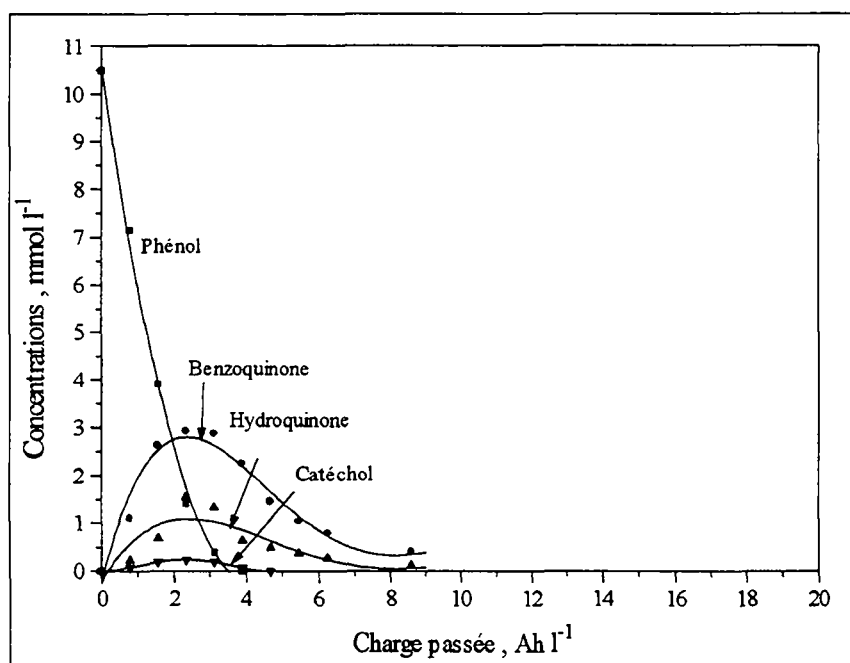


Fig.5.3.3.13 Evolution de la concentration du phénol et des produits d'oxydation en fonction de la charge passée. Anode: Pb/PbO_2 , $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

Sur la Fig.5.3.3.13, nous présentons les conditions les plus propices à une oxydation très rapide du phénol. En effet, après seulement 4 Ahl⁻¹, le phénol a complètement disparu. Quant aux produits d'oxydation, ils apparaissent en quantités non négligeables, mais ne s'éliminent pas simultanément avec le phénol, comme nous l'avions constaté pour des densités de courant plus élevées. En conclusion, les faibles densités de courant assurent certes une efficace élimination du phénol, mais ne permettent pas une oxydation complète de tous les produits organiques aussi rapide.

5.3.3.1.5 RESUME

Du point de vue de l'élimination du phénol, l'électrode Pb/PbO₂ est certainement celle qui présente la meilleure efficacité, parmi les trois électrodes étudiées dans cette partie. A 60 °C et 30 mAcm⁻², la totalité du phénol (10.6 mM) en solution disparaît en moins de 15 Ahl⁻¹ et plus de la moitié du COT et de la DCO est éliminée pendant ce même laps de temps. Parallèlement, le rendement de courant, ainsi que la sélectivité de la réaction par rapport aux produits d'oxydation du phénol augmentent tous les deux en début de réaction, puis diminuent rapidement et simultanément avec la disparition du phénol. La benzoquinone, qui est le produit intermédiaire majoritaire, engendre un rendement de courant de près de 15 %, en début de réaction et d'environ 2 % après déjà 10 Ahl⁻¹. Quant à la sélectivité, celle des produits aromatiques formés, par exemple, nous avons vu qu'elle est maximale déjà à 5 Ahl⁻¹ et qu'elle atteint jusqu'à 65 %.

Nous aurons également pu constater la bonne reproductibilité du comportement de l'électrode, sur les trois premières expériences. Au-delà, le taux de vieillissement est très élevé et l'électrode peut perdre plus de la moitié de son efficacité après seulement cinq expériences. La tension d'anode, en doublant littéralement entre la 1^{re} et la 5^e expérience, indique une altération du dépôt d'oxyde (par dissolution) assez rapide.

Finalement, nous avons vu qu'en variant les conditions d'oxydation, la disparition du phénol s'accélère et devient maximale pour les hautes températures (80-90 °C) et les faibles densités de courant (5-10 mAcm⁻²), puisque après seulement 4 à 5 Ahl⁻¹, le phénol est complètement oxydé.

5.3.3.2 L'ELECTRODE Ti/IrO₂/PbO₂

5.3.3.2.1 COMPARAISON AVEC L'ELECTRODE Pb/PbO₂

5.3.3.2.1.1 Oxydation du phénol

Nous avons appliqué pour chacune des deux électrodes (Ti/IrO₂/PbO₂ et Pb/PbO₂) les mêmes conditions d'électrolyse, à savoir la même densité de courant qui avait été fixée pour les expériences précédentes (30 mAcm⁻²) et une température qui engendre une bonne efficacité de

l'électrode ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nous présentons sur la même figure (Fig.5.3.3.14), la disparition du phénol et l'apparition des produits en fonction de la charge passée, pour les deux électrodes.

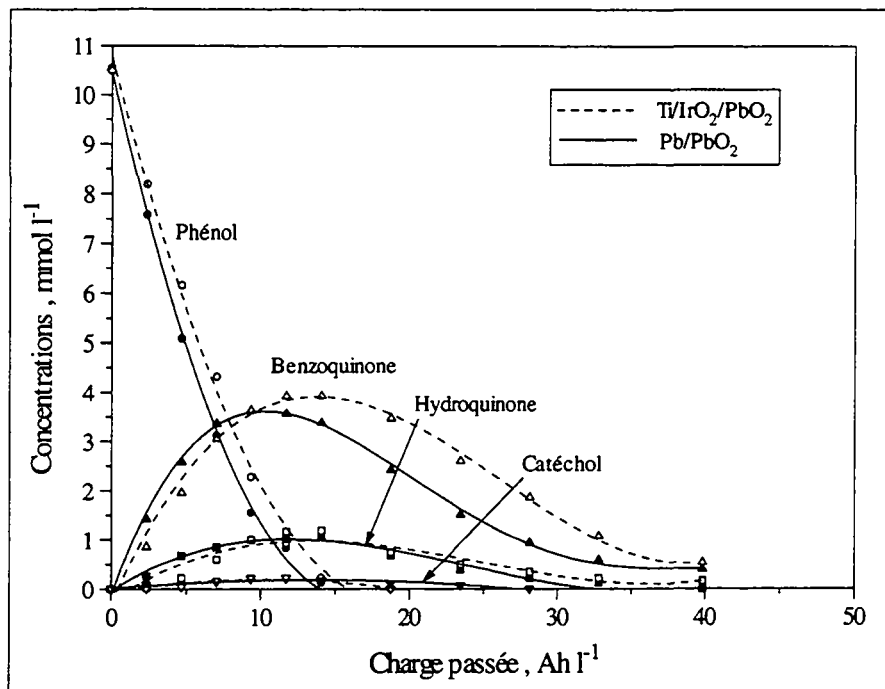
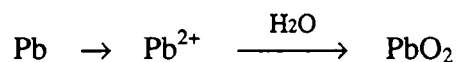


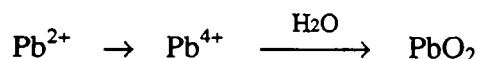
Fig.5.3.3.14 Evolution de la concentration du phénol et des produits d'oxydation en fonction de la charge passée. Comparaison entre les électrodes $\text{Ti/IrO}_2/\text{PbO}_2$ et Pb/PbO_2 . $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $i = 30\text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64\text{ mM}$.

La similitude de comportement des deux électrodes est bonne, tant au niveau de la disparition du phénol, que de la formation des produits. Nous observons certes de très faibles différences, notamment lors de l'évolution de la benzoquinone, qui dans un premier temps disparaît plus lentement pour l'électrode $\text{Ti/IrO}_2/\text{PbO}_2$, puis finalement atteint les mêmes concentrations pour les deux électrodes. La disparition du phénol est néanmoins rapide et les produits sont formés en quantité non négligeable, mais ils ne disparaissent pas aussi vite que le phénol.

Rappelons que les deux méthodes de déposition visent à former le dioxyde de plomb (Pb^{4+}) sur le support. Cependant, le plomb passe par des degrés d'oxydation différents par l'une ou l'autre méthode, avant de se stabiliser sous la forme (+IV). Ainsi, dans le cas de la polarisation anodique d'une plaque de plomb métallique dans H_2SO_4 (anode Pb/PbO_2), nous avons:



Alors que lors de la polarisation anodique du support Ti/IrO_2 dans une solution de nitrates de plomb (anode $\text{Ti/IrO}_2/\text{PbO}_2$), nous avons:



5.3.3.2.1.2 Rendements de courant

Comme nous aurions déjà pu le constater sur la Fig.5.3.3.14, il semble que la réaction d'oxydation sur $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$ est légèrement plus lente que sur Pb/PbO_2 . Dans un premier temps, la benzoquinone apparaît plus rapidement sur Pb/PbO_2 et pour une même charge passée, sa concentration est plus importante que sur $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$. Puis, c'est l'inverse. Alors que la benzoquinone continue à apparaître sur $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$, elle disparaît déjà sur Pb/PbO_2 . Le croisement des deux courbes témoigne de cette tendance.

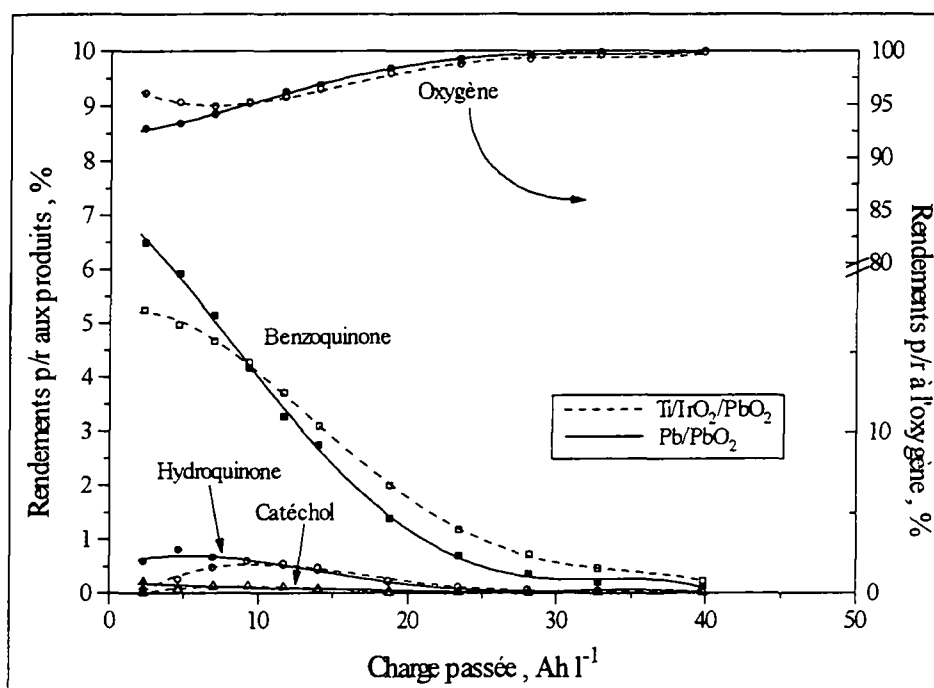


Fig.5.3.3.15 Rendements de courant relatifs aux produits d'oxydation et au dégagement d'oxygène, en fonction de la charge passée. Comparaison entre les électrodes $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$ et Pb/PbO_2 . $T = 50^\circ\text{C}$, $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64 \text{ mM}$.

De manière générale, c'est au début de la réaction que les rendements de courant relatifs aux produits d'oxydation du phénol sont les plus importants. Pour la benzoquinone, les rendements de courant avoisinent 7 % pour l'électrode Pb/PbO_2 , et 5.5 % pour l'électrode $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$. Ils diminuent ensuite rapidement au cours de l'expérience. Quant aux rendements de courant pour l'hydroquinone et le catéchol, ils sont très faibles pour les deux électrodes et diminuent ensuite progressivement.

Le rendement de courant pour le dégagement d'oxygène, quant à lui, suit évidemment la tendance inverse. Il atteint son maximum lorsque les produits d'oxydation ont disparu. Finalement, l'allure des courbes des rendements de courant pour les deux électrodes témoigne d'un comportement similaire de celles-ci.

5.3.3.2.1.3 Sélectivités

Rappel: $S_1 = [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}] + [\text{Catéchol}] / [\text{Phénol transformé}]$
 $S_2 = [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}] / [\text{Phénol transformé}]$
 $S_3 = [\text{Catéchol}] / [\text{Benzoquinone}] + [\text{Hydroquinone}]$

Le décalage entre les vitesses d'apparition des produits se retrouve sur la Fig.5.3.3.16. Ainsi S_1 et S_2 pour $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$ sont inférieures en début d'expérience à S_1 et S_2 pour Pb/PbO_2 . Et c'est évidemment l'inverse vers la fin de l'expérience. Toutefois, les sélectivités moyennes sur toute la durée de l'expérience sont égales pour les deux électrodes.

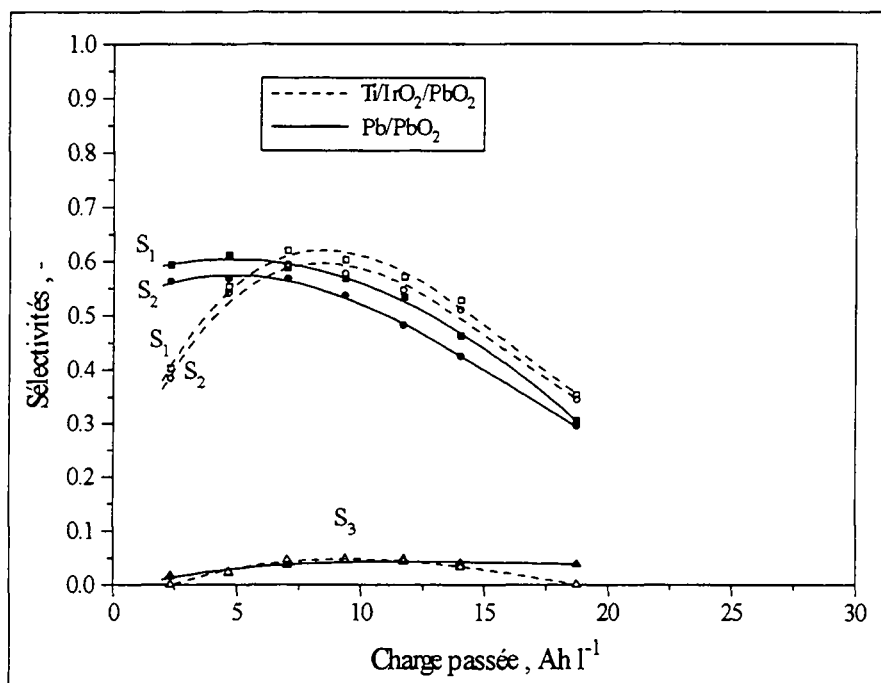


Fig.5.3.3.16 Sélectivités lors de la formation des produits d'oxydation par rapport au phénol transformé, en fonction de la charge passée. Comparaison entre les électrodes $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$ et Pb/PbO_2 . $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $i = 30\text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} 2$ et $[\text{PhOH}] = 10.64\text{ mM}$.

5.3.3.2.1.4 Analyses du COT et de la DCO

A propos des deux électrodes et de la Fig.5.3.3.17, le comportement de celles-ci ne présente pas de différences particulières, si ce n'est que l'écart entre les courbes, dû au démarrage un peu moins rapide de la réaction sur $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$. Le COT et la DCO diminuent progressivement au cours de l'expérience, respectivement d'environ 60 % et 70 % en fin d'expérience. Nous concluons simplement ici en disant que les deux électrodes offrent les mêmes caractéristiques.

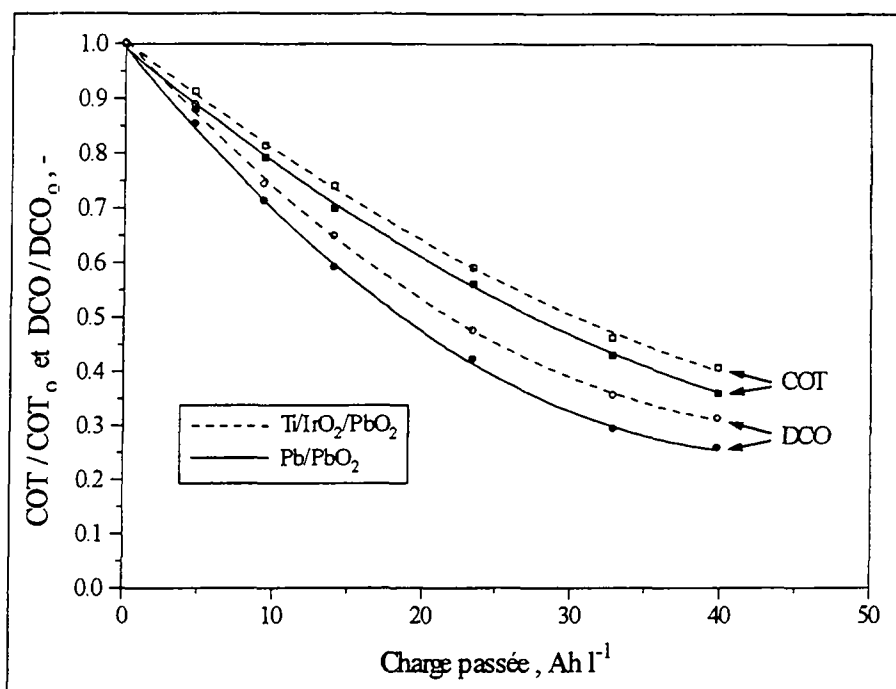


Fig.5.3.3.17 Evolution des concentrations relatives de la DCO et du COT en fonction de la charge passée. Comparaison entre les électrodes Ti/IrO₂/PbO₂ et Pb/PbO₂. T = 50 °C, i = 30 mAcm⁻², pH 2 et [PhOH] = 10.64 mM.

5.3.3.2.1.5 Dosage du plomb

En étudiant la désactivation de l'électrode (§5.3.3.1.3), nous avons observé une nette diminution de son efficacité. Nous avons parlé d'une altération du dépôt découlant d'une éventuelle dissolution de celui-ci. Nous avons alors procédé à un dosage du plomb après la première expérience sur chacune des deux électrodes. Nous avons repris les mêmes conditions que pour l'étude de la désactivation, à savoir:

| | |
|---------------|-------------------------------|
| T | 60°C |
| i | 30 mAcm ⁻² |
| pH | 2 |
| [PhOH] | 1 gl ⁻¹ (10.64 mM) |
| Charge passée | 30 Ahl ⁻¹ |
| Volume | 160 ml |

Le dosage a ensuite été réalisé par spectroscopie d'émission plasma ICP et nous obtenons la quantité de plomb perdue par les deux électrodes, en mg de plomb pour chaque Ah:

| | |
|---------------------------------------|----------------|
| Pb/PbO ₂ | 0.47 mg(Pb)/Ah |
| Ti/IrO ₂ /PbO ₂ | 0.27 mg(Pb)/Ah |

Ainsi donc, la perte de dépôt par dissolution est plus importante sur le support en Pb. Cette électrode semble moins bien supporter les conditions d'électrolyse. Il faut cependant relativiser cette perte, puisque nous avons constaté qu'après une seule expérience, l'efficacité de l'électrode n'était guère modifiée. D'ailleurs, ces deux valeurs ne représentent pas plus de 1 % de la masse totale de dépôt sur chaque électrode. Nous avons en effet analysé 2.24 mg de Pb dans la solution (160 ml) où se trouvait l'électrode Pb/PbO₂ et seulement 1.28 mg pour l'électrode Ti/IrO₂/PbO₂. Pour l'électrode Pb/PbO₂, il y a deux types de dissolution du plomb.

D'une part, le dépôt lui-même (Pb⁴⁺) se dissout et passe en solution, et d'autre part le plomb du support (Pb) se dissout en ions bivalents (Pb²⁺). Il s'agit ici de la corrosion du plomb. Ainsi donc, pour cette électrode, il y a en quelque sorte deux sources possibles d'où peut provenir la dissolution du plomb. C'est pourquoi elle est plus importante que pour l'électrode Ti/IrO₂/PbO₂.

Remarque: Selon Comminellis [76], la corrosion anodique de PbO₂ augmente dans des conditions qui favorisent la formation de H₂O₂, c'est-à-dire: concentration de H₂SO₄ élevée, moyenne à faible température et absence de cations métalliques (Mn²⁺, Fe²⁺).

5.3.3.2.2 RESUME

En comparant une à une ces deux électrodes recouvertes de PbO₂, nous avons pu constater que malgré les méthodes de déposition de l'oxyde différentes, elles présentent en tout point un comportement semblable. L'électrode Pb/PbO₂, qui a été précédemment définie comme étant la plus efficace des électrodes étudiées dans cette partie, montre cependant une disparition du phénol légèrement plus rapide. Quant au rendement de courant et à la sélectivité, ils sont comparables pour les deux électrodes.

Nous avons également pu mettre en évidence la corrosion du plomb sur les deux électrodes. Si pour Ti/IrO₂/PbO₂ elle apparaît plus importante, elle reste néanmoins assez faible par rapport à la masse de PbO₂ déposée. Par contre, il semble que même cette légère perte d'oxyde soit déjà à la base d'une perte d'efficacité des électrodes.

6. DISCUSSION FINALE

6.1 OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU PHENOL

Comme nous avons pu le constater lors des expériences, ou encore au travers de la littérature, le mécanisme d'oxydation du phénol est des plus complexes. Il se déroule en plusieurs étapes consécutives ou parallèles, et généralement, celles-ci peuvent être influencées par bons nombres de paramètres, comme la nature de l'électrode utilisée et les conditions d'oxydation. Il serait donc prétentieux, de vouloir établir un mécanisme unique et applicable à tout type de situation. C'est pourquoi nous nous proposons ici de discuter, au vu de nos résultats expérimentaux et des suggestions émises par la littérature, quelques uns des points qui nous paraissent fondamentaux et qui nous permettrons d'avoir une idée plus globale sur le processus.

Si nous considérons donc l'oxydation électrochimique du phénol, en faisant pour l'instant abstraction du type d'électrode utilisée, il convient de fractionner l'approche du mécanisme en deux étapes bien distinctes. Tout d'abord, nous allons nous focaliser uniquement sur la (ou les) réaction(s) d'oxydation qui se déroule avant le dégagement d'oxygène. Puis, nous nous pencherons sur celles qui se produisent simultanément avec le dégagement d'oxygène.

6.1.1 AVANT LE DEGAGEMENT D'OXYGENE

6.1.1.1 Formation du radical phénoxy, première étape

La première étape d'oxydation du phénol qui se déroule avant le dégagement d'oxygène est celle qui engendre la formation du radical phénoxy. Nous montrons sur la Fig.6.1, pour des raisons de simplification, le cas d'une réaction en milieu basique, c'est-à-dire à partir de la forme déprotonée du phénol (phénate). A pH acide, le résultat est le même, seule la déprotonation change et se fait par l'attaque d'un radical hydroxyle.

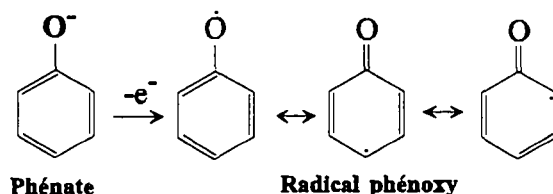


Fig.6.1 Formation du radical phénoxy à partir du phénate.

Cette réaction électrochimique est très rapide et le transfert d'électrons s'effectue par "sphère externe" (pas de formation ou de rupture de liaison chimique). Dans ce cas, le phénol n'est pas en contact direct avec l'électrode, mais reste dans un plan externe d'Helmoltz. C'est pourquoi cette première étape ne dépend pas en principe de la nature de l'électrode (Fig.6.2).

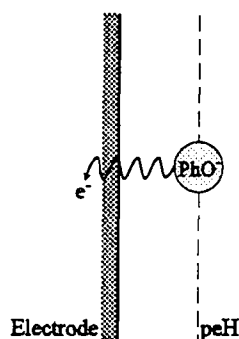
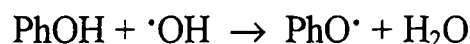


Fig.6.2 Réaction électrochimique entre le phénate et l'électrode sur le plan externe d'Helmoltz.

Les mesures par voltamétrie cyclique sur les électrodes de platine et Ti/IrO_2 ont permis de mettre en évidence cette étape électrochimique, avant le dégagement d'oxygène, car en présence de phénol, un pic de courant d'oxydation apparaît sur les voltamogrammes à un potentiel d'environ 140 mV (vs. $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ sat.). A partir de la hauteur de ces pics en fonction notamment de la concentration de phénol, nous avons pu déterminer le coefficient de diffusion du phénol en milieu aqueux. Les valeurs ainsi obtenues ($D_{(\text{Pt})} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_{(\text{IrO}_2)} = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) coïncident parfaitement avec celle donnée par la littérature ($D_{(\text{lit.})} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), montrant que la réaction d'oxydation du phénol n'est pas limitée par le transfert de charge, mais bien par la diffusion du phénol (réaction électrochimique rapide).

En résumé, cette réaction peut avoir lieu, en principe, sur n'importe quel type d'électrode polarisée anodiquement et dans des conditions de potentiel requises. Le caractère catalytique ou non d'une électrode n'a alors en principe, que peu d'importance. Cependant, la réaction de formation du radical phénoxy se révèle particulièrement favorisée par le milieu basique. La réaction du transfert électronique entre le phénate et l'électrode, est directe. En milieu acide, par contre, des mesures par polarisation stationnaire sur PbO_2 et en présence de phénol (cf. § 2.2.4.3.3) ont permis à Fleszar [61] d'arriver à la conclusion que l'oxydation du phénol ne tient pas d'une réaction directe avec l'électrode, c'est-à-dire d'une réaction électrochimique, mais plutôt de la participation des radicaux hydroxyles. Ainsi, la première étape de l'oxydation du phénol en milieu acide, consiste en une réaction chimique avec les radicaux hydroxyles, suivi de la formation du radical phénoxy:



L'attaque des radicaux hydroxyles sur le phénol est peu sélective et peut s'effectuer aussi bien en position ortho que para ou que sur le groupe hydroxyle. Le phénol peut stabiliser l'une ou l'autre de ces trois formes radicalaires par mésomérie. Nous allons voir maintenant, tant en milieu acide que basique, une des conséquences fondamentales de la formation préalable des radicaux phénoxy: la formation des **polymères du phénol**, simultanément avec le dégagement d'oxygène.

6.1.2.1 Formation des polymères

Les radicaux phénoxy sont donc les premiers produits d'oxydation du phénol, mais également les espèces de départ de la formation d'un film de polymères, par une suite d'étapes radicalaires (initiation, propagation et terminaison, cf. § 2.2.4.5.4). Peu d'études jusqu'à présent, n'ont essayé de mettre en évidence ce phénomène. Cependant, deux travaux [48], [65] ont montré, sur une électrode de platine d'une part, l'influence des conditions d'oxydation sur la formation du film, ainsi que sur le rendement de courant de la réaction d'oxydation du phénol et d'autre part, l'apparition des polymères par des mesures de voltamétrie cyclique.

Pour cette dernière étude, il s'avère qu'un pic d'oxydation du phénol apparaît lors du premier balayage avant le dégagement d'oxygène (à environ 500 mV vs. Hg/HgO), à pH basique. Lors du second cycle, par contre, ce pic diminue d'un facteur 5. A la surface de l'électrode, il a été observé un dépôt brunâtre, visqueux et adhésif. Cette diminution de i_{pic} se traduit donc par un net ralentissement de la réaction d'oxydation du phénol. L'apparition du film provoque donc la passivation de l'électrode. C'est-à-dire que les polymères qui apparaissent réduisent considérablement la surface active de l'électrode en formant une couche isolante.

Il est possible cependant de contrôler ou du moins d'influer sur la formation de ces polymères, en variant les conditions d'électrolyse. En effet, il a été observé par exemple, par Comninellis [48], que le rendement de courant d'oxydation du phénol varie linéairement avec la concentration du phénol jusqu'à environ 40-50 mM. Au-delà, ce rendement se stabilise, simultanément avec l'apparition des polymères sur la surface de l'électrode. Ainsi, les hautes concentrations de phénol favorisent nettement la formation du film isolant.

Remarque: Cette tendance qu'a le rendement de courant à se stabiliser lorsque la concentration du phénol augmente est contraire à nos prédictions théoriques. Nous avons en effet exprimé dans la partie théorique (§ 3.3.2.1, équation (3.22)), dans le cas où la réaction d'oxydation du phénol ne serait pas limitée par la diffusion, que le rendement de courant pour l'oxydation du phénol augmente avec la concentration du phénol en solution, selon:

$$\eta_c = \frac{1}{1+\lambda} \quad (3.22)$$

avec

$$\lambda = \frac{k_2}{k_1 [P]} \quad (3.18)$$

En augmentant la concentration du phénol dans la solution, $[P]$, le rendement de courant devrait donc augmenter simultanément. Or, il se stabilise. C'est en fait la concentration du phénol à la surface de l'électrode qu'il faut considérer. A partir donc d'une certaine concentration de phénol en solution (≥ 50 mM), le film apparaît, imperméabilise en quelque sorte l'électrode, empêchant le phénol de réagir normalement à la surface. La concentration du phénol à la surface n'est dans ce cas plus la même qu'en solution et par analogie au modèle cinétique proposé au § 3.2.2.2, où la diffusion intervient, le rendement de courant peut s'exprimer de la même manière que l'équation (3.22), mais avec λ_f (en présence du film):

$$\lambda_f = \frac{k_2}{k_1 [P]_s} \quad (3.32)$$

où $[P]_s$ représente la concentration du phénol à la surface de l'électrode. Si la formation des polymères limite la concentration du phénol à la surface, alors le rendement de courant montre un plateau, même si la concentration augmente dans la solution.

En observant ce même phénomène de passivation pour d'autres conditions d'oxydation, il s'avère que la formation du film est optimale lorsque:

$$\begin{aligned} [\text{PhOH}] &\geq 50 \text{ mM} \\ i &> 30 \text{ mAcm}^{-2} \\ T &\geq 50 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{pH} &> 9 \end{aligned}$$

Après ces considérations tirées de la littérature, si nous prenons maintenant les électrodes qui ont été étudiées dans ce travail, alors des constatations allant dans le même sens peuvent être faites. Lors des mesures par voltamétrie cyclique sur Pt et Ti/IrO₂, nous avons remarqué en déterminant le coefficient de diffusion du phénol, que i_{pic} augmente linéairement avec la concentration. Cependant, à partir de 30 mM, la vitesse de la réaction d'oxydation commence à ralentir, pour finalement se stabiliser (palier) au-delà de 50 mM.

Même si ce phénomène semble correspondre sur les deux électrodes, et ne pas dépendre ainsi de la nature de l'électrode, c'est dû au fait qu'aux concentrations élevées de phénol et qui plus est à pH basique, le film se forme de façon nette. Par contre, pour des concentrations inférieures à 30 mM, le deuxième balayage montre toujours une diminution importante de i_{pic} pour l'électrode de platine, alors que pour Ti/IrO₂, la réaction d'oxydation ne semble ralentir que faiblement. De plus, il s'avère que sur cette dernière électrode, la diminution de i_{pic} est due à un appauvrissement de la solution de phénol à la surface de l'électrode. Sur platine, un traitement cathodique ou anodique est nécessaire pour que l'électrode retrouve son comportement initial (avant la formation du film), alors que sur Ti/IrO₂, une simple agitation de la solution permet d'obtenir, lors d'un balayage ultérieur, une hauteur de pic égale à celle initiale.

Dans les conditions d'oxydation optimales de formation du film de polymères, celui-ci se forme quelle que soit la nature de l'électrode. Alors que pour des conditions moins favorables, la surface de l'électrode semble jouer un rôle décisif. Dans le cas du platine, la surface est lisse et sans aspérité, alors que sur Ti/IrO₂, la rugosité est très élevée. La compacité du film est de ce fait plus élevée sur Pt, d'où une meilleure isolation et donc une plus nette passivation de l'électrode. En effet, pour former les polymères, les monomères (dimères,...) doivent être en contact les uns des autres, c'est la propagation. Sur une surface lisse, par exemple, la géométrie plane permet justement un maximum de contact entre les espèces radicalaires et donc une bonne propagation. Les polymères se forment ainsi plus favorablement sur une électrode de platine que sur Ti/IrO₂.

Finalement, nous avons essayé de quantifier la formation des polymères sur deux électrodes, par la méthode de la DCO et celle du dégagement d'oxygène. Ces deux méthodes se basent sur le rendement de courant (ICE) d'oxydation du phénol. Si tous les produits d'oxydation du phénol sont solubles, alors théoriquement, l'ICE par les deux méthodes doit être le même. Une différence entre les ICE témoigne de l'apparition de substances insolubles qui ne sont pas prises en compte par la méthode de la DCO. Cette différence représente donc le rendement de courant utilisé pour former les polymères. Ainsi, tant sur Ti/IrO_2 que sur CoMn_2O_4 , le dépôt d'un film de polymères a pu être mis en évidence.

Des rendements de courant de 5 % et de 3.7 % ont été mesurés, respectivement, pour la formation des polymères. Cependant, il est très difficile de vouloir aller plus loin en interprétation, ou d'essayer de calculer la masse de polymères, à partir de ces deux valeurs de rendement. Le mécanisme global de polymérisation du phénol est encore très mal connu, comme la nature des produits finaux, ou le nombre exact d'électrons libérés lors du processus, par mole de phénol. Retenons donc simplement ici, la mise en évidence du film de polymères sur des électrodes comme Pt, IrO_2 et CoMn_2O_4 , ainsi que les conséquences de ce phénomène sur l'efficacité de l'électrode.

6.1.2 AVEC DEGAGEMENT D'OXYGENE SIMULTANE

La première étape d'oxydation du phénol est donc de nature électrochimique, très rapide, directe entre le phénol et l'électrode. Cette réaction, qui ne dépend pas de la nature de l'électrode, conduit à la formation du radical phénoxy et se déroule à un potentiel inférieur à celui du dégagement d'oxygène.

Nous allons maintenant nous intéresser à la série de réactions d'oxydation qui visent à transformer le phénol en produits d'oxydation. Comme nous le verrons plus loin, ces réactions se déroulent simultanément avec le dégagement d'oxygène, c'est-à-dire à des potentiels voisins. Nous montrerons également que ce sont des réactions où le transfert électronique entre le phénol et l'électrode est indirect, ou en d'autres termes, des réactions qui nécessitent la participation d'espèces actives. Contrairement à la première étape électrochimique, l'oxydation du phénol (pendant le dégagement d'oxygène) dépend fortement de la nature de l'électrode. C'est pourquoi, en guise d'approche du processus global d'oxydation, nous allons distinguer deux sortes d'électrodes, toutes deux de type oxyde métallique, symbolisée MO_x . Chacune de ces deux électrodes sera prise ici comme modèle, c'est-à-dire présentant un comportement théorique (cas extrême).

6.1.2.1 L'électrode inerte

Sous polarisation anodique, l'oxyde métallique ne peut s'oxyder davantage, c'est-à-dire que le métal M est déjà à son degré d'oxydation maximal. Lors d'une électrolyse en milieu aqueux, la première étape de la décomposition de l'eau est la formation des radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont instantanément adsorbés à la surface de l'anode. Cependant, l'atome d'oxygène du groupe $\cdot\text{OH}$ ne peut réagir avec l'oxyde et s'incorporer dans les mailles du réseau cristallin, puisque le métal ne permet pas cette nouvelle transition électronique. Ainsi, les radicaux hydroxyles restent à la surface de l'électrode. Les forces de liaison entre MO_x et les $\cdot\text{OH}$ sont

très faibles. Ces derniers sont donc simplement physisorbés et conservent ainsi toute leur réactivité. Le changement d'état de l'électrode peut s'écrire: $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})_{\text{ads}}$.

En présence de phénol, les $\cdot\text{OH}$, qui recouvrent la surface de l'électrode, vont réagir avec le radical phénoxy (produit de la première étape d'oxydation du phénol, avant le dégagement d'oxygène). L'oxydation du phénol est donc indirecte, car le transfert d'électrons s'effectue entre le phénol et les radicaux hydroxyles. Les atomes d'oxygène de ces radicaux extrêmement oxydants sont donc les espèces actives, lors de l'oxydation du phénol. L'électrode qui engendre ce comportement est dite inerte, puisqu'elle ne participe pas directement à la réaction d'oxydation.

Pour bien mettre en évidence la formation des radicaux hydroxyles sur des électrodes dites inertes, nous avons remplacé le phénol par la p-nitrosodiméthylaniline Ce produit organique peut également être oxydé par les $\cdot\text{OH}$, ce qui permet de mesurer, par une technique indirecte, la quantité de radicaux formés sur l'électrode (cf. 2.1.2). Ainsi, en estimant le taux de formation des radicaux hydroxyles lors d'une électrolyse, nous avons pu comparer 5 électrodes et les classer selon leur caractère inerte (ou actif).

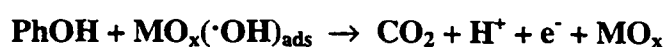
Par exemple, les électrodes $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ et Ti/PbO_2 ont présenté les taux de formation les plus élevés, avec respectivement 1.2, 1.1 et 0.9 $\mu\text{mol}(\cdot\text{OH})/\text{Ah}$. Alors que, par comparaison, une électrode comme celle de Ti/IrO_2 a montré un taux de seulement 0.3 $\mu\text{mol}(\cdot\text{OH})/\text{Ah}$. Ainsi, nous avons pu établir la séquence de ces électrodes, selon leur caractère d'électrode inerte décroissant:



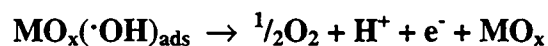
Remarque: Pour les 5 électrodes, les conditions d'oxydation sont les mêmes: $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9.5$ et $[\text{RNO}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Comme nous pouvons donc le constater, le type d'une électrode n'est jamais unique, puisque les taux de production des $\cdot\text{OH}$ varient entre les électrodes. C'est-à-dire qu'une électrode ne peut pas être qu'inerte ou qu'inactive, mais possède un des deux caractères plus ou moins prononcé par rapport à l'autre. Ainsi, selon la séquence précédente, nous dirons que l'électrode $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$ a un fort caractère d'électrode inerte, alors que celle de Ti/IrO_2 n'en a qu'un faible.

Reprenons maintenant une électrode MO_x totalement inerte (cas extrême). En présence de phénol, l'oxydation de ce dernier par les radicaux hydroxyles adsorbés sera très rapide et peu sélective. En effet, les $\cdot\text{OH}$ très oxydants vont réagir violemment avec le phénol et l'oxyder complètement en CO_2 , selon le mécanisme proposé au § 2.2.4.4.6. On parle alors de **combustion** complète du phénol en CO_2 .



Parallèlement, il y a la réaction simultanée du dégagement d'oxygène. Tous les $\cdot\text{OH}$ ne participent pas à l'oxydation du phénol et peuvent, en se désorbant, former l'oxygène moléculaire et régénérer MO_x :



Ainsi, plus le caractère inerte d'une électrode est élevé (plus de radicaux formés), plus l'oxydation du phénol sera rapide et favorisée, ceci au détriment du dégagement d'oxygène. Si par exemple la réaction d'oxydation du phénol n'est pas limitée par la diffusion, et si nous reprenons la définition du rendement de courant pour une telle réaction (cf. 3.3.3.2.1):

$$\eta_{\text{c}}' = \frac{1}{1 + \lambda'} \quad (3.44)$$

avec

$$\lambda' = \frac{k'_2}{k'_1[\text{P}]} \quad (3.41)$$

Alors dans ce cas, λ' diminue, car k'_1 augmente au détriment de k'_2 . Ainsi donc, plus l'électrode est inerte, plus le rendement de courant pour l'oxydation du phénol est élevé. Le rendement de courant par rapport aux produits d'oxydation du phénol est environ trois fois supérieur, au début de la réaction, pour l'électrode Ti/PbO_2 par rapport à celle de Ti/IrO_2 .

Une électrode totalement inerte n'est pas sélective. Le phénol y subit une combustion en CO_2 et aucun produit intermédiaire n'apparaît. Prenons par exemple le cas de deux électrodes, qui présentent chacune les caractéristiques d'une électrode inerte: PbO_2 et SnO_2 . Ces deux électrodes sont constituées de métaux qui n'autorisent pas un degré d'oxydation supérieur. Ecrits sous cette forme, les oxydes sont dits stoechiométriques et sont saturés en oxygène. En réalité, les réseaux cristallins présentent des lacunes d'oxygène et il convient d'écrire: PbO_{2-x} et SnO_{2-x} , où x représente un défaut d'oxygène. Par conséquent, ces électrodes ne sont pas totalement inertes. C'est-à-dire qu'elles peuvent malgré tout incorporer des atomes d'oxygène (provenant des radicaux hydroxyles) dans leur réseau cristallin. Ce qui donne, dans le cas de SnO_{2-x} [82]:



Ainsi, au cours de l'électrolyse, l'oxyde non stoechiométrique va être oxydé en SnO_2 (à ce moment-là, $x = y$) et la sélectivité de l'électrode diminue, car le nombre de radicaux hydroxyles restant à la surface sans être chimisorbés augmente. Il existe deux techniques qui permettent de diminuer ces lacunes d'oxygène (x) et donc d'augmenter le comportement inerte de l'électrode. En dopant par exemple les électrodes PbO_2 et SnO_2 avec respectivement Bi_2O_5 et Sb_2O_5 , nous provoquons un réarrangement des atomes d'oxygène dans le réseau cristallin. La répartition de l'oxygène est meilleure et le nombre de lacunes plus faible. Nous avons ainsi constaté par la

méthode du spin-trapping, que ces deux électrodes présentent le meilleur taux de production des $\cdot\text{OH}$. Celui de PbO_2 non dopé est par exemple inférieur de 25 % par rapport à $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$.

L'autre méthode consiste à activer préalablement l'électrode, par simple polarisation anodique, dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ 0.1 M. L'effet est similaire, les lacunes d'oxygène se remplissent et finalement, l'électrode montre un meilleur taux de formation de $\cdot\text{OH}$. Par exemple pour SnO_2 activée, ce taux est supérieur d'environ 20 %.

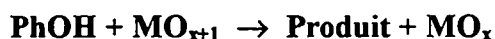
En conclusion, les électrodes MO_x , dont le métal ne peut accéder à un degré d'oxydation supérieur, sont inertes par rapport à l'oxydation du phénol. Les espèces actives qui provoquent l'oxydation sont les atomes d'oxygène provenant des radicaux hydroxyles physisorbés sur l'électrode (oxydation indirecte). L'oxydation est très rapide, non sélective et le phénol subit une combustion en CO_2 , simultanément avec le dégagement d'oxygène. Le rendement de courant est généralement élevé pour ce type d'électrode, au début de la réaction. Cependant, nous avons considéré ici une électrode idéale, c'est-à-dire totalement inerte.

La réalité est généralement bien différente. Plus loin, nous montrerons le comportement d'une électrode active, également traitée comme cas extrême. En pratique, les électrodes se situent entre ces deux types de comportement. C'est pourquoi nous parlons de "caractère" inerte ou actif, en sous-entendant que l'un prédomine sur l'autre. Ainsi une électrode à caractère inerte va certes conduire le phénol à une combustion complète, mais peut également former des produits intermédiaires. Nous reviendrons ultérieurement sur les comportements de chacune des électrodes, séparément.

6.1.2.2 L'électrode active

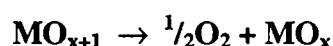
L'électrode MO_x est constituée d'un métal de transition qui peut atteindre un degré d'oxydation supérieur. Par polarisation anodique de l'électrode dans une solution aqueuse, l'oxyde supérieur se forme: MO_{x+1} . En effet, lors de l'oxydation de l'eau, des radicaux hydroxyles se forment et sont instantanément adsorbés à la surface de l'électrode. Comme le métal M peut encore s'oxyder, de nouvelles liaisons avec les atomes d'oxygène des $\cdot\text{OH}$ se forment. L'oxygène s'incorpore dans les mailles du réseau cristallin de l'oxyde préexistant. On parle alors d'état chimisorbé de l'oxygène.

En présence de phénol, une oxydation simultanée avec le dégagement d'oxygène va avoir lieu. Cependant, cette réaction est indirecte, c'est-à-dire qu'ici non plus, ce n'est pas l'électrode qui participe au transfert électronique, mais les atomes d'oxygène incorporés. Ce sont donc dans ce cas les espèces actives. La réaction d'oxydation avec le phénol peut alors s'écrire:



L'oxyde supérieur cède un atome d'oxygène et MO_x est régénéré. MO_x et MO_{x+1} forment ainsi un couple rédox. Vu le fait que l'oxygène est chimisorbé, la réaction selon Beck [71], suit un mécanisme électrocatalytique rédox hétérogène. Le transfert électronique entre le phénol et l'électrode s'effectue dans un plan interne d'Helmoltz, mais par l'intermédiaire de l'oxygène. La

réaction d'oxydation est généralement lente, car les forces de liaison entre le métal et l'oxygène sont élevées. Par contre, cette réaction est très sélective et le phénol s'oxyde en produits intermédiaires. Simultanément, l'oxyde supérieur se réduit pour former l'oxygène moléculaire:



Cette réaction est rapide et est favorisée par rapport à l'oxydation du phénol. Il est plus facile en effet, pour les atomes d'oxygène incorporés, de réagir entre eux et d'engendrer le dégagement d'oxygène, que de réagir avec une molécule de phénol. Ainsi, comparativement, le rendement d'oxydation du phénol au début de l'électrolyse est plus faible que pour une électrode inerte. Si nous reprenons le cas théorique, où la réaction n'est pas limitée par la diffusion, nous avons λ qui exprime le rapport entre le dégagement d'oxygène et l'oxydation du phénol (§ 3.2.2.1):

$$\lambda = \frac{k_2}{k_1 [P]} \quad (3.18)$$

Plus le caractère actif de l'électrode est élevé, et donc plus le nombre d'atomes d'oxygène dans le réseau cristallin est élevé, plus le dégagement d'oxygène est important, au détriment de l'oxydation du phénol. Alors λ augmente en conséquence. Le rendement de courant pour l'oxydation, quant à lui, diminue avec le caractère actif de l'électrode qui augmente, selon:

$$\eta_c = \frac{1}{1+\lambda} \quad (3.22)$$

Nous avons d'ailleurs déjà mentionné précédemment que ce rendement de courant, pour une électrode à caractère actif comme IrO_2 , est environ trois fois inférieur à celui d'une électrode à caractère inerte, comme PbO_2 .

Pour ce type d'électrode également, le fait de dire qu'une électrode a un caractère actif n'est qu'une tendance. Disons qu'une électrode comme Ti/IrO_2 forme essentiellement l'oxyde supérieur, mais peut aussi former des radicaux hydroxyles. Si nous revenons au § 5.1.3.1.2, nous pouvons constater que le taux de formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur cette électrode n'est pas très élevé certes (environ $0.3 \mu\text{mol}(\cdot\text{OH})/\text{Ah}$), mais montre bien que l'oxyde IrO_2 ne passe pas uniquement au degré d'oxydation supérieur IrO_3 , mais qu'il peut également adsorber des $\cdot\text{OH}$ et former $\text{IrO}_2(\cdot\text{OH})_{\text{ads}}$. De même que pour le caractère inerte des électrodes, nous pouvons dresser une séquence pour le caractère actif décroissant, sur la base de la disparition de RNO en fonction du temps d'électrolyse (cf. Fig.5.1.15):



Par exemple, l'électrode de platine, qui semble être une électrode très active et qui se présente dans ce cas sous la forme PtO_x , peut également produire des radicaux hydroxyles. En effet, le potentiel rédox du couple (Pt/PtO_x) est nettement plus élevé que celui du dégagement

d'oxygène (1.229 V vs. NHE). Ainsi, avant que l'oxyde PtO (saturé en oxygène = oxyde stoechiométrique) ne puisse se former, il est possible que le platine passe par un état de surface où des radicaux sont légèrement adsorbés: $\text{Pt}(\cdot\text{OH})_{\text{ads}}$. La réaction d'oxydation du phénol présente certes un net caractère sélectif, mais peut également se dérouler selon une combustion du phénol en CO_2 . C'est pourquoi, une électrode comme Ti/IrO₂, qui présente un fort caractère d'électrode active, va oxyder le phénol très sélectivement. Des produits comme la benzoquinone, l'hydroquinone ou encore le catéchol, apparaissent en quantités non négligeables au cours de l'électrolyse (cf. § 5.3.1, Fig.5.3.1.1). Ces réactions d'oxydation sont lentes et la concentration des produits n'augmente que progressivement. La concentration semble ensuite se stabiliser pour les trois produits. Par contre, à l'instant où le phénol disparaît complètement (après environ 35 Ahl⁻¹), une diminution de la concentration des produits intermédiaires s'amorce, de même qu'une diminution de la sélectivité de la réaction (cf. § 5.3.1, Fig.5.3.1.3). Il est donc probable que le faible caractère inerte de l'électrode (oxydation par les $\cdot\text{OH}$) influe sur l'oxydation du phénol et des produits, et que finalement, tous vont être oxydés en CO_2 .

Nous avons chaque fois considéré, pour ces deux types d'électrodes, des cas extrêmes. C'est-à-dire des cas uniques, où l'électrode est soit inerte, soit active. En réalité, chaque électrode se comporte selon une combinaison de ces deux possibilités, avec une tendance plus ou moins forte pour l'une ou l'autre. Ainsi, une électrode comme Ti/PbO₂ montre une combustion rapide du phénol en CO_2 , mais en passant toutefois par la formation (sélective) de produits intermédiaires. A l'inverse, une électrode comme Ti/IrO₂ présente une sélectivité de réaction élevée au début de l'électrolyse (80-90 %, pour les produits para-substitués), puis en prolongeant la réaction, tous les produits, y compris le phénol, peuvent être oxydés en CO_2 . Ainsi, le cycle proposé au § 2.2.4.4.6, témoigne de ces comportements parallèles pour une même électrode.

Sur la base de ces discussions et en guise de résumé, nous allons reprendre chacune des électrodes étudiées dans ce travail, afin de la situer par rapport aux deux types d'électrodes (cas extrêmes), ceci sur des critères de sélectivité, de rendement de courant, d'élimination du phénol et du COT, ou encore par rapport à la production des radicaux hydroxyles détectés par spin-trapping.

6.2 LES ELECTRODES

6.2.1 L'ELECTRODE Ti/IrO₂

Le côté novateur de cette électrode nous a incité à poursuivre bons nombres d'investigations. De plus, cette électrode nous a permis de la prendre pour comparaison avec les autres électrodes pour chaque type d'expérience. Tout d'abord, nous avons montré sa faible capacité à produire des radicaux hydroxyles, par la méthode dite de spin-trapping. Des électrodes étudiées, celle de Ti/IrO₂ présente le taux de production des $\cdot\text{OH}$, le plus faible, avec seulement 0.3 $\mu\text{mol}(\cdot\text{OH})/\text{Ah}$. Sur la base du modèle théorique (§ 3.2) et des discussions précédentes, cette électrode fait apparaître un caractère d'électrode active très prononcé. Ainsi,

nous avons mis en évidence son comportement sélectif lors de l'oxydation du phénol. Les rendements de courant pour l'oxydation du phénol en ces produits est faible (environ 3 % au début de la réaction pour l'hydroquinone), quant à la sélectivité des produits para-substitués, elle avoisine les 90 %.

Nous avons mesuré le taux de vieillissement de l'électrode (par le modèle cinétique d'ordre 1 et celui des vitesses initiales de disparition du phénol) et il s'est avéré qu'après 20 expériences, l'efficacité diminue d'environ 50 %. Pendant ces 20 expériences, nous avons remarqué que la sélectivité de la réaction augmente. En suivant la tension d'anode lors de ces mêmes expériences, nous n'avons pas constaté d'augmentation importante, suite par exemple à la passivation de la surface par la formation d'un film de polymères. De même, par voltamétrie cyclique, le pic d'oxydation du phénol ne diminue, après le premier balayage, que suite à l'appauvrissement de la solution à la surface de l'électrode.

Lors de l'étude de l'influence des conditions d'oxydation, nous avons pu voir que la disparition du phénol s'accélère avec l'augmentation de la température et de là, nous avons pu calculer l'énergie d'activation de la réaction (41.5 kJmol^{-1}), qui correspond assez bien à la valeur donnée par la littérature. Par contre, nous avons mis en évidence un domaine de concentration et de densité de courant où l'efficacité de l'électrode semble être très faible. En effet, lorsque i ou T sont très élevés, l'oxydation du phénol est considérablement ralentie. Dans ces conditions, un film de polymère se forme probablement à la surface de l'électrode, inhibant en quelque sorte la réaction. C'est pourquoi, nous avons défini des conditions optimales, où l'oxydation du phénol est maximale et où ce film n'apparaît pas: $i = 28 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, pH acide et $[\text{PhOH}]_0 = 10 \text{ mM}$. En milieu basique effectivement, nous avons pu mettre en évidence la formation de ce film.

Finalement donc, cette électrode est très sélective et elle ne favorise pas la formation d'un film de polymères, dans les conditions optimales définies (pH acide, faible concentration de phénol et $T \leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$).

6.2.2 L'ELECTRODE $\text{Ti/CoMn}_2\text{O}_4$

C'est certainement l'électrode la moins connue de la littérature, puisque aucune étude préalable sur l'oxydation du phénol n'a été effectuée. Nous avons cependant constaté, que la disparition du phénol dans des conditions similaires à celles pour l'électrode Ti/IrO_2 ($i = 15 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, pH acide et $[\text{PhOH}]_0 = 10 \text{ mM}$) est relativement lente, puisque même après 50 Ahl^{-1} , le phénol n'est pas complètement éliminé (cf. § 5.3.2, Fig. 5.3.2.1). Sur la base du modèle de Beck [69], nous pourrions nous attendre à déceler un comportement d'une électrode provoquant une réaction d'oxydation sélective. Or, l'analyse des produits intermédiaires a montré qu'ils n'apparaissent qu'en traces. Cette électrode présente en effet les caractéristiques d'une électrode active, puisque le manganèse peut accéder à un degré d'oxydation supérieur et former ainsi l'oxyde supérieur. La réaction avec le phénol peut donc s'effectuer selon un mécanisme rédox (par un transfert électronique rédox). Dans ce cas, la réaction est généralement sélective. Cependant, il y a plusieurs phénomènes qui peuvent modifier la surface et donc la nature de l'électrode. Tout d'abord, nous avons constaté que l'électrode est instable en milieu fortement acide. L'oxyde spinelle peut effectivement se dissoudre en ions permanganates et Co^{2+} solvatés. Nous avons ainsi pu observer que l'électrode peut perdre jusqu'à 75 % de son efficacité après seulement trois expériences. Par contre, la reproductibilité des expériences et

de la méthode de déposition de l'oxyde (par "coating") est excellente, car pour trois électrodes différentes, lors d'une même expérience, la diminution de la concentration du phénol durant l'électrolyse se situe dans une marge d'erreur n'excédant pas $\pm 5 \%$.

Un autre phénomène pouvant modifier le comportement de l'électrode est apparu lors de l'étude de l'influence des conditions d'oxydation. Nous avons observé qu'en augmentant par exemple la densité de courant pour une température d'électrolyse donnée, l'efficacité de l'électrode diminue, ou en d'autres termes, que la vitesse de disparition du phénol ralentit considérablement. Cet effet de passivation de la surface est dû à la nette formation d'un film brunâtre de polymères du phénol. En suivant par exemple la tension d'anode, nous avons pu observer que ce film se forme préférentiellement avec la température qui augmente. En effet, pour une même densité de courant, la tension d'anode augmente avec la température. Ce qui montre donc l'isolement de la surface de l'électrode. En comparant les deux méthodes (DCO et dégagement d'oxygène) permettant de calculer le rendement de courant pour l'oxydation du phénol, nous avons déterminé le rendement de courant pour la formation des ces polymères, qui est de l'ordre de 3.7 %.

La seule expérience oxydative qui ait été effectuée et proposée par la littérature, est celle de Beck [69], qui a suivi l'oxydation de l'isopropanol. Il n'a pas décelé de polymères, dans ces conditions, et selon lui, l'électrode assure des sélectivités de réaction élevées, selon un mécanisme rédox et avec un dégagement simultané d'oxygène et une régénération de l'oxyde (cf. § 2.2.4.4.5).

Les résultats obtenus par Beck [69] vont donc dans le sens de son mécanisme, c'est-à-dire que l'électrode se comporte effectivement comme une électrode active, qui participe de façon sélective à l'oxydation de l'isopropanol, par échange électronique rédox. Par contre, en présence de phénol, nous avons constaté que la réaction d'oxydation n'est pas sélective. L'apparition en traces des produits d'oxydation, ainsi que l'abatement très rapide du COT, incitent à penser à une combustion du phénol en CO_2 . Nous aurions une électrode active se comportant en partie comme une électrode inerte (oxydation par les radicaux hydroxyles). Le comportement de l'électrode spinelle semble donc nettement modifié, par rapport à celui prévu. Ainsi, le film de polymères qui se forme, déjà pour des températures et des densités de courant relativement faibles (à partir de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et 10 mAcm^{-2}), modifie considérablement la nature du dépôt. Ce film passive l'électrode et par conséquent, l'efficacité de l'électrode diminue. Dès lors, le caractère d'électrode active de CoMn_2O_4 ne peut que difficilement être observé et le modèle de Beck est alors inapplicable.

6.2.3 LES ELECTRODES Ti/PbO_2 , $\text{Ti/IrO}_2/\text{PbO}_2$, Pb/PbO_2 et $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$

De toutes les électrodes présentées dans ce travail, celle d'oxyde de plomb est sans doute la plus connue de la littérature. Le plomb, dans PbO_2 , ne peut accéder à un degré d'oxydation supérieur (élément sp, colonne IV-A). L'oxyde supérieur ne peut donc être formé. Cette électrode présente ainsi un fort caractère d'électrode inerte, pour laquelle, lors d'un processus d'oxydation, les espèces actives sont les radicaux hydroxyles. Pour mettre en évidence cet état de fait, nous avons suivi la production des radicaux hydroxyles en fonction de la charge passée lors d'une électrolyse, par la méthode de spin-trapping. L'électrode Ti/PbO_2 engendre un taux de formation environ trois fois supérieur à celui pour l'électrode Ti/IrO_2 , avec 0.9

$\mu\text{mol}(\cdot\text{OH})/\text{Ah}$. Ce taux augmente encore si l'électrode est dopée au bismuth, $1.1 \mu\text{mol}(\cdot\text{OH})/\text{Ah}$. Cette opération de dopage consiste à diminuer le nombre de lacunes d'oxygène de l'oxyde de départ. De manière générale, les électrodes de plomb engendrent une oxydation rapide des produits organiques et la réaction est peu sélective.

Lors de l'oxydation du phénol sur Pb/PbO_2 (cf. § 5.3.3, Fig.5.3.3.1), dans des conditions semblables à celles pour Ti/IrO_2 , des produits comme la benzoquinone, l'hydroquinone ou encore le catéchol ont été observés, mais ils sont eux-mêmes rapidement oxydés. Le caractère inerte de cette électrode provoque donc en quelque sorte, une combustion du phénol, en passant partiellement par la formation de produits intermédiaires. La sélectivité de la réaction pour les produits para-substitués est d'environ 60 % au début de l'oxydation, ce qui est nettement inférieur à celle pour Ti/IrO_2 (90 %). Quant au rendement de courant pour les produits formés, il s'élève à environ 13 %, au début de l'expérience également. En suivant maintenant l'évolution du COT, nous avons constaté qu'effectivement, une grande partie du phénol est rapidement oxydé en CO_2 , puisque le COT diminue d'environ 60 % après 25 Ah l^{-1} .

Nous avons également pu mettre en évidence la reproductibilité des expériences et de la méthode de déposition. Par exemple, pour PbO_2 anodisé sur Pb , la concentration du phénol lors d'une électrolyse se situe, pour trois expériences différentes, dans une marge d'erreur maximale de $\pm 5 \%$. Par contre, si nous répétons la même expérience sur une même électrode, alors le comportement de celle-ci varie. Elle perd en effet plus de 50 % de son efficacité après seulement cinq expériences. En milieu fortement acide, l'électrode Pb/PbO_2 est instable et le dépôt se corrode. C'est pourquoi, nous avons procédé à des essais comparatifs entre Pb/PbO_2 (anodisé) et $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{PbO}_2$ (électrodéposé). Le comportement face à l'oxydation du phénol est le même (même efficacité, même rendement de courant, même sélectivité), par contre, après un dosage du plomb dans les solutions, nous constatons une dissolution environ deux fois supérieure dans le cas de l'électrode anodisée. Pour cette électrode, il y a d'une part le dépôt qui peut se solubiliser, mais également le support (Pb) qui peut se dissoudre en ions Pb^{2+} . Cet effet de corrosion et donc d'altération de la surface de l'électrode diminue son efficacité.

Finalement, des mesures électrochimiques par voltamétrie ont été effectuées [61] sur l'électrode PbO_2 , en présence de phénol et aucune réaction électrochimique directe entre le phénol et l'électrode n'a été décelée. Ainsi, il semble que la réaction d'oxydation soit le résultat d'une participation des radicaux hydroxyles formés pendant la décomposition de l'eau. Cette électrode ne génère donc pas de film de polymères.

6.2.4 L'ELECTRODE $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

L'étain et l'antimoine, dans $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, ne peuvent atteindre un degré d'oxydation supérieur (éléments sp). Ainsi, l'oxydation du phénol, par l'intermédiaire de l'oxyde supérieur, n'est pas possible. Cette électrode présente donc un caractère d'électrode inerte. Pour mieux mettre en évidence cette tendance, nous avons mesuré le taux de production des radicaux hydroxyles par la méthode du spin-trapping. Nous avons ainsi pu mesurer un taux du même ordre de grandeur que pour l'électrode $\text{Ti}/\text{PbO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$, avoisinant $1.1 \mu\text{mol}(\cdot\text{OH})/\text{Ah}$.

Lors de l'oxydation du phénol en milieu acide, une étude a montré [54] qu'une concentration initiale de phénol de 20 mM est totalement oxydée après seulement 25 Ah l^{-1} . L'électrode provoque donc une oxydation rapide du phénol et l'analyse du CO_2 formé pendant cette

expérience montre que l'électrode engendre la combustion complète du phénol. Vu la capacité élevée de l'électrode à former des radicaux hydroxyles, la réaction est peu sélective. Cependant, des produits intermédiaires aromatiques et aliphatiques ont été observés, mais en faibles quantités. Ils sont d'ailleurs très rapidement oxydés à leur tour en CO_2 . Ainsi, un abattement du COT de plus de 90 %, après environ 50 Ah l^{-1} a été constaté. Une des conséquences de ce type d'électrode, qui implique une réaction d'oxydation indirecte entre le produit organique et la surface par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, est l'obtention de rendements de courant élevés. Par exemple, pour cette expérience, il se situe aux alentours de 60 %, ce qui est environ quinze fois plus élevé que pour l'électrode Ti/IrO_2 . Finalement, cette électrode présente un fort caractère d'électrode inerte et provoque la combustion du phénol.

6.2.5 L'ÉLECTRODE DE PLATINE

Cette électrode a largement été discutée dans les parties précédentes et prise comme exemple pour mettre en évidence notamment le comportement des électrodes actives, mais également la formation du film de polymères sur ce type d'électrode. Rappelons simplement ici que cette électrode est très sélective et qu'elle engendre, lors de l'oxydation du phénol, la formation de produits intermédiaires comme la benzoquinone, l'hydroquinone ou encore le catéchol. De plus, elle permet d'obtenir des rendements de courant moyen de l'ordre de 15 à 30 %, selon les conditions d'oxydation [48]. Nous avons également constaté sa faible capacité à produire des radicaux hydroxyles, avec un taux de production se situant entre celui de l'électrode Ti/IrO_2 et celui de Ti/PbO_2 . Finalement, son comportement fortement électrocatalytique provoque la formation d'un film de polymères sur sa surface, limitant ainsi l'efficacité de l'électrode et empêchant des rendements de courant plus élevés.

6.3 LIMITES DU MODELE THEORIQUE

Comme nous avons pu le constater tout au long de ce travail, et notamment lors de la présentation des résultats, l'oxydation du phénol ne se déroule jamais de la même façon entre les différentes électrodes et elle dépend fortement des conditions d'oxydation (T , i , $[\text{PhOH}]$, pH). C'est pourquoi nous avons proposé un modèle mathématique, reposant sur des notions de catalyse et de cinétique, essayant de relier l'influence des conditions d'électrolyse avec l'oxydation du phénol, pour un type d'électrode défini. Pour ce faire, nous avons considéré deux cas extrêmes:

- **Les électrodes actives**, celles dont l'oxyde (supérieur) participe à l'oxydation du phénol par un mécanisme catalytique rédox.
- **Les électrodes inertes**, celles qui participent à l'oxydation du phénol par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles.

En pratique, comme nous avons pu le constater au préalable, le comportement d'une électrode est en fait une sorte "d'amalgame" entre ces deux cas extrêmes. Cependant, l'approche est nécessaire pour prévoir un facteur qui permette de situer l'électrode entre ces deux limites.

Pour chacun de ces cas extrêmes, nous avons encore procédé à d'autres suppositions. Ainsi, nous considérons d'emblée que la réaction d'oxydation du phénol peut effectivement avoir lieu simultanément avec le dégagement d'oxygène, mais celui-ci n'est pas chimisorbé à la surface de l'électrode.

Une des plus importantes lacunes de ce modèle est la formation du film de polymères qui apparaît sur quasiment toutes les électrodes, mais particulièrement sur les électrodes actives (MO_{x+1}). Cette réaction n'est certes pas élucidée, mais elle fait partie intégrante du mécanisme d'oxydation du phénol. Ainsi, lors de l'oxydation du phénol, la première étape est électrochimique et c'est à ce moment-là que se forme le film de polymères.

Nous allons voir maintenant l'influence ou les conséquences de cette réaction "parasite" sur l'interprétation de notre modèle. Nous verrons pourquoi il serait indispensable de ne pas négliger ce phénomène de film et pour quelles raisons de complexité du modèle, il est néanmoins préférable de ne pas en tenir compte.

Prenons simplement le cas d'une électrode active (MO_{x+1}), puisque à priori, cette électrode favorise la formation du film. Lorsque la réaction d'oxydation d'un produit P (= phénol dans notre cas) n'est pas limitée par la diffusion, nous avons pour l'expression du rendement de courant:

$$\eta_c = \frac{1}{1+\lambda} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{k_2}{k_1[\text{P}]}$$

Ainsi, la concentration [P] est celle du sein de la solution, qui est égale à celle de la surface. Le rendement de courant est une fonction inverse du rapport entre la vitesse du dégagement d'oxygène et de l'oxydation de P. Lorsque la concentration du produit augmente, alors le rendement de courant augmente. Lors de l'apparition du film, nous avons observé (sur Ti/IrO₂, par exemple) que la vitesse de disparition du phénol ralentit et qu'ainsi, le rendement de courant également. En fait, à la surface, la concentration de P n'est plus celle de la solution, car le film de polymère très adhérent bloque l'accès de la surface au produit P. La répartition de P à la surface suit certainement un profil ressemblant au cas d'une réaction limitée par la diffusion. Ainsi, notre modèle qui ne tient pas compte de ce phénomène, surévalue le rendement de courant pour la réaction d'oxydation du phénol.

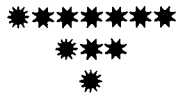
Nous avons de même montré une corrélation entre le rendement de courant et la température:

$$\lambda \sim e^{\frac{E_{a1}-E_{a2}}{RT}}$$

Alors dans le cas où $E_{a1} > E_{a2}$: $T \nearrow \Rightarrow \lambda \nearrow \Rightarrow \eta_c \nearrow$

Ce qui est vrai lorsque les polymères n'apparaissent pas. Dans le cas contraire, leur formation est nettement favorisée par l'augmentation de la température et l'électrode se passive d'autant plus. Le rendement de courant diminue conséquemment.

Nous n'allons pas énumérer ici toutes les perturbations du modèle par l'apparition d'un film de polymères, mais notons encore simplement que notre approche théorique se base sur le taux de recouvrement (θ) et la concentration des espèces actives à saturation Γ_s . Or, à la surface de l'électrode, il y a forcément une réaction de physisorption compétitive entre les polymères et les espèces actives ($\cdot\text{OH}$ et MO_{x+1}). Ainsi, Γ_s doit diminuer, de même que le courant maximum, défini lorsque le taux de recouvrement θ tend vers 1 (équation (3.14)).



7. CONCLUSION

Les expériences effectuées dans ce travail permettent d'avoir une bonne vue d'ensemble sur le type de procédés généralement mis en oeuvre pour caractériser une réaction d'oxydation électrochimique. L'application de l'une ou l'autre des méthodes sur une électrode peut faire ressortir un type de comportement, de façon individuelle. Par voltamétrie, par exemple, nous avons mis en évidence la nette formation d'un film de polymères du phénol sur l'électrode de platine, et la moins nette formation sur Ti/IrO_2 . La méthode du spin-trapping, quant à elle, renseigne sur le taux de production électrochimique des radicaux hydroxyles. Enfin, de suivre l'oxydation électrochimique du phénol par un support analytique (HPLC), permet de comparer l'efficacité des électrodes.

Cependant, toutes ces méthodes, toutes ces expériences, avaient comme objectif principal de faire ressortir le caractère des électrodes par rapport à l'oxydation de combustion ou/et de conversion du phénol (électrode **inerte**, lorsque le métal M de l'électrode MO_x (métal sp) ne peut accéder à un degré d'oxydation supérieur, dans ce cas, ce sont les atomes d'oxygène des radicaux $\cdot\text{OH}$ qui participent à l'oxydation et **active**, lorsque l'électrode possède un métal de transition, qui peut accéder à un degré d'oxydation supérieur et former l'oxyde supérieur MO_{x+1} et dans ce cas, les atomes d'oxygène incorporés dans le réseau de l'oxyde participent à l'oxydation). D'ailleurs, sur la base de nos interprétations, nous pouvons tenter de dresser une sorte de classement des électrodes, selon qu'elles soient inertes ou/et actives:

Active



Ti/IrO₂

Platine

Ti/CoMn₂O₄

Ti/PbO₂, Pb/PbO₂, Ti/IrO₂/PbO₂

Ti/SnO₂-Sb₂O₅

Ti/PbO₂-Bi₂O₅



Inerte

Cette liste prédictive permet néanmoins de situer la tendance de chacune des électrodes et de pouvoir orienter des recherches plus approfondies, visant à la conception d'une électrode pour une application donnée. Ainsi, comme proches perspectives, nous pourrions adapter et mettre au point une électrode, selon les exigences par exemple des applications de synthèse ou, nous concernant tous plus particulièrement, selon les limites de toxicité à la sortie d'un traitement ou d'un prétraitement électrochimique d'eaux polluées.

FIN

**20 100
fév. 96**

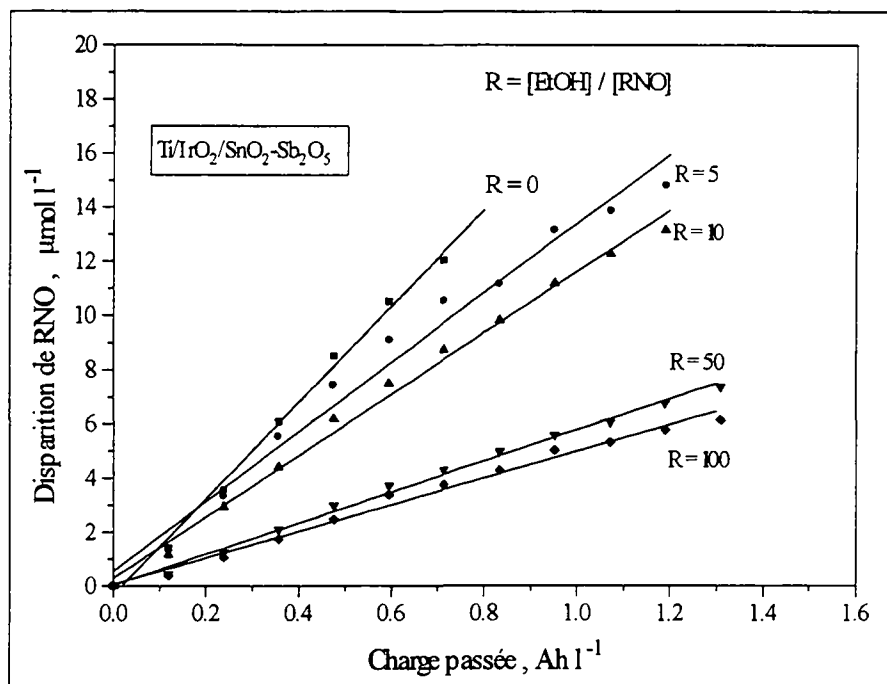
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Vaudano, E. Plattner, C. Comninellis, *Chimia*, **49**, 12, 1995.
- [2] R. Atkinson, *Chem. Rev.*, **86**, 69, 1986.
- [3] J. Hoigné, J. Bader, *Ozone: Sci. Eng.*, **1**, 357, 1979.
- [4] R. G. Zepp, J. Hoigné, J. Bader, *H. Environ. Sci. Technol.*, **21**, 443, 1987.
- [5] B. C. Faust, J. Hoigné, *J. Atmos. Environ.*, **24A**, 79, 1990.
- [6] D. Wabner and C. Grambow, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 95, 1985.
- [7] J. Weiss, in *Advances in Catalysis*, Academic Press, **2**, 269, 1952.
- [8] M. Hatada, I. Kraljic, C. N. Trumbore, *J. Phys. Chem.*, **78**, 888, 1974.
- [9] T. Vidoczy et al., *J. Chem. Soc.*, **84**, 1075, 1988.
- [10] R. Zepp, J. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 313, 1992.
- [11] I. Kraljic and C. N. Trumbore, *J. American Chem. Soc.*, **87**, 2547, 1965.
- [12] R. S. Shetiya, *Ind. J. Chem.*, **14A**, 575, 1976.
- [13] J. Hoigné, *Process Technologies for Water Treatment*, Ed. Stucki, Plenum Press, New York, 121, 1988.
- [14] R. E. Kreiger, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Publishing Company, Hentington, New York, 1156, 1972.
- [15] C. Comninellis, *Process in Electrocatalysis*, Ferrara, 196, 1992.
- [16] A. B. Ross, Farhataziz, *Natl. Bur. Stand.*, **59**, 1977.
- [17] G. Milazzo and S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley-Interscience, New York, 229, 1978.
- [18] G. Stein, *J. Phys. Chem.*, **42**, 2986, 1965.
- [19] W. H. Koppenol and J. F. Liebman, *J. Phys. Chem.*, **88**, 99, 1984.
- [20] E. G. Jansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3531, 1965.
- [21] H. Fischer and J. Bargon, *Ac. Chem. Res.*, **2**, 110, 1969.
- [22] G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, *Trans. Far. Soc.*, **61**, 1417, 1965.
- [23] G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, *Trans. Far. Soc.*, **61**, 1674, 1965.
- [24] R. W. Adler et al., *The Chemistry of Nitroso Compounds, Part I*, Jerusalem, 1982.
- [25] P. Neta, L. M. Dorfman, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 22, 1968.
- [26] Wilson et al., *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, **3**, 211, 1971.
- [27] I. Kraljic and S. El Mohsni, *Electrochemistry and Photobiology*, **28**, 577, 1978.
- [28] S. Gordon et al. *Disc. Far. Soc.*, **36**, 193, 1963.
- [29] T. Masuda, S. Nakano, *J. Rad. Res.* 339, 1973.
- [30] M. Anabar and P. J. Neta, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2660, 1966.
- [31] Tatken and Lewis, *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*, **83**, 107, 1983.
- [32] Th. M. Keinath, *AIChE Symposium Series N° 73*, 1-8, 1976.
- [33] E. Plattner and Ch. Comninellis, in *Process Technologies for Water Treatment* (edited by Stucki) Plenum, New York, 205-17, 1988.
- [34] D. F. Paris, N. L. Wolfe and W. C. Steen, *Applied and Environmental Microbiology*, New York, 153-8, 1982.
- [35] N. Al-Hayek and M Dore, *Environmental Technology Letters*, **6**, 37-50, 1985.
- [36] C. Oloman, *AIChE Symposium Series N° 77*, 264-73, 1981.
- [37] E. Plattner and C. Comninellis, in "Treatment Techniques for Waste Water from Chemical Industries, Rapport interne, EPF-Lausanne, 1992.

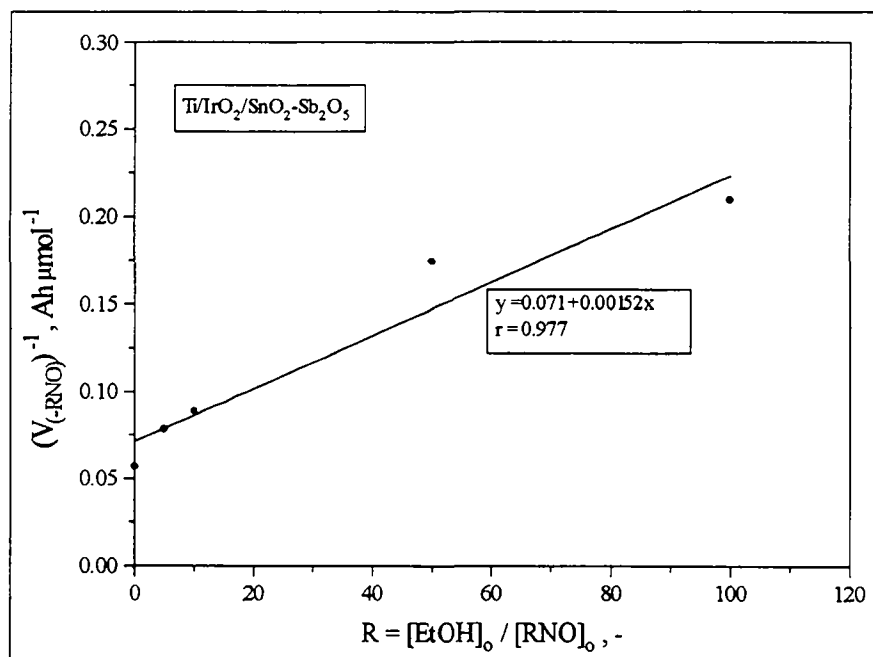
- [38] J. Weiss, in *Advances in Catalysis*, Academic Press, **2**, 269, 1952.
- [39] J. P. Schirmann, S. Y. Delavarenne, in *Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry*, Ed. and Doc. Ind., **93**, 1979.
- [40] T. Etwaree, in "Contribution to the Oxidative Detoxification of Dilute Aqueous Phenol Solution using Hydrogen Peroxide, Thèse N°1092, EPF-Lausanne, 1992.
- [41] T. Tzedakis, A. Savall and M. Clifton, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 911, 1989.
- [42] N. Al-Hayek, M. Dore, *Revue Française des Sciences de l'Eau*, **1**, 185, 1982.
- [43] H. Debellefontaine, P. Striolo, F. Haddoud and J. Besombes Vailhé, *Informations Chimie*, **223**, 192, 1990.
- [44] Ch. Comninellis, *Proceeding of The Third International Symposium Chemical Oxydation*, 190, 1993.
- [45] P. M. Molton, A. G. Fassbender, S. A. Nelson and J. K. Cleveland, *Proc. 13th Ann. Qual. R & D Symp.*, Richland, WA, 1988.
- [46] Z. Chiba, *ASME 2nd Inter. Mixed Waste Symposium*, Baltimore, 1993.
- [47] U. Leffrang, K. Ebert, K. Flory, H. Schmieder, *Separation Science and Technology*, **30**, 1994.
- [48] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 703, 1991.
- [49] C. Comninellis and A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 1994.
- [50] M. Gattrell and D. W. Kirk, *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, 997, 1990.
- [51] A. Nilsson, V.D. Parker, *Anodic Oxidation of Phenolic Compounds*, Part 3, *J.C.S. Perkin Trans.*, **1**, 2337, 1973.
- [52] G. P. Vercesi, J.-Y. Salamin and C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **36**, 991, 1991.
- [53] E. Plattner, C. Comninellis, *Projet Interne sur la détoxification des eaux industrielles*, sept.1992.
- [54] C. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **39**, 1857, 1994.
- [55] S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer and W. Suter, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 99, 1991.
- [56] C. Comninellis, *ICHEME Symposium Series*, **127**, 189, 1992.
- [57] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Ed. Gauthier-Villard, Paris, 485, 1963.
- [58] V. Smith de Sucre and A. P. Watkinson, *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 52, 1981.
- [59] K. C. Narassimham and H. V. K. Udupa, *J. Electrochem Soc.*, **123**, 1294, 1976.
- [60] N. Munichandraiah, *J. Appl. Electrochem*, **18**, 314, 1992.
- [61] B. Fleszar and J. Ploszynska, *Electrochim. Acta*, **30**, 31, 1985.
- [62] A. Savall and N. B. H. Tahar, in *Oxidation of Phenol on PbO₂ Anodes*, Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimique, Université Paul Sabatier, Toulouse-F.
- [63] M. Chettiar and P. Watkinson, *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 568, 1983.
- [64] F. J. Vermillon and I. A. Pearl, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1392, 1964.
- [65] I. Izumi, M. Oue and A. Kunugi, in *Anodic Oxidation of Phenol at Platinum Electrode in Alkaline Solution*, 131, 1980.
- [66] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 14, 1991.
- [67] C. Comninellis and C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 108, 1993.
- [68] J. R. Harbour and M. L. Hair, *J. Phys. Chem.*, **83**, 652, 1979.
- [69] F. Beck, *Chem. Eng. Technol.*, **17**, 338, 1994.
- [70] H. Wendt, *Chem. Ing. Tech.*, **45**, 130, 1973.
- [71] F. Beck, H. Schulz, *Electrochim. Acta.*, **29**, 1569, 1984.
- [72] D. C. Johnson and J. E. Vitt, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 774, 1992.
- [73] D. C. Johnson et al., *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1395, 1989.

-
- [74] T. Bejerano, Ch. Forgacs and E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 137, 1972.
- [75] F. Bruno, M. C. Pham and J. E. Dubois, *Electrochim. Acta*, **22**, 451, 1975.
- [76] C. Comninellis and E. Plattner, *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 399, 1982.
- [77] B. Correa, Thèse intitulée "Développement d'une Anode Electrocatalytique du Type Substrat/SnO₂", EPFL-CH, N°1297, 1994.
- [78] C. Comninellis and C. Pulgarin, *J. Applied Electrochem.*, **22**, 1992.
- [79] L. D. Burke, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A*, Ed. S. Trasatti, p.143, 1980.
- [80] J. Bard, *Electrochimie*, Ed. Masson, 244, 1983.
- [81] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Ed. McGraw-Hill, 6th edition, 1984.
- [82] A. De Battisti, C. Comninellis, B. Correa-Lozano, *J. Appl. Electrochem.*, in press.
- [83] J. Bringmann et al., *J. Appl. Electrochem.*, in press.

ANNEXE 1: Réactions compétitives / Ethanol

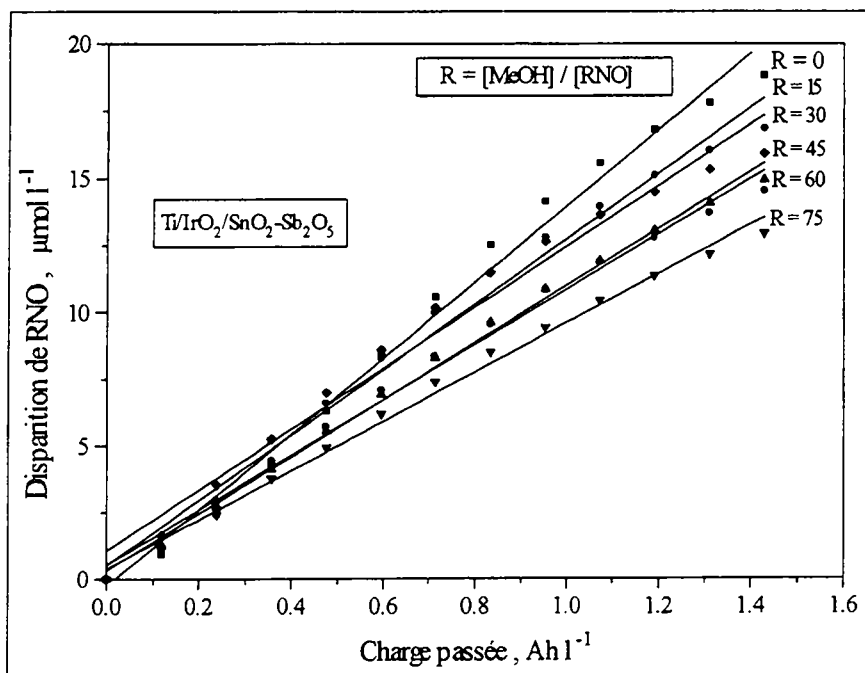


Annexe 1a. Disparition de RNO en fonction de la charge passée, pour 5 rapports $R = [\text{EtOH}]/[\text{RNO}]$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Anode: $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$.

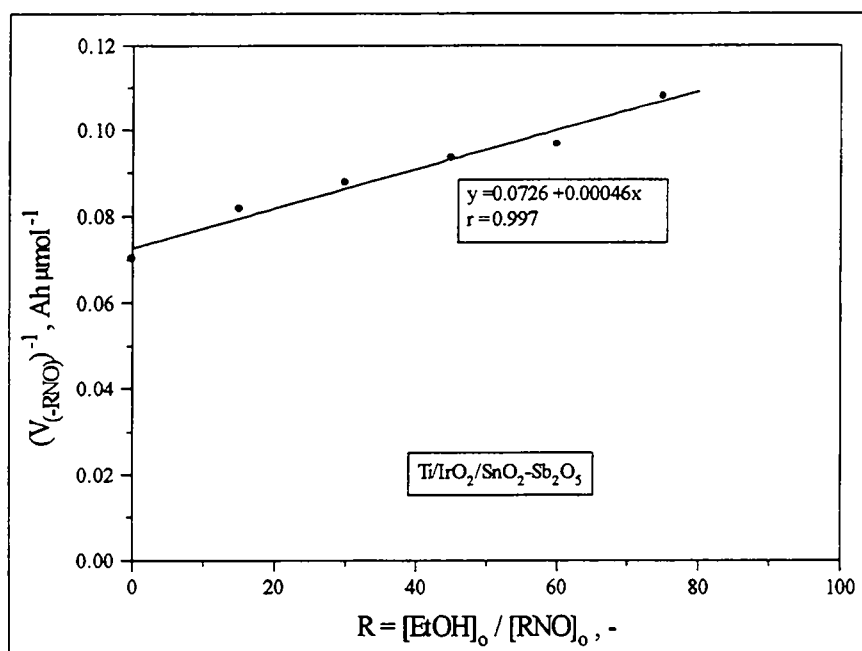


Annexe 1b. Représentation graphique de l'équation (9) pour la détermination de la constante de vitesse k_2 entre l'éthanol et les $\cdot\text{OH}$ formés électrochimiquement sur $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

ANNEXE 2: Réactions compétitives / Méthanol

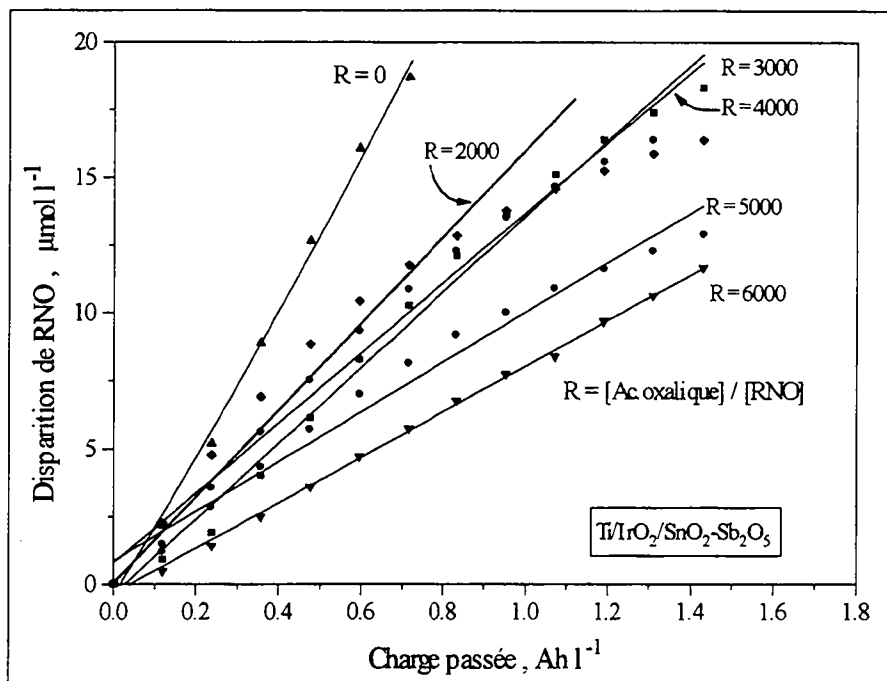


Annexe 2a. Disparition de RNO en fonction de la charge passée, pour 5 rapports $R = [\text{MeOH}]/[\text{RNO}]$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25^\circ\text{C}$. Anode: $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$.

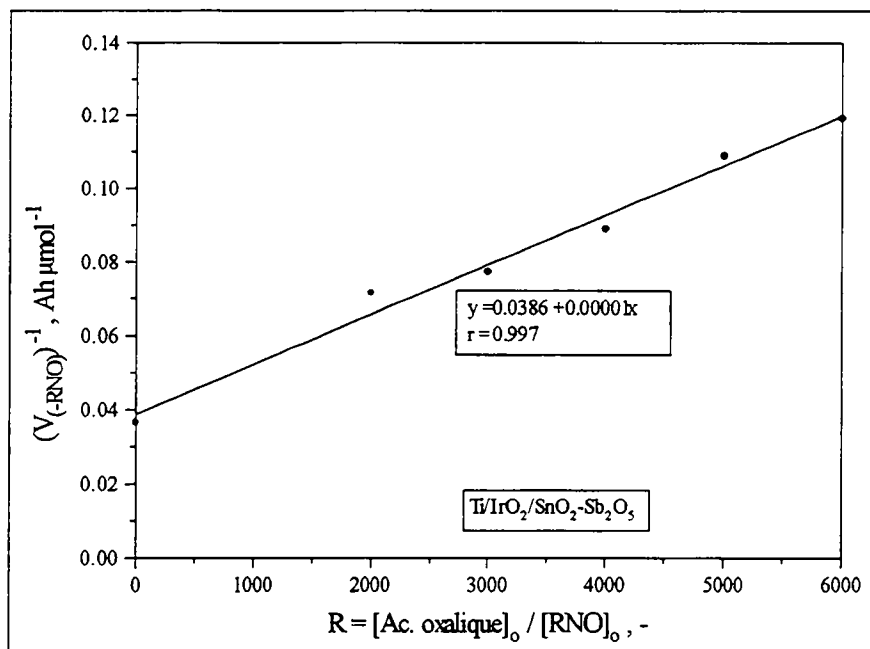


Annexe 2b. Représentation graphique de l'équation (9) pour la détermination de la constante de vitesse k_2 entre le méthanol et les $\cdot\text{OH}$ formés électrochimiquement sur $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25^\circ\text{C}$.

ANNEXE 3: Réactions compétitives / Acide oxalique

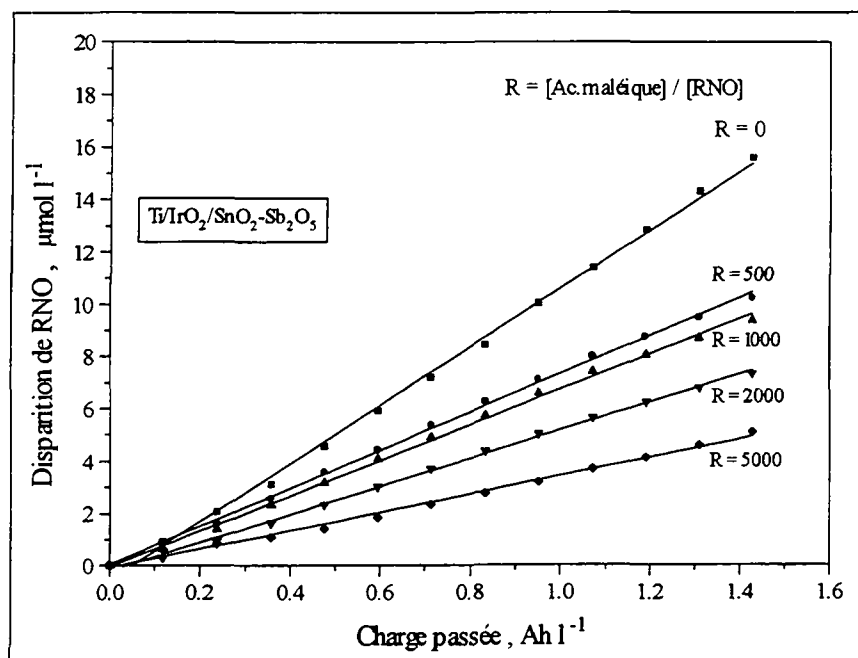


Annexe 3a. Disparition de RNO en fonction de la charge passée, pour 5 rapports $R = [\text{Acide oxalique}]/[\text{RNO}]$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Anode: $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$.

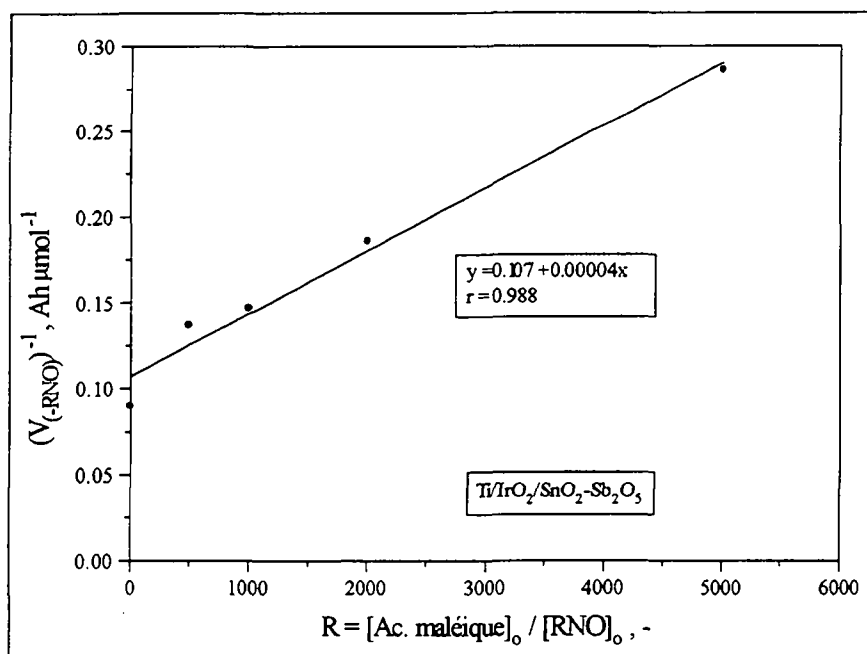


Annexe 3b. Représentation graphique de l'équation (9) pour la détermination de la constante de vitesse k_2 entre l'acide oxalique et les $\cdot\text{OH}$ formés électrochimiquement sur $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25^\circ\text{C}$.

ANNEXE 4: Réactions compétitives / Acide maléique



Annexe 4a. Disparition de RNO en fonction de la charge passée, pour 5 rapports $R = [\text{Acide maléique}]/[\text{RNO}]$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Anode: $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$.



Annexe 4b. Représentation graphique de l'équation (9) pour la détermination de la constante de vitesse k_2 entre l'acide maléique et les $\cdot\text{OH}$ formés électrochimiquement sur $\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. $[\text{RNO}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $i = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 9.5$ (Borax 0.1 M) et $T = 25^\circ\text{C}$.

ANNEXE 5: EXEMPLE DE CALCUL DU RENDEMENT DE COURANT η_c

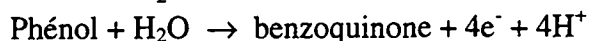
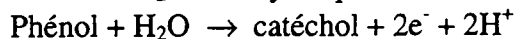
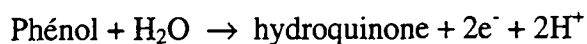
Le rendement de courant pour un produit est la fraction du courant total utilisé pour oxyder le phénol en ce produit. Nous définissons le rendement de courant à un temps t , pour une espèce i :

$$\eta_c^i(t) = \frac{I^i(t)}{I^{\text{tot}}(t)} = \frac{\text{Charge utilisée pour former l'espèce } i, \text{ au temps } t \text{ (en C)}}{\text{Charge totale passée, au temps } t \text{ (en C)}}$$

Exemple (cf. Fig.5.3.1.2):

| | |
|--------------------------|-----------------------------|
| $i = 28 \text{ mA/cm}^2$ | charge passée = 13.125 Ah/l |
| pH = 2 | volume = 160 ml |
| T = 60 °C | temps = 1.5 h |
| [PhOH] = 1 g/l | courant = 1.4 A |

1° Nombre d'électrons nécessaires pour oxyder le phénol en intermédiaires [50].



2° Charge nécessaire pour dégrader le phénol à $t = 1.5 \text{ h}$ en produits.

[phénol] de départ 10.9 mmol/l

[phénol] à $t = 1.5 \text{ h}$ 5.3 mmol/l

→ 5.6 mmol/l de phénol ont été transformées en (données par HPLC):

3.9 mmol/l de benzoquinone

0.9 mmol/l d'hydroquinone

0.8 mmol/l de catéchol

et dans 160 ml

0.62 mmol = $6.2 \cdot 10^{-4}$ mol

0.15 mmol = $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol

0.12 mmol = $1.2 \cdot 10^{-4}$ mol

finalement, pour la charge

$6.2 \cdot 10^{-4} \cdot 4e^- \cdot 96'500 \text{ C} = 237.4 \text{ As}$

$1.5 \cdot 10^{-4} \cdot 2e^- \cdot 96'500 \text{ C} = 28.4 \text{ As}$

$1.2 \cdot 10^{-4} \cdot 2e^- \cdot 96'500 \text{ C} = 23.9 \text{ As}$

3° Charge passée à $t = 1.5$ h: $1.5 \text{ h} \cdot 1.4 \text{ A} = 2.1 \cdot (\text{Ah}) \cdot 3600 \text{ (sec)} = 7'560 \text{ As}$

4° Rendements $\eta_c^i(t)$ en %:

$$\text{Benzoquinone: } \frac{237.4}{7'560} \cdot 100 = 3.14 \%$$

$$\text{Hydroquinone: } \frac{28.4}{7'560} \cdot 100 = 0.37 \%$$

$$\text{Catéchol: } \frac{23.9}{7'560} \cdot 100 = 0.32 \%$$

$$\text{Oxygène: } 100 - \sum \eta_c^i(t) = 96.17 \%$$

Vincent SCHALLER

3, Av. d'Yverdon 1004 Lausanne

☎ (prof.) 022/780.22.11.

☎ (privé.) 021/625.48.59.

26 ans célibataire Suisse

FORMATION

- 1^{er} avril 1996 Elève parfumeur chez FIRMENICH, Genève.
- 10.92-3.96 Candidat au Doctorat ès Sciences Techniques, travail de doctorat et d'assistantat à l'Institut de Génie Chimique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).
- 1987-1992 Ingénieur Chimiste diplômé EPF avec option Radiochimie.
Certificat d'Expert Fédéral en Radioprotection.
- 1987 Maturité Fédérale de type C (scientifique), Lycée Cantonal, Porrentruy.

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

- 10.92-3.96 Travail de Thèse intitulé: "*Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/oxyde conducteur*".
- Poster lors du "45th Annual Meeting of the ISE" à Porto (1994).
 - Conférence à l'EAWAG (ETH-Zürich).
 - Séminaire Hors-ville en Génie chimique "Waste water treatment" à Ovronnaz.
 - European School on Electrochemical Engineering, Toulouse.
 - Séminaire "Homme-Technique-Environnement": L'énergie nucléaire.
 - Expert d'un travail de diplôme pour Ingénieur-ETS "Oxydation du phénol sur IrO₂".
 - Représentant de la Chaire I de l'Institut au Conseil du Département de l'Ecole.
- 1994 Projet de la Communauté européenne "Joule II" visant à évaluer la qualité olfactive de l'air de bâtiments administratifs en Suisse.
- 1992 Travail sur un projet industriel initié par BP (British Petroleum), EPFL.

EXPERIENCE EXTRAPROFESSIONNELLE

- 1992 Moniteur-animateur de ski au Club Med de Zinal.
- 1995 Enseignement du ski à l'Université de Lausanne, diplômé Aspirant Instructeur suisse de ski.
- Sports, loisirs Ski, tennis, football, golf, sports nautiques. Art-déco.

LANGUES

Français (langue maternelle) Anglais (First Cambridge Certificate) Allemand (niveau maturité fédérale).

REFERENCES

Prof. E. Plattner Institut de Génie Chimique EPFL ☎ 021/693.31.71.

Dr Ch. Comninellis Institut de Génie Chimique EPFL ☎ 021/693.36.74.