

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : **TALEB Zoubida**

Spécialité : **Chimie**

Option : **Chimie physique appliquée**

Intitulé

**ETUDE COMPARATIVE DE LA DEPOLLUTION DE L'O-CRESOL DES
EFFLUENTS INDUSTRIELS PAR ELECTRO- ADSORPTION**

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président :	Mme. BENGHARFZ Zohra	Professeur- Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès
Examineur :	Mr. BENYOUCHEF Abdelghani	Professeur- Université M. Stambouli, Mascara
Examineur :	Mr. MEGHABAR Rachid	Professeur- Université A. Benbella, Oran1
Examineur :	Mr. ZEHHAFF Abdelhafid	MCA- Université M. Stambouli, Mascara
Directeur de thèse :	Mme. TALEB Safia	Professeur-Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès
Co-Directeur de thèse :	Mr. BENGHALEM Abdelrezak	Professeur-Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès

« On se lasse de tout, sauf de comprendre »

Virgile

Ma thèse

A été réalisée,

Au Laboratoire de Matériaux et Catalyse

De l'Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès.

*C'est l'aboutissement, de plusieurs années de travail acharné,
afin de développer le thème proposé dans les règles de l'art et de la science,
en proposant des solutions pratiques et efficaces,
je souhaiterais aussi rendre hommage et remercier du fond du cœur,
Toutes les personnes qui m'ont permis, de mener à bien ce travail, dans d'excellentes
conditions :*

A ma Directrice de thèse

Madame Safia TALEB

Professeur

Département de Chimie

Directrice du Laboratoire de Matériaux et Catalyse LMC

Faculté des Sciences Exactes

Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès

Encadreur et Tante.

*Mes remerciements, pour tout le temps que vous m'avez consacré,
votre disponibilité, les remarques prodiguées, la patience et toute la peine
que vous vous êtes donnée pour achever ce travail en apothéose.*

Sans vous, rien n'aurait été possible.

Enfin, merci de m'avoir tout appris sur ce formidable univers qui est la chimie.

A madame **Emilia MORALLON**,

Professeur

Département de Chimie Physique,

Directrice du Laboratoire de d'Electrocatalyse & Electrochimie des Polymères GEPE

Directrice de l'Institut Universitaire des Matériaux

Université d'Alicante

Ma profonde gratitude,

de m'avoir ouvert les portes de votre laboratoire,

pour l'accueil chaleureux, abstraction faite de tout protocole,

j'étais toujours la bienvenue au sein de votre équipe et ça me réjouit.

vous m'avez fait profiter de votre savoir-faire extraordinaire,

votre aide m'était précieuse.

A mon Co-encadreur,

Monsieur Abderrazek BENGHALEM

Professeur

Département de Chimie

Membre du Laboratoire de Matériaux et Catalyse

Faculté des Sciences Exactes

Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès

Merci infiniment,

de votre contribution à l'accomplissement de ce travail de recherche.

Votre assistance était prépondérante à l'achèvement de ce dur labeur.

A La Présidente de jury
Madame Zohra BENGHAREZ,
Professeur

Département de Chimie
Faculté des Sciences Exactes
Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès

Profonde reconnaissance, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.
Très touchée de m'avoir accordé cette faveur.

Aux **Membres de jury :**

Monsieur **Rachid MEGHABAR**

Professeur

Département de Chimie

Université Ahmed. Benbella, Oran 1

*Considération respectueuse, de m'avoir fait profiter de votre savoir-faire,
tout le temps que vous m'avez consacré, le choix judicieux des références
et les précieux conseils lors de la préparation de mon mémoire de magister.*

Honorée de votre participation à mon jury de Doctorat.

Monsieur **Abdelghani BENYOUCEF,**

Professeur

Département de Chimie

Université Mustapha Stambouli de Mascara

Considération dévouée d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Merci infiniment

Monsieur **Abdelhafid ZAHHAFF**

Maitre de conférences A,

Département de Chimie

Université Mustapha Stambouli de Mascara

*Un réel privilège et un immense plaisir
de vous compter parmi les membres du jury.*

A Tous Mes Enseignants

Du primaire à l'université, en passant par le CEM et le lycée

***Merci d'avoir fait de moi ce que je suis maintenant.
vous m'avez transmis les bases solides du savoir et des connaissances,
pour évoluer et faire évoluer.***

A mes amis et collègues

Du Laboratoire d'Alicante en Espagne,

***merci du fond du cœur pour votre bonne humeur intacte à toute épreuve,
pour votre aide inconditionnelle,
la courtoisie et l'amour du savoir,***

Je me souviendrai de vous à jamais.

De la Faculté de Technologie

De la Faculté des Sciences Exactes

***je vous suis reconnaissante,
d'être toujours à mes côtés à chaque fois que j'en avez besoin.***

Amitié Sincère.

A MA FAMILLE

*A la mémoire de mes grands parents que je n'oublierai jamais,
A ma grand-mère,*

*A Mes chers Parents,
Ma mère et mon père,
source inépuisable d'amour et d'affection qui m'ont toujours aidé et soutenu,
même dans les moments de détresse,
je leur dédie spécialement ce travail*

*A Mes Beaux Parents,
A qui revient tout le mérite, de m'avoir procurer
sérénité et répit.*

*A Mes adorables Oncles et Tantes,
merci infiniment,
pour votre présence,
dans les moments difficiles,
vous êtes ma source d'inspiration et d'équilibre.*

*A Mes adorables Frères et Cousins,
merci beaucoup
pour tout ce que vous avez fait pour moi, pour chaque main tendue,
pour chaque joli mot.*

***je n'oublierais pas non plus,
ceux que je n'ai pas cités
mais qui existent
dans le plus profond de mon cœur
et mon esprit.***

À mon Mari...

RESUME

Les crésols sont les contaminants phénoliques les plus importants dans les effluents de l'industrie comme la raffinerie, les plastiques, ainsi que celle des textiles et du cuir. A cet effet, ils sont capables de provoquer de graves problèmes environnementaux.

Pour cela, ce travail a porté sur l'application de l'oxydation électrochimique pour la dégradation de l'Ortho-Crésol sur différentes électrodes de Platine (Pt) et des oxydes métalliques : Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb-Pt et Ti/RuO₂. Le processus de dégradation est suivi et caractérisé par voltammétrie cyclique (VC), en milieu acide et basique. La VC a été, couplée par la suite, à d'autres techniques spectroscopiques : IRTF-ATR, UV-Vis « in-situ » et l'IRTF « in-situ » afin de caractériser l'ensemble des produits obtenus, dans le milieu acide.

Les résultats de la voltammétrie cyclique ont montré, après seulement quelques cycles de balayage, la formation d'un film polymère sur la surface des électrodes. La présence de ce polymère a été confirmée par une analyse IRTF-ATR. Les spectres obtenus montrent la présence des bandes d'absorption à 1600, 1457 et 1019 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence de C=C aromatiques et aux vibrations de déformation C-H du cycle, prouvant le caractère aromatique du polymère.

Le suivi des produits formés, en milieu acide de la solution de l'O-Crésol au cours de l'électro-adsorption a été réalisé par l'UV-Vis in situ, en utilisant un potentiel fixé à 1,4V et à 1,8V. Les résultats ont montré que l'O-Crésol se dégrade électro-chimiquement d'abord en Méthylhydroquinone et en Méthylbenzoquinone. Ensuite, l'ouverture de ces cycles quinoniques conduit à des acides carboxyliques qui se dégradent totalement en H₂O et CO₂.

Par ailleurs, par l'IRTF in situ, les produits formés principalement, sur une électrode de Pt, à un potentiel augmentant de 0,3V à 1,4V, sont le CO₂ et le méthyl-benzoquinone. Tandis que lors de la diminution du potentiel, à partir de 0,2V et à des valeurs au-dessous de 0,0 V, l'o-crésol fournit des dérivés de cyclohexyle. Le méthyl-cyclohexanone a été identifié par l'apparition d'une bande de vibration de valence à 1683 cm⁻¹.

Mots-clés : O-crésol, voltammétrie cyclique, oxydation électrochimique, électro-adsorption, IRTF-ATR, IRTF in situ, UV-Vis in situ.

ملخص

الكريزولات هي المكونات الفينولية الرئيسية في النفايات السائلة الناتجة عن الصناعة مثل المصفاة، البلاستيك، المنسوجات والجلود. لهذا السبب، فإنها يمكن أن تسبب مشاكل بيئية خطيرة.

لذلك ركز هذا العمل على تطبيق الأكسدة الكهروكيميائية للتخلص من الأوتوكريزول (o-crésol) نهائياً على أقطاب كهربائية مختلفة من البلاتين ومن أكاسيد المعادن: $Ti/SnO_2-Sb-Pt$, Ti/SnO_2-Sb , Ti/RuO_2 .

عملية التحلل تم رصدها وتميزها باستعمال voltammetry دوري، في الوسطين الحامضي والأساسي، التي اقترنت بعد ذلك بتقنيات طيفية أخرى: FTIR in situ، FTIR-ATR و UV-Vis in situ لتمييز المواد المحصل عليها. أظهرت نتائج voltammetry دوري تشكيل مبلمرات على سطح الاقطاب الكهربائية بعد فقط عدة دورات من المسح.

أكدت FTIR-ATR وجود هذه المبلمرات و أظهرت الأطياف وجود عصابات امتصاص عند 1457، 1600 و 1019 cm^{-1} الموافقة ل تمتد الاهتزاز $C=C$ aromatique و تشويه الاهتزاز $C-H$ = للحلقة. هذا يسمح لنا ان تقترح أن المبلمر حافظ على الطابع الحلقي.

-المتابعة للمواد المتشكلة في المحلول الحامضي أثناء الامتزاز الكهربائي للكريزول O-crésol باستعمال تقنية UV-Vis in situ. وقدرة تيار ثابتة 1,4V و 1,8V. وأظهرت النتائج أن O-كريسول يتحلل كهروكيميائياً إلى methylhydroquinone و methylbenzoquinone. ثم، فتح هذه الحلقات كينون يؤدي إلى الأحماض الكربوكسيلية التي تتحلل تماماً إلى CO_2 و O_2H .

وعلاوة على ذلك، من خلال FTIR in situ للمنتجات المتشكلة أساساً على قطب من البلاتين باستعمال قدرة تيار متزايدة من 0.3V إلى 1.4V، هي CO_2 وميثيل benzoquinone. في حين أن استعمال قدرة تيار متناقصة ابتداءً من 0,2V وصولاً إلى قيم أدنى من 0,0 V توفر O-كريسول المشتقات cyclohexyl. وقد تم تحديد الميثيل سيكلوهكسانون بظهور فرقة الاهتزاز تمتد على 1683 cm^{-1} .

كلمات البحث: O-كريسول، voltammetry دوري، والأكسدة الكهروكيميائية، الامتزاز الكهربائي، FTIR-ATR،

UV-Vis in situ، IRTF in situ.

ABSTRACT

Cresols are the major phenolic contaminants in effluents from the industry as refinery, plastics, textiles and leather. For this purpose, they can cause serious environmental problems. For that, this work focused on the application of electrochemical oxidation for the Ortho-Cresol degradation on different electrodes of platinum (Pt) and of metal oxides: Ti / SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb-Pt and Ti/RuO₂.

The degradation process has been monitored and characterized by cyclic voltammetry in acid and basic medium. That was coupled thereafter, other spectroscopic techniques: FTIR-ATR, UV-Vis "in situ" and FTIR "in-situ" to characterize all the products obtained. The cyclic voltammetry results showed formation of polymer on the electrodes surface, after only a few scanning cycles.

The presence of this polymer has confirmed by FTIR-ATR. The spectrums show bands at 1,600, 1,457 and 1,019 cm⁻¹ corresponding to aromatic C=C stretching vibrations and ring =C-H deformation vibrations. These bands permit us to propose that the polymer maintain the aromatic character.

Monitoring of the products formed in acidic solution during the electro-adsorption of o-cresol was performed by UV-Vis in situ. The potentials used are 1.4V and 1.8V. The results showed that the O-Cresol degraded electrochemically firstly by this electrochemical technic to Methylhydroquinone and to Methylbenzoquinone.

Then, the opening of these quinonic rings leads to carboxylic acids, which are completely degraded to CO₂ and H₂O. Also, by FTIR in situ of the mail soluble products formed on the Pt electrode at an increasing potential from 0.3V to 1.4V are the CO₂ and methylbenzoquinone. Moreover, when the potential decrease from 0.2V and at values below 0.0 V, O-Cresol provides cyclohexyl derivatives. The Methylcyclohexanone was identified by the appearance of a stretching vibration band at 1683 cm⁻¹.

Keywords: *O-Cresol, cyclic voltammetry, electrochemical oxidation, electro-adsorption, FTIR-ATR, in situ FTIR, in situ UV-Vis.*

PUBLICATION SCIENTIFIQUE

Electrochemical and In Situ FTIR Study of o-Cresol on Platinum Electrode in Acid Medium

**Z. Taleb, F. Montilla, C. Quijada,
E. Morallon & S. Taleb**

Electrocatalysis

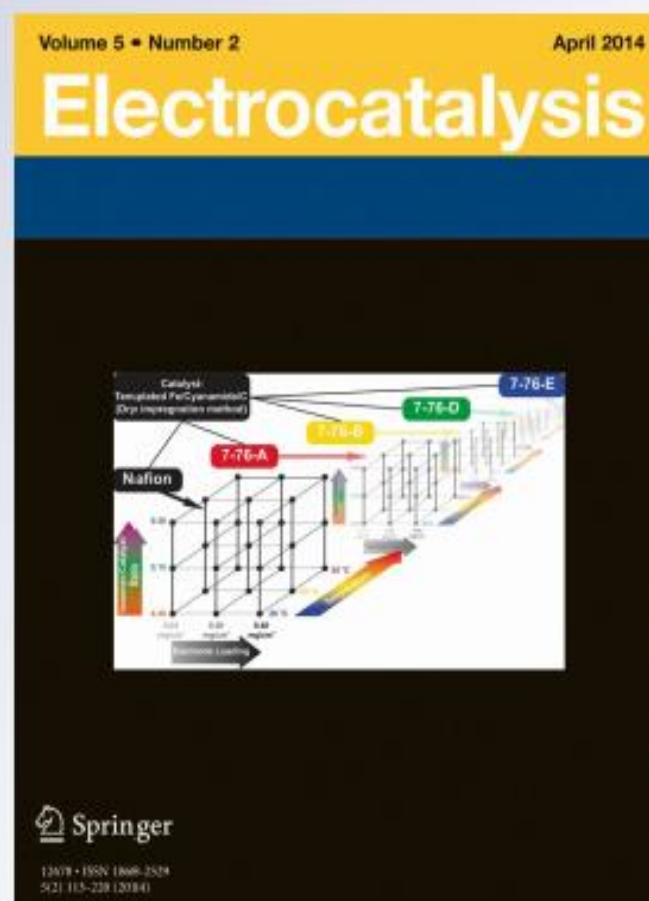
ISSN 1868-2529

Volume 5

Number 2

Electrocatalysis (2014) 5:186–192

DOI 10.1007/s12678-013-0182-x



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Electrochemical and In Situ FTIR Study of *o*-Cresol on Platinum Electrode in Acid Medium

Z. Taleb · F. Montilla · C. Quijada · E. Morallon · S. Taleb

Published online: 10 January 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract The electrochemical behaviour of *o*-cresol in acidic medium on platinum electrode has been studied by cyclic voltammetry and in situ Fourier transform infrared spectroscopy. The *o*-cresol suffers hydrolysis during oxidation giving rise to the formation of methyl-*p*-benzoquinone. In situ FTIR spectroscopic studies also reveal the presence of CO₂, formed as a consequence of the rupture of the aromatic ring. Moreover, the oxidation of *o*-cresol in acidic medium produces a polymeric film on the platinum surface that precludes further oxidation of *o*-cresol. The reduction of *o*-cresol at potentials below 0 V produces in the first step the partial reduction of the aromatic ring and when the potential goes to values below 0 V, methyl-cyclohexanone.

Keywords *o*-Cresol · Platinum electrode · Oxidation · Reduction · Cyclic voltammetry · FTIR spectroscopy

Introduction

The adsorption and reactivity of organic compounds at the electrode/electrolyte interface is a subject of general interest in electrocatalysis and in electrochemical surface science. The electrosorption properties and reactivity of several aromatic

compounds, i.e. benzene, toluene, phenol or benzoic acid, on metallic surfaces have been quite well studied for years [1–3].

The electrochemical reactivity of the aromatic compounds is strongly related to the interaction of the compound with the metallic surface. The adsorbate structure and mode of bonding of these aromatic compounds control their electrochemical reactivity [3]. The simplest aromatic compound (benzene) suffers different electrochemical reductions depending on the electrode surface and on pH [4–6].

The reduction of benzene yields cyclohexane and this reaction is concomitant to the hydrogen evolution reaction (HER) since cyclohexane is produced by the presence of adsorbed hydrogen at low (over)potentials [7]. Therefore, the formation of this product requires adsorbed benzene on the electrode at the potential of HER.

While in acidic medium, benzene is electrochemically reduced to cyclohexane and also desorbed; in alkaline medium, this reaction is not produced as consequence of the high overpotential of hydrogen evolution reaction in comparison to acid solution [8, 9]. Very similar behaviour is reported for other aromatic compounds like toluene or xylene [10].

On the other hand, the electrochemical oxidation of benzene or toluene in acidic media yields CO₂, benzoquinone and α,β -unsaturated esters or lactones, produced in the oxidative breaking of the aromatic ring. However, in alkaline medium, the oxidation of aromatic compounds produces the rupture of the aromatic ring yielding carbonate anions coming from CO₂ and salts of carboxylic acids [8, 11].

The presence of electronegative side groups attached to the aromatic ring modifies the electrochemical reactivity (i.e. benzoic acid). For example, it is usual to observe changes in the adsorption orientation of benzoic acid onto metallic electrodes. At potentials less positive than 0.5 V versus RHE, a reorientation of the organic compound is detected, passing from a perpendicular adsorption in a twofold coordination through the carboxylate group to a parallel adsorption

Z. Taleb · S. Taleb
Laboratoire de Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences,
Université Djillali Liabès, BP89, Sidi-Bel-Abbès, Algeria

F. Montilla · E. Morallon (✉)
Instituto Universitario de Materiales, Departamento de Química
Física, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante 03080, Spain
e-mail: morallon@ua.es

C. Quijada
Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica
de València, Pza. Ferrandiz y Carbonell, Alcoy, Alicante 03801,
Spain

(through the aromatic ring). At potentials more positive than 0.5 V, an increase of the surface coverage of benzoate anions adsorbed through the carboxylate group happens, reaching a maximum at 0.8 V. This behaviour has been observed for platinum and gold electrodes [12]. Other substituted aromatic compounds like hydroquinone (HQ) have been also studied on platinum electrodes [13]. According to these authors, hydroquinone could adsorb in two orientational states at polycrystalline Pt surfaces. At concentrations below 0.1-mM HQ solution, a horizontal orientation with the aromatic ring parallel to the electrode surface is predominant, while adsorption from solutions more concentrated than 1 mM HQ, a vertical orientation with the ring nearly perpendicular to the Pt surface is reported.

The study of the electrochemical reactivity of aromatic compounds has a great importance and interest, because these compounds are used in many chemical processes. In addition to its applications, some of these aromatic compounds are highly hazardous pollutants of many industrial processes. For example, phenol and cresol are persistent organic compounds found in aqueous effluents from petroleum refineries, steel plants, dyeing manufacturing, pharmaceutical and plastic industries, etc. [14–20]. Electrochemical methods have been successfully used in the detection and elimination of some phenolic compounds because they are oxidised at readily accessible potentials [4–9].

There have been several electrochemical studies of phenolic compounds on Pt and Au electrodes in acid medium [21–25]. The mechanism for the oxidation of these compounds has been proposed [21, 22, 25]. It has been suggested that a free radical is formed during the initial one-electron oxidation of cresol. The coupling of the radicals followed by intramolecular rearrangements results in the formation of dimeric products and/or long chain polymeric species [21, 22]. This coupling is more favoured in acidic media. It is well known that phenolic compounds give polymeric products during their oxidation on platinum electrodes [21, 23, 26, 27]. From FTIR results, Gattrell and Kirk [21, 22] postulated the structures for different films produced by oxidation of phenolic compounds (*p*-cresol, *o,o'*-biphenol and phenol). In the case of phenol, these authors proposed that the polymer contains a mixture of mostly directly linked phenol rings with some ether-linked rings. Polymeric films formed on Pt by electropolymerization of phenol in alkaline medium were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy by Lapuente et al. [27], who suggested that films grown either potentiostatically or potentiodynamically possess a common structure of aromatic carbon rings linked through ether bonds with some ring positions occupied by hydroxyl groups. Ferreira et al. [24] studied the formation of polymeric products resulting from electrooxidation of phenolic compounds in aqueous solutions by different techniques (cyclic voltammetry, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and

electrochemical quartz crystal microbalance) on Au and Pt electrodes. They concluded that the polymeric products formed from substituted phenol are more passivating than those from the unsubstituted phenol.

This work studies the electrochemical reactivity of *o*-cresol using platinum electrodes in acidic solutions. Cyclic voltammetry and in situ Fourier transform infrared spectroscopy have been combined to analyse the soluble products obtained on platinum electrodes.

Experiment

The test solutions were 0.5 M H₂SO₄ from Merck Suprapur concentrated acid. *Ortho*-cresol was supplied by Aldrich and was used as received. The water employed for the preparation of the solutions was obtained from an Elga Labwater Purelab system (18.2 MΩ cm). D₂O was from Aldrich chemicals, 99.9 % atom % D.

All electrochemical measurements were carried out in a conventional three-electrode cell. The counter electrode was a spiral of platinum wire, and a reversible hydrogen electrode (RHE) immersed in the same solution using a Luggin was used as the reference electrode. A polycrystalline platinum electrode was used as working electrode and it was thermally cleaned and subsequently protected from the laboratory atmosphere by a droplet of ultrapure water.

Cyclic voltammograms were recorded at room temperature with a standard setup equipment and at a sweep rate of 50 mV s⁻¹.

A Nicolet Magna 850 spectrometer equipped with a liquid nitrogen-cooled MCT detector was employed for in situ FTIR measurements. The sample compartment was purged throughout the experiment using a 75–50 Balston clean air package. The electrode used was a polycrystalline platinum disc of 8 mm in diameter obtained from Goodfellow Metals (purity 99.99 %). The disc was mounted on a glass tube and its surface was polished using alumina powder of several sizes (1, 0.3 and 0.05 μm) before the thermal treatment [11, 12]. A platinum wire was used as counter electrode.

The thin-layer spectro-electrochemical cell was made of glass and was provided with a prismatic CaF₂ window bevelled to 60°. Spectra were collected at 8 cm⁻¹ resolution and are presented as Δ*R/R*.

FTIR-ATR experiments were performed on a Nicolet 5700 equipped with a MCT detector and a diamond ATR crystal.

Results and Discussion

Figure 1 shows the voltammetric response obtained during the oxidation of 10⁻³ M *o*-cresol in 0.5-M sulfuric acid on a platinum electrode. The oxidation of *o*-cresol features a sharp

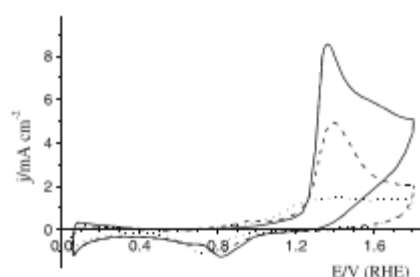


Fig. 1 Cyclic voltammograms for a platinum electrode immersed in a 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}$ M *o*-cresol. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. First (solid line), second (dashed line) and fifth (dotted line) cycles up to 1.8 V

and irreversible peak at 1.36 V. The current density of this oxidation process decreases in the second cycle. During the subsequent cycles, the oxidation of *o*-cresol is gradually hindered until no anodic peak associated with the oxidation of *o*-cresol is observed in the fifth cycle. From this voltammetric behaviour, it could be stated that the products of *o*-cresol oxidation block the electrode surface, preventing *o*-cresol from further oxidation. Thus, the behaviour observed in Fig. 1 can be associated with the formation of a non-conducting polymeric film on the electrode surface.

To confirm the existence of a polymeric film on the electrode surface, the covered electrode, obtained after five sweeps up to 1.8 V as in Fig. 1, was removed from the electrochemical cell and thoroughly washed with ultrapure water. Then, it was immersed in *o*-cresol-free 0.5 M H_2SO_4 solution at 0.3 V and cycled between 0.06 and 1.6 V (Fig. 2). It can be observed that the voltammogram is different from that obtained with a clean platinum electrode (Fig. 2, dashed line). Most of the adsorption sites of the platinum surface are blocked, as indicated by the low electric charge recorded in the potential zone between 0.06 and 0.4 V. The current density associated with the surface oxide is smaller than that obtained for the clean platinum electrode. Also, there is still an anodic current above 1.0 V whose charge is not counterbalanced by the charge in the subsequent reverse scan, thus pointing to a continuous oxidative degradation of the insulating thin film in the potential interval explored. Then, these results indicate that

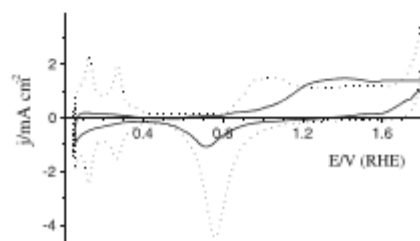


Fig. 2 Voltammetric behaviour of a platinum electrode coated by the polymeric film created in Fig. 1, in 0.5 M H_2SO_4 solution. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Test solution (dotted line)

an insulating film is formed during oxidation of cresol at these conditions that is oxidised to high potentials.

FTIR-ATR Study

The ex situ ATR-FTIR spectrum of the polymer produced by electrooxidation of 10^{-3} M cresol in 0.5 M H_2SO_4 solution during 2 h at 1.8 V is shown in Fig. 3.

The spectrum shows several bands in the range 1,400–1,600 cm^{-1} related with the aromatic C=C stretching vibration, the strongest lying at around 1,600 cm^{-1} which indicates that the polymeric film has an aromatic ring backbone. The band at 1,457 cm^{-1} could be associated with a C=C stretching vibration mode of tri-substituted benzenes, although it may also be contributed by the asymmetric C—H deformation vibration of methyl groups. The intense band at 1,019 cm^{-1} can be ascribed to the =C—H in-plane deformation vibration in aromatic rings. The strong and broad bands in the region 900–1,150 cm^{-1} can be associated to the ether C—O symmetric and asymmetric stretching vibrations (=C—O—ring). Then, the oxygen group is retained in the polymer through an ether linkage. The bands in the region 2,800–3,000 cm^{-1} could be associated with the methyl C—H stretching vibration. The bands at 2,976 and 2,934 cm^{-1} are typical of the out-of-phase C—H stretch mode in aryl- CH_3 , whereas the broad band centred at 2,874 cm^{-1} may involve the in-phase C—H stretching modes and an overtone of the asymmetric C—H deformation band, typically arising at about 2,925, 2,855 and 2,740 cm^{-1} , respectively, in methyl-substituted aromatic rings [28, 29]. The spectrum also shows very strong bands between 1,600 and 1,800 cm^{-1} . These bands could be associated with the stretching vibration of C=O; the presence of this group indicates the formation of quinone-like moieties. Then, this assignment suggests that the formed polymer is overoxidized under our experimental conditions as Fig. 2 shows. In summary, it can be concluded that the polymer formed under our experimental conditions does not present a defined structure: it probably comprises different oligomers with C—C or

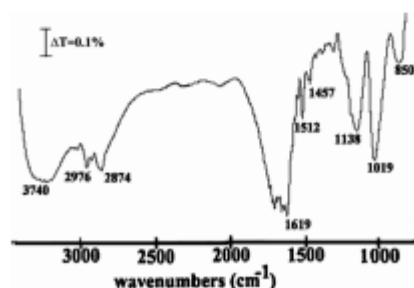


Fig. 3 FTIR-ATR spectrum of a polymer film formed on platinum electrode by electrooxidation of 10^{-3} M *o*-cresol in 0.5 M H_2SO_4 during 2 h at 1.8 V

C—O—C linkages and some oxidised structures with quinone groups.

In situ FTIR Study

In order to analyse the species produced during the oxidation and reduction of *o*-cresol, in situ Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy experiments were performed.

Figure 4 shows the in situ FTIR spectra obtained for a platinum electrode in 0.5 M H₂SO₄ + 10^{−3} M *o*-cresol solution during the oxidation (Fig. 4a) and reduction (Fig. 4b) of *o*-cresol. These experiments were conducted with water as the solvent. After the flame treatment, the electrode was introduced in the working solution at 0.3 V and the reference spectrum was collected. The potential was then stepped to higher (Fig. 4a) or lower (Fig. 4b) values and 100 interferograms were collected at each step.

In Fig. 4a (oxidation), a sharp band at 2,345 cm^{−1} corresponding to the formation of CO₂ arises at 0.8 V and increases abruptly at higher potentials. The onset of the CO₂ band occurs at a lower potential than that observed during the oxidation of benzene in the same conditions [11, 12]. The shift in the CO₂ formation potential points to a destabilisation of the aromatic ring against oxidation as consequence of the presence of two activating substituents. At a potential of 1.2 V, an additional positive band around 1,253 cm^{−1} associated to C—O stretching vibration in phenolic compounds [28] indicates the disappearance of the alcohol group.

The oxidation of phenol at a platinum electrode was studied in aqueous acidic solution by Gattrell and Kirk [21, 22]. According to these authors, the oxidation of adsorbed phenol involves the ring cleavage. However, the phenol in solution reacts by rapid oxidation involving minimal rearrangement of the reactant molecule, implying the formation of benzoquinone

and polymer with ether structures. These molecules suffer posterior oxidation with the ring cleavage.

In Fig. 4b (reduction), no clear bands are observed when the potential was stepped down to 0.25 and 0.05 V. Only when the potential reaches −0.02 V (onset of the hydrogen evolution), two negative bands at 2,923 and 2,852 cm^{−1}, together with a small band at 1,455 cm^{−1} (not shown in the spectra of Fig. 4b), are clearly observed. These bands can be assigned to the C—H symmetric and asymmetric stretching of a methylene group (—CH₂—), respectively. The band at 1,455 cm^{−1} can be associated to the —CH₂— scissor vibration of the same methylene group [28, 29]. The presence of these bands strongly suggests the hydrogenation of the aromatic ring of the *o*-cresol molecule to yield methyl-substituted cyclic aliphatic rings. Similar bands were reported to occur during the electrochemical reduction on platinum electrodes of several aromatic compounds (benzene, toluene and benzoic acid) in aqueous solutions at different pHs [8, 10–12]. It was observed that the reductive hydrogenation of the aromatic ring of such compounds occurs in acidic media concomitant to the reduction of water to hydrogen. This adsorbed hydrogen at lower overpotentials is responsible for the reduction the aromatic system that is adsorbed on the electrode surface, with the generation of a fully saturated ring.

In order to avoid the interference of the water absorption band in the zone between 1,640 and 1,700 cm^{−1}, the spectra were also obtained in deuterated water (Fig. 5) using the same reference potential of 0.3 V. Under these conditions, several bands are clearly observed. When the potential reaches a value of 0.8 V (Fig. 5a), negative bands at 1,653, 1,500 and 1,273 appear at 0.8 V. The 1,653-cm^{−1} band increases sharply at higher potentials. At potentials above 1.2 V, two additional, well-discerned negative bands at 1,629 and 1,603 cm^{−1} arise. The 1,500-cm^{−1} band is however absent at these high

Fig. 4 FTIR spectra collected for a polycrystalline platinum electrode in 0.5 M H₂SO₄ + 10^{−3} M *o*-cresol solution during **a** oxidation up to 1.4 V and **b** reduction down to −0.05 V, 100 interferograms, *p*-polarised light, reference potential 0.3 V, water solution

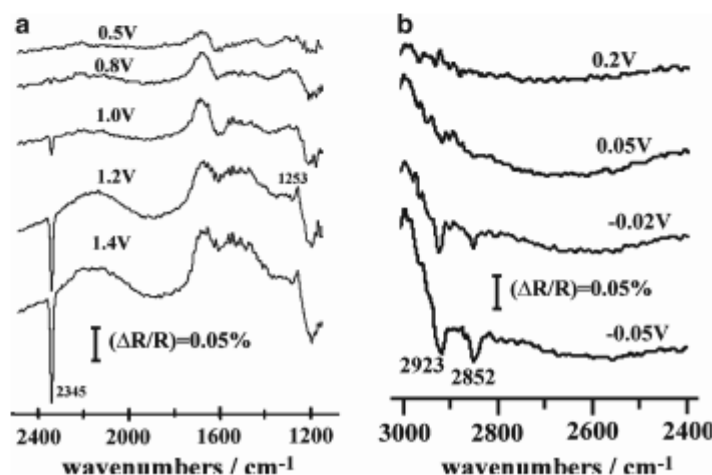
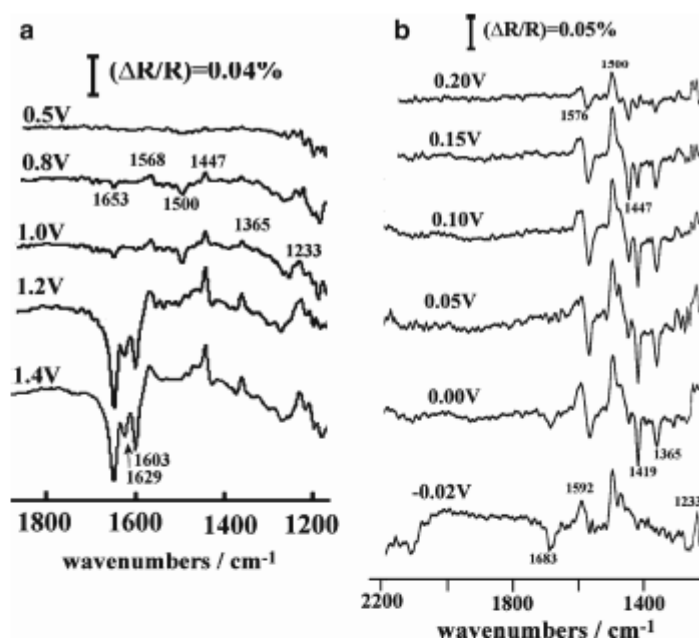


Fig. 5 FTIR spectra collected for a polycrystalline platinum electrode in 0.5 M H₂SO₄ + 10⁻³ M *o*-cresol solution during **a** oxidation up to 1.4 V and **b** reduction down to -0.02 V, 100 interferograms, *p*-polarised light, reference potential 0.3 V, deuterated water solution



potentials. The negative band at 1,653 cm⁻¹ could be associated with C=O stretching vibration and which indicates that this functional group is formed during the oxidation of *o*-cresol. In fact, the spectrum of methyl-*p*-benzoquinone shows intense bands at 1,660, 1,603 and 1,290 cm⁻¹ [30]. Then, it can be concluded that *o*-cresol is oxidised to methyl-*p*-benzoquinone. The origin of the band at 1,629 cm⁻¹ is uncertain but it probably corresponds to different types of quinonic compounds, perhaps of oligomeric or polymeric nature.

At a potential of 0.8 V or above, positive bands also appear at 1,578, 1,447, 1,365 and 1,233 cm⁻¹. The intensity of these bands also increases upon raising the potential. The two former bands can be related to aromatic >C=C< stretching modes of the *o*-cresol that is being desorbed from the electrode surface at such positive potentials. The absorptions at 1,365 and 1,233 cm⁻¹ can correspond to combination bands of the OH deformation and C—O stretching modes in *o*-substituted phenols, yet the former feature could also be contributed by the symmetric C—H deformation vibration of the methyl group. The sign of these bands points that *o*-cresol is being desorbed and the molecule loses the alcohol group to be transformed into quinone species.

The bands at 1,578 (1,576 cm⁻¹ in Fig. 5b), 1,447 and 1,365 also appear when the potential is stepped down below 0.3 V (Fig. 5b, 0.25–0.0 V), but with opposite sign. Furthermore, the band at 1,576 cm⁻¹ is potential-dependent and shifts to lower wave numbers upon decreasing the potential within the range 0.2–0.0 V. This result is a strong evidence of the interaction of the surface and the *o*-cresol molecule, that is, the modes vibrating at

1,576, 1,447 and 1,365 cm⁻¹ belong to an adsorbed species. The observed increase in the intensity of these bands can be the result of the rising in the surface concentration of adsorbed *o*-cresol with the decreasing potential. In accordance with this view, the bands at 1,592 and 1,500 cm⁻¹ (positive in Fig. 5b) could be assigned to aromatic >C=C< stretching modes of dissolved *o*-cresol consumed during the adsorption process as the potential is lowered. Alternatively, the 1,590–1,576 and 1,500–1,447 cm⁻¹ features can be considered corresponding to surface *o*-cresol in different adsorption configurations. The potential-dependent reorientation of adsorbed aromatic systems has been reported earlier for several molecules on Pt and Au electrodes [12, 31]. These studies postulated a change in the adsorption geometry from ring vertical orientations at high potential or high concentration to ring parallel to the surface at low potential or low concentration.

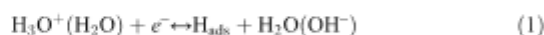
At potentials between 0.2 V and 0.0 V, a new negative band at 1,419 cm⁻¹ develops in Fig. 5b. This band grows to the detriment of the 1,447-cm⁻¹ band as the potential is decreased to 0.0 V. The assignment of this vibration is not clear, but it may arise as a consequence of a reorientation process in the interval 0.2–0.0 V that makes the 1,419-cm⁻¹ mode active and turns the mode at 1,447 cm⁻¹ inactive.

When the potential decreases to -0.02 V (Fig. 5b), the group of bands at 1,576, 1,447 and 1,365 cm⁻¹ disappear and a new negative band at 1,683 cm⁻¹ appears. This latter frequency is within the range of carbonyl functionalities. A weak negative band at ~2,100 cm⁻¹ could be ascribed to the C—D stretching mode of deuterated cyclohexyl rings [32]. From these results in

conjunction with those taken in water solution (Fig. 4b), it can be inferred that adsorbed *o*-cresol is hydrogenated by adsorbed H_2 at low overpotential to yield dissolved cyclohexyl products. Therefore, we tentatively assign the absorption at $1,683\text{ cm}^{-1}$ to soluble 2-methyl-cyclohexanone.

The selective hydrogenation of aromatic alcohols, including phenols and alkyl-substituted phenols, to yield the corresponding cyclohexanone is a well-documented reaction that has a tremendous impact in heterogeneous catalysis [33]. The formation of cyclohexanone products, jointly with cyclohexanol, cyclohexene or even benzene, has been reported to occur during either gas-phase or liquid-phase hydrogenation of phenols over supported Pd, Pt and Ni catalysts [33–35]. Also, the electrolytic reduction of phenol and methyl-substituted phenols on bulk Pt and Pt- or Rh-coated carbon electrodes in dilute sulfuric acid solutions has been shown to yield a mixture of cyclohexanone and cyclohexanol, together with cyclohexane formed by hydrogenolysis of the alcohol group [36]. Similarly, mixtures of alkyl-cyclohexanone and alkyl-cyclohexanol have been ob-

tained by electrolytic hydrogenation of alkyl-substituted phenols on Raney nickel cathodes, the relative abundance of those products being dependant on the particular experimental conditions [37]. It is widely accepted that the heterogeneous hydrogenation reaction of aromatic compounds (or more generally of unsaturated compounds) proceeds between the adsorbed organic molecule and adsorbed hydrogen [33]. In electrochemical hydrogenations, the adsorbed hydrogen is electrogenerated by reduction of hydronium ions (or water) at low overpotential [37]. A general mechanism has been proposed in which the hydrogenation of adsorbed unsaturated organics competes with the HER via either Tafel or Heyrovski routes [37]:



In our present case, four adsorbed hydrogen atoms must be involved in the reaction pathway to convert *o*-cresol into methyl-cyclohexanone.

Conclusions

The electrochemical behaviour of cresol on platinum electrodes has been studied using cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy.

The electrooxidation of *o*-cresol in acid medium on platinum electrodes is inhibited by the formation of a passivating film, which hinders further *o*-cresol oxidation and the formation of platinum surface oxides. The spectrum of the film shows bands at $1,600$, $1,457$ and $1,019\text{ cm}^{-1}$ corresponding to aromatic C=C stretching vibrations and ring =C—H deformation vibrations. These bands permit us to propose that the films created in acid medium maintain the aromatic character. The aromatic moieties are linked through ether =C—O—C= bonds (strong band at $\sim 1,150\text{ cm}^{-1}$) and hence point to the polymeric nature of the film. The group of bands $2,800\text{--}3,000\text{ cm}^{-1}$ indicates that the methyl group remains attached to the aromatic ring in the polymer. However, the presence of bands associated with carbonyl group could indicate that some oxidised oligomers with quinone groups are also formed.

From the in situ FTIR results, it can be concluded that the main soluble products formed during the oxidation of *o*-cresol in acid medium are CO_2 and methyl-*p*-benzoquinone. Moreover, the *o*-cresol is adsorbed as the potential decreases from 0.2 to 0.0 V and/or is reoriented on the Pt surface. At potentials below 0.0 V , *o*-cresol, probably adsorbed *o*-cresol, suffers hydrogenation to yield solution cyclohexyl molecules. Among them methyl-cyclohexanone is identified as indicated by the appearance of a band at $1,683\text{ cm}^{-1}$.

Acknowledgments Financial support by the Ministerio de Economía y Competitividad and FEDER (MAT2010-15273) and Generalitat Valenciana (PROMETEO/2013/038) projects is gratefully acknowledged. The authors thank Prof. J.M. Sansano from Organic Chemistry Department of Alicante University for his fruitful discussion.

References

1. M.D. Obradovic, J. Lessard, G. Jerkiewicz, *J Electroanal Chem* **649**, 248–256 (2010)
2. A.A. Isse, A. De Giusti, A. Gennaro, L. Falciola, P.R. Mussini, *Electrochim Acta* **51**, 4956–4964 (2006)
3. A.T. Hubbard, *Langmuir* **6**, 97–105 (1990)
4. T. Hartung, H. Baltruschat, *Langmuir* **6**, 953–957 (1990)
5. M. DeBlois, J. Lessard, G. Jerkiewicz, *Electrochim Acta* **50**, 3517–3523 (2005)

6. G. Liu, B. Ren, D. Wu, S. Duan, J. Li, J. Yao, R. Gu, Z. Tian, *J Phys Chem B* **110**, 17498–17506 (2006)
7. H. Baltruschat, U. Schmiemann, *Ber Bunsenges Phys* **97**, 452–460 (1993)
8. F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, *Electrochim Acta* **47**, 4399 (2002)
9. G. Jerkiewicz, M. DeBlois, Z. Radovic-Hrapovic, J.P. Tessier, F. Perreault, J. Lessard, *Langmuir* **21**, 3511–3520 (2005)
10. F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, *Electrochemical behaviour of aromatic compounds on platinum electrodes in different aqueous media in «Trends in electrochemistry and corrosion at the beginning of the 21st century»* Ed. Universitat de Barcelona (2004)
11. F. Montilla, F. Huerta, E. Morallón, J.L. Vázquez, *Electrochim Acta* **45**, 4271 (2000)
12. F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, *Langmuir* **19**, 10241 (2003)
13. D. Ren, A.T. Hubbard, *J Colloid Interf Sci* **209**, 435–441 (1999)
14. K.H. Kim, S.K. Ihm, *J Hazard Mater* **186**, 16 (2011)
15. H.B. Senturk, D. Ozdes, A. Gundogdu, C. Duran, M. Soylik, *J Hazard Mater* **172**, 353 (2009)
16. I.D. Santos, J.C. Afonso, A.J.B. Dutra, *Sep Purif Technol* **76**, 151 (2010)
17. C. Flox, C. Arias, E. Brillas, A. Savall, K. Groenen-Serrano, *Chemosphere* **74**, 1340 (2009)
18. F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, *J Electrochem Soc* **152**, B421 (2005)
19. R. Menini, Y.M. Henuet, F. Fournier, *J Appl Electrochem* **35**, 625 (2005)
20. J.L. Nava, F. Núñez, I. González, *Electrochim Acta* **52**, 3229 (2007)
21. M. Gattrell, D.W. Kirk, *J Electrochem Soc* **140**, 903 (1993)
22. M. Gattrell, D.W. Kirk, *J Electrochem Soc* **140**, 1534 (1993)
23. H.J. Salavagione, J. Arias, P. Garcés, E. Morallón, C. Barbero, J.L. Vázquez, *J Electroanal Chem* **565**, 375 (2004)
24. M. Ferreira, H. Varela, R.M. Torresi, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochim Acta* **52**, 434 (2006)
25. S. Andreescu, D. Andreescu, O.A. Sadik, *Electrochem Comm* **5**, 681 (2003)
26. R. Lapuente, F. Cases, P. Garcés, E. Morallón, J.L. Vázquez, *J Electroanal Chem* **451**, 163 (1998)
27. R. Lapuente, C. Quijada, F. Huerta, F. Cases, J.L. Vázquez, *Polym J* **35**, 911 (2003)
28. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*, 3rd edn. (Academic, San Diego, 1990)
29. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd edn. (Wiley, New York, 2001)
30. NIST Chemistry WebBook; National Institute of Standards and Technology; 2011, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=methyl-benzoquinone&Units=SI&IR=>
31. M.P. Soriaga, P.H. Wilson, A.T. Hubbard, C.S. Benton, *J Electroanal Chem* **142**, 317 (1982)
32. A.R. Almeida, J.A. Moulijn, G. Mul, *J Phys Chem C* **112**, 1552 (2008)
33. E.-J. Shin, M.A. Keane, *J Catal* **173**, 450 (1998)
34. S. Sciré, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Minicò, S. Galvagno, *Appl Surf Sci* **93**, 309 (1996)
35. S. Sciré, S. Minicò, C. Crisafulli, *Appl Catal A* **235**, 21 (2002)
36. L.L. Miller, L. Christensen, *J Org Chem* **43**, 2059 (1978)
37. H. Iikiti, N. Reikik, M. Thomalla, *J Appl Electrochem* **34**, 127 (2004)

SOMMAIRE GENERAL

SOMMAIRE GENERAL

AVANT PROPOS

RESUME

PUBLICATION

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE..... 2

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 6

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.INTRODUCTION	8
I.1.POLLUTION	8
I.1.1.Définition de la pollution	8
I.1.2.Pollution aquatique	10
I.1.3.Règlementation Algérienne	15
I.2.MODES DE POLLUTION	20
I.2.1.Pollution accidentelle	21
I.2.2.Pollution diffuse	21
I.2.3.Pollution anthropique	21
I.3.TYPES DE POLLUTION	22
I.3.1.Pollution microbiologique	22
I.3.2.Pollution organique	22
I.3.3.Pollution chimique	23
I.3.4.Pollution physique	23
I.4.EFFLUENTS AQUEUX INDUSTRIELS	24
I.5.METHODES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES	26
I.5.1.Traitement biologique	26
I.5.2.Traitement thermique	27
I.5.2.a.Incineration	28
I.5.2.b.Evaporation	28
I.5.3.Traitement physique	28
I.5.3.a.La technologie membranaire	28
I.5.3.b.L'adsorption	29
I.5.4.Traitement chimique	29
I.5.4.a.La clarification	29
I.5.4.b.La précipitation	29
I.5.4.c.Les méthodes d'oxydation classique	29
I.5.4.d. Les procédés d'oxydation avancée	30
I.6. LES METHODES ELECTROCHIMIQUES	32
I.6.1.Oxydation anodique des composés organiques	34
I.6.2. Les matériaux d'électrodes	35
I.6.2.a.Electrodes de platine	36

I.6.2.b. Electrodes en oxydes métalliques	37
I.6.3.Origine et histoire des anodes dimensionnellement stables	37
I.6.4.Etat de l'art de l'oxydation anodique des composés organiques sur les électrodes en oxydes métalliques	41
I.6.5.Propriétés et applications des électrodes de SnO ₂	42
I.6.5.a.L'utilisation d'électrodes de Ti/SnO ₂ -Sb comme anodes dimensionnellement stables	44
I.6.5.b.Stabilité anodique des électrodes d'oxydes métalliques	44
I. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48

CHAPITRE II : LE CRESOL

II.INTRODUCTION	65
II.1.DEFINITIONS ET ORIGINES	65
II.2.PROPRIETES PHYSIQUES	66
II.3.PROPRIETES CHIMIQUES	66
II.4.UTILISATIONS	69
II.5.COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT	70
II.5.1.Milieu aquatique	70
II.5.2.Atmosphère	70
II.5.3.Sol	70
II.6.SOURCES D'EXPOSITION	70
II.7.TOXICITE	71
II.8.REGLEMENTATIONS ENVIRONNEMENTALES	71
II. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	73

CHAPITRE III : LES METHODES D'ANALYSE

III.INTRODUCTION	76
III.1.MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	76
III.1.1.Généralités	76
III.1.2.Principe	77
III.2.MICROANALYSE X A DISPERSION D'ENERGIE (EDX)	79
III.2.1.Généralités	79
III.2.2.Principe	79
III.2.3.Méthode (MEB couplée à l'EDX)	80
III.3.SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONS X (XPS)	81
III.3.1.Généralités	81
III.3.2.Principe	82
III.3.3.Méthode	84
III.4.DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX)	84
III.4.1.Généralités	84
III.4.2.Principe	85

III.4.3.Méthode	86
III.5.MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE TRANSMISSION (MET)	88
III.5.1.Généralités	88
III.5.2.Principe	88
III.5.3.Méthode	89
III.6.SPECTROMETRIE INFRAROUGE (IRTF)	91
III.6.1.Généralités	91
III.6.2.Principe de la IRTF-in situ	93
III.6.3.Méthodes de la IRTF-in situ	97
III.6.4.Principe de l'IRTF-ATR	98
III.6.5.Méthode de l'IRTF-ATR	100
III.7.SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET VISIBLE IN SITU	101
III.7.1.Généralités	101
III.7.2.Principe	102
III.REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	105

CHAPITRE IV : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ELECTRODES

IV.INTRODUCTION.....	107
IV.1.LA VOLTAMMETRIE CYCLIQUE.....	107
IV.1.1.Principe	109
IV.1.2.Appareillage	111
IV.1.3.La cellule électrochimique	113
IV.1.3.a.Electrode de référence	114
IV.1.3.b.Contre électrode (électrode auxiliaire)	115
IV.1.3.c.Électrode de travail	115
IV.1.3.d.L'électrolyte	115
IV.2.PREPARATION DES ELECTRODES	116
IV.2.1.Electrode de platine	116
IV.2.2.Electrode d'oxydes métalliques	116
IV.3.CARACTERISATION DES ELECTRODES	120
IV.3.1.Caractérisation physicochimique des électrodes DSA	120
IV.3.1.1.Expérimental	120
IV.3.1.2.Résultats et discussions	121
IV.3.1.2.a.Essais de stabilité anodique (durée de vie)	121
IV.3.1.2.b.Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX)	123
IV.3.1.2.c.Spectrométrie photo-électronique à rayons X (XPS)	127
IV.3.1.2.d.Diffraction de Rayons X (DRX)	128
IV.3.1.2.e.Microscopie électronique de transmission (MET)	130
IV.3.2.Caractérisation électrochimique des électrodes	132

IV.3.2.1.Expérimental	133
IV.3.2.2.Résultats et discussion	134
IV.3.2.2.a. Caractérisation électrochimique des électrodes dans un milieu acide	134
IV.3.2.2.b.Caractérisation électrochimique des électrodes dans un milieu basique	141
IV.4.CARACTERISATION PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE	148
IV.4.1.Nettoyage des cellules électrochimiques	149
IV.4.2.Nettoyage des électrodes	149
IV.4.3.Procédure analytique	151
IV. CONCLUSION.....	152
IV.REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	153

CHAPITRE V :

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE L'O-CRESOL PAR UNE ELECTRODE DE PLATINE

V.INTRODUCTION	157
V.1.LE CRESOL	157
V.2.LE PLATINE	158
V.3.SUIVI DE L'ELECTROADSORPTION DU CRESOL PAR VOLATAMMETRIE CYCLIQUE	158
V.3.1.Expérimental	158
V.3.2.Résultats et discussion	162
V.4.ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR FTIR-ATR DANS UN MILIEU ACIDE	172
V.4.1.Expérimental	172
V.4.2.Résultats et discussion	174
V.5.ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR IR-IN SITU DANS UN MILIEU ACIDE	177
V.5.1.Expérimental	177
V.5.2.Résultats et discussion	179
V.6.ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR UV-VIS IN SITU DANS UN MILIEU ACIDE.....	190
V.6.1.Expérimental.....	190
V.6.2.Résultats et discussion.....	193
V. CONCLUSION.....	201

V.RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	203
-------------------------------------	-----

CHAPITRE VI :

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE L'O-CRESOL PAR LES ELECTRODES D'OXYDES METALLIQUES

VI.INTRODUCTION	207
VI.1.LES OXYDES METALLIQUES	207
VI.1.1.Le dioxyde d'étain	207
VI.1.2.L'oxyde de ruthénium.....	208
VI.2.SUIVI DE L'ELECTROADSORPTION DU CRESOL PAR VOLATAMMETRIE CYCLIQUE	209
VI.2.1.Expérimental	209
VI.2.2.Résultats et discussions	211
VI.2.2.a. Oxydation électrochimique dans un milieu acide (H_2SO_4)	211
VI.2.2.b. Oxydation électrochimique dans un milieu basique (NaOH)	218
VI.2.2.c.Mécanisme d'oxydation anodique avec des électrodes en oxydes métalliques	222
VI.3.ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR FTIR-ATR DANS UN MILIEU ACIDE	227
VI.3.1.Expérimental	227
VI.3.2.Résultats et discussion	229
VI.4.ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR UV-VIS IN SITU DANS UN MILIEU ACIDE	232
VI.4.1.Expérimental	232
VI.4.2.Résultats et discussion.....	234
VI .CONCLUSION.....	243
VI.REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	244
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	247

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure 1 : Sources de pollution des eaux naturelles.

Figure 2 : Evolution des types de pollution des eaux au cours du temps dans les pays industrialisés d'après C. Lévêque, Ecosystèmes aquatiques (Hachette, 1996).

Figure 3 : Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989.

Chapitre II :

Figure 1 : Ortho-crésol, Méta-crésol, Para-crésol.

Chapitre III :

Figure 1 : Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électron sur la surface d'un échantillon solide.

Figure 2 : Montage d'appareil MEB-EDX utilisé pour la caractérisation des électrodes.

Figure 3 : Principe de photoémission à l'origine de XPS.

Figure 4 : Spectromètre d'électrons XPS de type VG-Microtech Multilab 3000.

Figure 5 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

Figure 6 : Appareil de Diffraction des Rayons X. modèle Bruker D8-Advance.

Figure 7 : Microscope de MET de type JEM-2010 JEOL.

Figure 8 : Les formes expérimentales de la spectroscopie infrarouge : a) la transmission, b) la réflectance diffusée, c) la réflexion absorption et d) la réflectance totale atténuée.

Figure 9 : Dans la Spectroscopie FTIR in situ, seulement les modes de vibration dans lesquelles la variation du moment dipolaire qui a une composante perpendiculaire au plan de la surface sont actifs.

Figure 10 : Système spectroscopique de la cellule : le prisme en CaF_2 est pressé contre la fenêtre de la fonction de l'électrode de travail.

Figure 11 : Schéma du système optique Veemax couplé avec une cellule électrochimique dans le compartiment du spectro-photomètre.

Figure 12 : Représentation du spectre FTIR in situ.

Figure 13 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

Figure 14 : Schéma d'un accessoire ATR

Figure 15 : Résumé du montage nécessaire pour réaliser les expériences d'UV-Vis in situ.

Figure 16 : Méthode d'installation des électrodes dans la cellule lors des expériences d'UV-Vis in situ.

Chapitre IV :

Figure 1 : Signal d'excitation triangulaire potentiel de temps utilisé dans la voltammétrie cyclique.

Figure 2 : Allure d'un voltammogramme cyclique.

Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures de voltammétrie cyclique.

Figure 4 : a) Potentiostat Standard Potentiostat Wenking ST 72, relié à un générateur de signal EG&G PARC mod. 175 et b) un enregistreur XY Philips model PM 8133.

Figure 5 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

Figure 6 : Support d'électrode et mailles de Ti utilisés pour supporter les oxydes.

Figure 7 : Courbes de potentiel en fonction de temps au cours des essais stabilité anodique des électrodes de Ti/Sb-SnO₂ ; Ti/RuO₂ et Ti/Sb-SnO₂-Pt dans une solution 1,0 M NaOH, à 0,5 A.cm⁻².

Figure 8 : Les images MEB des électrodes nouvelles de : a)Ti / SnO₂-Sb et b) Ti / SnO₂-Sb-Pt.

Figure 9 : Les spectres EDX sont obtenus par un agrandissement 500 fois des électrodes nouvelles de Ti / SnO₂-Sb et Ti / SnO₂-Sb-Pt. [4]

Figure 10 : Image MEB d'une électrode de Ti/RuO₂ nouvelle.

Figure 11 : Les spectres EDX est obtenu par un agrandissement 500 fois des électrodes nouvelles de Ti / RuO₂.

Figure 12 : Spectre XPS complet de l'électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt.

Figure 13 : Diffractogrammes RX des électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt (nouvelles et désactivées), du support Ti et de la cassitérite SnO₂.

Figure 14 : Diffractogrammes RX des électrodes de Ti/RuO₂-Sb (nouvelle et désactivée), du support Ti et de RuO₂ théorique.

Figure 15 : Image MET des électrodes d'oxydes de SnO₂-Sb et SnO₂-Sb-Pt.

Figure 16 : Image MET d'une électrode de RuO₂.

Figure 17 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution de H₂SO₄ 0.5M

Figure 18 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/SnO₂-Sb immergée dans une solution de H₂SO₄ 0.5M

Figure 19 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/ SnO₂-Sb-Pt immergée dans une solution de H₂SO₄ 0.5M.

Figure 20 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/RuO₂ immergée dans une solution de H₂SO₄ 0.5M.

Figure 21 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution de NaOH 0.5M.

Figure 22 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/ SnO₂-Sb immergée dans une solution de NaOH 0.5M.

Figure 23 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/ SnO₂-Sb-Pt immergée dans une solution de NaOH 0.5M.

Figure 24 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/ RuO₂ immergée dans une solution de NaOH 0.5M.

Figure 25 : Protocole de nettoyage des électrodes d'oxyde métallique.

Chapitre V :

Figure 1 : Photo prise des trois électrodes utilisées dans la partie expérimentale.

Figure 2 : Montage de deux cellules de travail qui contiennent une solution de H₂SO₄ 0.5M et dans la deuxième on ajoute 10⁻³M de crésol.

Figure 3 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution de 0.5M de H₂SO₄ + 10⁻³M o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (— — —) second et (---) cinquième cycle.

Figure 4 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution de 0.5M de NaOH + 10⁻³M o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (— — —) second, (---) cinquième et (---) dixième cycle.

Figure 5 : Pourcentage de diminution du pic d'oxydation dans le milieu acide et dans le milieu basique en fonction du nombre de cycles

Figure 6 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine modifiée par le crésol (—) et une électrode propre (.....) immergée dans une solution de H₂SO₄ 0.5M.

Figure 7 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine modifiée par le crésol (—) et une électrode propre (----) immergée dans une solution de NaOH 0.5M.

Figure 8 : Mécanisme d'oxydation électrochimique de l'o-crésol.

Figure 9 : a) Spectrophotomètre FTIR de type Nicolet 5700 équipé d'un détecteur MCT et, b) muni d'un cristal ATR de type ZnSe sur lequel on a placé l'électrode de platine modifiée.

Figure 10 : Cellule électrochimique contenant une électrode de platine immergée à 50% dans une solution de de crésol dans H_2SO_4 0.5M.

Figure 11 : Spectre FTIR-ATR du film polymère formé à partir de l'o-crésol (polycrésol) sur une électrode de platine pendant 2h. Potentiel limite 1.8V. Solution : 10^{-3}M (o-crésol) dans 0.5M H_2SO_4 .

Figure 12 : Cellule spectro-électrochimique avec une fenêtre prismatique en CaF_2 installé pour un montage de FTIR in situ.

Figure 13 : Spectre FTIR in situ enregistré pour une électrode de platine immergée dans une solution de H_2SO_4 + 10^{-3}M o-crésol durant une oxydation à 1.4V, 100 interférogrammes, lumière polarisée p, potentiel de référence 0.3V, solution d'eau.

Figure 14 : Spectre FTIR in situ enregistré pour une électrode de platine immergée dans une solution de H_2SO_4 + 10^{-3}M o-crésol durant une réduction à -0.05V, 100 interférogrammes, lumière polarisée p, potentiel de référence 0.3V, solution d'eau.

Figure 15 : Spectre FTIR in situ enregistré pour une électrode de platine immergée dans une solution de H_2SO_4 + 10^{-3}M o-crésol durant une oxydation à 1.4V, 100 interférogrammes, lumière polarisée p, potentiel de référence 0.3V, solution d'eau deutérée.

Figure 16 : Spectre FTIR in situ enregistré pour une électrode de platine immergée dans une solution de H_2SO_4 + 10^{-3}M o-crésol durant une réduction à -0.02V, 100 interférogrammes, lumière polarisée p, potentiel de référence 0.3V, solution d'eau deutérée.

Figure 17 : Orientation possible d'adsorption d'o-crésol sur une électrode de platine.

Figure 18 : Détermination de λ_{max} d'o-crésol (balayage 200 nm—400 nm).

Figure 19 : Spectrophotomètre UV Jacco V-670 lié à un potentiostat de type DropSens $\mu\text{Stat}400$ et un ordinateur portable.

Figure 20 : Une cellule spéctro-électrochimique muni d'un couvercle troué dont on introduit les électrodes (électrode de travail, de référence et la contre électrode)

Figure 21 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ d'o-crésol dans 0.5M H_2SO_4 à $E=1.4\text{V}$ avec une électrode de platine au cours du temps.

Figure 22 : Dégradation des bandes d'absorption UV-Vis des bandes d'o-crésol ($\lambda=270\text{nm}$), mHQ ($\lambda=286\text{nm}$), mBQ ($\lambda=250\text{nm}$), concentrations Initiale : $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (o-crésol) dans 0.5M H_2SO_4 . $E=1.4\text{V}$.

Figure 23 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ d'o-crésol dans 0.5M H_2SO_4 , $E=1.8\text{V}$ avec une électrode de platine au cours du temps.

Figure 24 : Dégradation des bandes d'absorption UV-Vis des bandes d'o-crésol ($\lambda=270\text{nm}$), mHQ ($\lambda=286\text{nm}$), mBQ ($\lambda=250\text{nm}$), concentrations Initiale : $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (o-crésol) dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$. $E=1.8\text{V}$.

Figure 25 : Spectres UV-Vis de quelques acides carboxyliques

Chapitre VI :

Figure 1 : Montage du traitement électrochimique.

Figure 2 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ immergée dans une solution de 0.5M de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{M}$ o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

Figure 3 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ immergée dans une solution de 0.5M de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{M}$ o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

Figure 4 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/RuO_2 immergée dans une solution de 0.5M de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{M}$ o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (---) dixième, (---) vingt cinquième et cinquantième cycle.

Figure 5 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ immergée dans une solution de 0.5M de $\text{NaOH} + 10^{-3}\text{M}$ o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

Figure 6 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ immergée dans une solution de 0.5M de $\text{NaOH} + 10^{-3}\text{M}$ o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

Figure 7: Voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/RuO_2 immergée dans une solution de 0.5M de $\text{NaOH} + 10^{-3}\text{M}$ o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

Figure 8 : Schéma d'oxydation de composés organiques simultanée avec la production électrochimique de l'oxygène dans les anodes d'oxydes métalliques.

Figure 9 : cellule électrochimique contenant une électrode d'oxyde métallique dans une solution de crésol dans H_2SO_4 0.5M

Figure 10 : Spectre FTIR du film polymère formé à partir de l'o-crésol (polycresol). Electrodes d'oxydes métalliques pendant 2 h. Solution : 10^{-3}M (o-crésol) dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Figure 11 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ d'o-crésol dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$, $E=1.4\text{V}$ avec une électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ au cours du temps.

Figure 12 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ d'o-crésol dans 0.5M H_2SO_4 , $E=1.8 \text{V}$ avec une électrode de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ au cours du temps.

Figure 13 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ d'o-crésol dans 0.5M H_2SO_4 , $E=1.8 \text{V}$ avec une électrode de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ au cours du temps.

Figure 14 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ d'o-crésol dans 0.5M H_2SO_4 , $E=1.4 \text{V}$ avec une électrode de Ti/RuO_2 au cours du temps. $t=0/10/15/20/25$ minutes.

Figure 15 : Dégradation des différentes bandes UV-Vis d'o-crésol, mHQ et mBQ.

La concentration initiale de l'o-Cr $2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans 0.5M H_2SO_4 et avec une électrode de Ti/RuO_2 . $E=1.4 \text{V}$.

Figure 16 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ d'o-crésol dans 0.5M H_2SO_4 , $E=1.8 \text{V}$ avec une électrode de Ti/RuO_2 au cours du temps.

Figure 17 : Dégradation des différentes bandes UV-Vis d'o-crésol, mHQ et mBQ. La concentration initiale de l'o-Cr $2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans 0.5M H_2SO_4 et avec une électrode de Ti/RuO_2 . $E=1.8 \text{V}$.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

Tableau 1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels.

Tableau 2 : Les valeurs limites de phénol concernant quelques catégories d'installations industrielles.

Tableau 3 : Evolution de l'usage des eaux usées traitées dans le domaine agricole.

Tableau 4 : Différents procédés d'oxydation.

Chapitre II :

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques des crésols.

Chapitre IV :

Tableau 1 : Temps de vie des électrodes (h) et leurs efficacités (Ah.mg^{-1}) au cours des essais de stabilité anodique dans une solution 1,0 M NaOH, à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$.

Tableau 2 : Protocole de nettoyage des électrodes d'oxyde métallique.

Chapitre VI :

Tableau 1 : Suivi de la dégradation de la densité de courant (jp) du pic d'oxydation (E_p), et la passivation de l'électrode (% jp (i)) au cours du deuxième, cinquième, dixième et cinquantième cycle, 0.5M de H_2SO_4 et 10^{-3}M de crésol. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Tableau 2 : Suivi de la dégradation de la densité de courant (jp) du pic d'oxydation (E_p), et la passivation de l'électrode (% jp (i)) au cours du deuxième, cinquième, dixième et cinquantième cycle, 0.5M de NaOH et 10^{-3}M de crésol. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

LISTE DES ABREVIATIONS

- A** *ATR* : réflectance totale atténuée
- B** *BDD* : diamant dopé au bore (Boron-Doped Diamond)
- C** *CE* : Contre-électrode
- D** *DBO* : Demande biologique en oxygène
DCO : Demande chimique en oxygène
DRX : DIFFRACTION DE RAYONS X
DSA : anode dimensionnellement stable
- E** *EDX* : Microanalyse x a dispersion d'énergie
ER : électrode de référence
ET : électrode de travail
ERH : électrode réversible à hydrogène
- I** *IRTF* : Infrarouge à Transformés de Fourier
- M** *MEB* : Microscopie électronique à balayage
MES : Matières en suspension
MET : Microscopie électronique de transmission
- O** *O-Cr* : O-crésol
OER : Réaction de Dégradation d'oxygène (Oxygen Evolution Reaction)
- P** *Pt* : platine
- R** *RuO₂* : Oxyde de ruthénium
- S** *SnO₂* : dioxyde d'étain
- V** *VC* : Voltammétrie cyclique
- X** *XPS* : spectrométrie photo électronique à rayons X
- U** *UV-Vis* : Ultraviolet-Visible

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est essentielle pour le développement de la vie. Elle est considérée comme l'une des sources naturelles fondamentales, avec l'air, la terre et l'énergie.

L'eau occupe les deux tiers de la surface terrestre. Ce qui a laissé penser que c'est une richesse gratuite et surtout inépuisable. Toutefois, seulement 3% de cette eau est douce et accessible, mais la négligence de ce dernier détail, a provoqué un gaspillage et une utilisation anarchique de ces eaux.

L'épuisement des ressources en eau, par la croissance fulgurante de la population et du développement industriel, génère en contrepartie, différents rejets et effluents non traités qui sont les principales causes de pollution hydrique, organique ou inorganique.

Les processus industriels dégagent des résidus et des eaux toxiques rejetées directement dans la nature et dont la plupart de ces rejets sont difficilement biodégradables.

A cause de cette pollution, la quantité d'eau, disponible pour la consommation humaine a sensiblement diminué, d'autant plus que sa qualité s'est dégradée et une alarme est tirée pour préserver et protéger le reste de cette richesse.

Une bonne gestion est indispensable, du point de vue économique et politique, incitant à trouver de nouvelles techniques pour assurer la qualité et la quantité d'eau nécessaire aux besoins domestiques et industriels. Il fallait donc, vu la rareté de l'eau, réduire la production des déchets par leur réutilisation et par leur recyclage d'une part et par l'amélioration des techniques de traitement des déchets restant d'autre part.

A cet effet, de nombreuses recherches scientifiques sont engagées afin de trouver des techniques de traitement plus rigoureuses, moins coûteuses pour essayer de diminuer cette pollution. Par ailleurs, les institutions gouvernementales à l'échelle planétaires se sont aussi penchées sur une planification de nouvelles lois plus drastiques afin de préserver les ressources naturelles comme l'eau.

Le traitement des eaux usées, industrielles ou urbaines, diffère selon la nature et la concentration des effluents rejetés. Toutefois, les rejets industriels, vu leur diversité, nécessitent des méthodes de traitement spécifiques.

Le traitement des effluents liquides passe d'abord par un prétraitement, pour enlever les déchets solides de plus de 2 cm de taille, le sable et les corps gras. Ils se basent sur un traitement par dégrillage, dessablage et dégraissage (désuilage), respectivement. Ces déchets représentent 35% des polluants dans l'eau. [1].

Le traitement primaire consiste à une décantation de la matière en suspension dans l'eau tout en faisant appel à des agents coagulant pour la favoriser. Les boues sont récupérées par la suite, au fond des bassins tandis que le traitement de l'eau continue avec un traitement secondaire. Ce genre de traitement, permet d'enlever plus de 50 % de la Demande D'oxygène Biologique et environ 90% des éléments solides [1-3].

Mais dans la plupart des cas des effluents industriels, le traitement primaire reste insuffisant, on fait appel à un traitement secondaire ou traitement biologique. Celui-là, utilise des micro-organismes qui se nourrissent de matière organique dissoute dans l'eau. Ce mélange forme une boue activée, enlevée par la suite, par une décantation.

Tandis qu'un traitement tertiaire ou traitement avancé, est nécessaire pour enlever les substances dissoutes, tel que la couleur, les métaux, les produits organiques et les substances nutritives (phosphore et azote). Ils regroupent certains traitements physiques (adsorption), chimiques (oxydation) et même biologiques.

Parmi les rejets industriels indésirables qui nécessitent ce genre de traitement complexe, se trouve les produits phénoliques comme les crésols. Ces composés organiques sont très toxiques. Ils sont présents dans les raffineries de pétrole, l'industrie des parfums, l'agroalimentaire et dans les désinfectants ménagers [4].

Les crésols provoquent de graves problèmes environnementaux. Leur teneur massique maximale tolérée dans les eaux de rejets industriels n'est pas répertoriée dans la réglementation algérienne. Cependant celle du phénol est publiée : elle ne doit pas dépasser 1 mg/l dans les eaux usées dans les stations d'épuration et 0.002 mg/l dans les eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation. Au-delà de ces valeurs, les phénols représentent une toxicité pour la faune aquatique [5].

Vu, la toxicité avérée de ce type de composés phénoliques, nous nous sommes intéressés dans ce travail à la dégradation d'un des isomères du crésol : l'o-crésol en solution aqueuse par électro-oxydation, directe à l'anode. Cette réaction d'oxydation est basée sur un processus d'électrolyse. Elle ne nécessite pas d'ajout d'oxydant chimique. L'idéal de cette réaction est une élimination totale de ce polluant par sa dégradation en dioxyde de carbone (CO_2) et eau (H_2O) ou alors, une dégradation partielle par conversion en d'autres produits moins toxiques et facilement biodégradables.

L'élimination totale en dioxyde de carbone est un processus énergétique dont le mécanisme est complexe. Pour cela, le choix du matériau d'anode stable aux propriétés spécifiques est très important, ainsi que le potentiel, dans le domaine de la décharge de l'eau pour générer des oxydants puissants tels que les radicaux hydroxyles qui permettront le transfert d'électrons à l'interface électrode-solution.

Les matériaux d'électrodes de l'anode doivent posséder une bonne résistance chimique ainsi qu'une durée de vie importante [6-8].

Le but de notre travail est de trouver les meilleures conditions opératoires pour le phénomène d'électro-adsorption de l'o-crésol sur différents matériaux d'électrodes, afin de comprendre le processus d'électro-oxydation-élimination. Pour cela, deux types d'électrodes sont sélectionnés : une électrode de platine et des électrodes en oxydes métalliques.

Le manuscrit est alors structuré en plusieurs chapitres. Il est alors évident de commencer par une étude bibliographique sur les différentes pollutions hydriques et leurs méthodes de traitement. On rappellera par la suite, la méthode électrochimique : l'oxydation anodique ainsi que l'origine, les propriétés et les applications des électrodes.

Le chapitre II discutera le polluant organique qui a fait l'objet de ce travail de thèse, à savoir l'O-Crésol. Sa structure, ses propriétés et ses utilisations sont étudiées. Une partie aux réglementations environnementales algériennes est aussi mentionnée.

Dans le chapitre III, les différentes méthodes d'analyse physique utilisées dans les parties expérimentales, leurs généralités, leurs principes, sont décrites.

Les techniques expérimentales sont les suivantes : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX), la microscopie électronique à transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'ultraviolet (UV-Vis) et l'infrarouge (FTIR).

On commencera la partie expérimentale, par la caractérisation physico-chimique des électrodes utilisées. C'est l'objet du chapitre IV. Les électrodes sont : l'électrode de platine, l'électrode de Ti/SnO₂-Sb, l'électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt et l'électrode de Ti/RuO₂. En outre, on détaillera la méthode de voltammétrie cyclique utilisée pour la caractérisation électrochimique des électrodes.

Le voltammétrie cyclique s'est avérée être une technique très puissante et flexible et qui est capable de fournir une information très variable sur le processus de l'interface électrode/solution.

L'électro-adsorption de l'O-Crésol sera étudiée et suivie, aussi par la voltammétrie cyclique, sur une électrode de platine, dans le chapitre V. Cette technique sera couplée à l'IRTF-ATR pour caractériser les produits formés sur la surface de l'électrode de platine.

Pour étudier le phénomène de la solution, la voltammétrie cyclique est couplée à l'IRTF et à l'UV-Vis pour suivre in situ, la formation et la dégradation des intermédiaires de l'électro-oxydation de l'O-Crésol.

L'étude de l'électro-adsorption de l'O-Crésol continuera, dans le chapitre VI, sur d'autres types d'électrodes qui sont les électrodes d'oxydes métalliques. De même, on analysera par IRTF-ATR les produits formés sur la surface des électrodes et par UV-Vis in situ, on analysera les produits formés au cours de l'électro-oxydation.

Le manuscrit se termine par une synthèse des résultats de ce travail dans une conclusion générale et les perspectives qui en découlent.

Chaque chapitre est suivi par ses références bibliographiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Isabelle BERGER, Le J.T.T Environnement - Traitement des déchets et effluents (2013)
2. Appelman JJ, van Hoorn AI. Biological treatment of coke plant wastewater combined with blast furnace scrubber blowdown. Upscaling from pilot plant to full-scale design. Cokemaking International.; 1:74 (2001)
3. Raúl Berenguer Betrián, Thèse de Doctorat, Nuevos Métodos Electroquímicos De Regeneración De Carbón Activado Y Tratamiento De Fenol En Aguas Residuales Industriales. Université d'Alicante (2010).
4. L. William, M.D. Roper, Toxicological profile for cresols, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service, (1992)
5. Hayat Herbache, mémoire de master, Etude de la capacité d'adsorption du polluant organique : ortho-crésol par un matériau argileux : influence du milieu acide, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès (2013).
6. J.A García-Portilla, F.V. Díez, J. Coca, Métodos alternativos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales. Ingeniería Química; 151 (1989).
7. R.L. Tatken and R.J. Lewis Sr.(Eds), « Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 2nd Edition » NIOSH Publication N° 83-107 (1981).
8. T.Bejerano, C.Forgacs and E.Gileadi, J.Electroanal.Chem 27, 69 (1970)

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION

L'eau, l'élément essentiel et irremplaçable dans la vie, a subi de nombreuses modifications qualitatives et quantitatives, ses dernières années. Le développement agro-alimentaire est l'un des principales causes de sa pollution. L'être humain cherche le confort et développe de plus en plus son mode de vie au détriment de la nature.

Au début l'homme ne prêtait pas trop attention à cette pollution, vu que la dégradation des produits qu'il jetait se faisait par la nature « la biodégradabilité », en se basant sur l'autoépuration naturelle de l'eau. Mais l'augmentation des quantités de rejets et leur complexité a rendu la nature incapable de corriger seule nos erreurs.

D'où la nécessité et l'urgence de trouver des techniques capables de dégrader totalement tous ces produits rejetés ou au moins les dégrader en produits moins complexes et moins toxiques.

Différentes recherches et différents chercheurs se sont consacrés à l'eau et à l'identification de ses polluants et leurs traitements (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...). [1]

I.1. POLLUTION

I.1.1. Définition de la pollution :

Selon Larousse, la pollution est la dégradation de l'environnement par des substances (naturelles, chimiques ou radioactives), des déchets (ménagers ou industriels) ou des nuisances diverses (sonores, lumineuses, thermiques, biologiques, etc.). [2]

Bien qu'elle puisse avoir une origine entièrement naturelle (éruption volcanique, par exemple), elle est principalement liée aux activités humaines. [2]

Un milieu est dit pollué lorsqu'il contient une substance toxique qui peut provoquer une mort subite ou un effet différé à long terme par accumulation de cette substance dans le corps. [3]

Ces substances toxiques proviennent dans la plupart des cas des déchets de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels. [4-7]

Juridiquement et selon la loi 83-03 du 08 février 1983 relative à la protection de l'environnement, un déchet est « toute substance, matériau, produit ou plus généralement, tout bien, meuble abandonné que son détenteur destine à l'abandon. » [6]

Les déchets sont jetés de l'industrie sous forme solide, liquide ou semi-liquide (les boues). Les déchets industriels peuvent être [6] :

- Inertes : comme déchets de l'industrie extractive et métallurgique et comme déchets de chantier de constructions et de démolitions.
- Banals (DIB : déchets industriels banals) : c'est des déchets ménagers qui ne présentent pas de danger important et qui peuvent être récupérés. On cite dans cette catégorie : le plastique, le carton et les rebuts métalliques.
- Les déchets industriels spéciaux : La plupart de ces déchets ont pour origine les industries chimiques. Ils contiennent des éléments nocifs qui peuvent être organiques (hydrocarbures, goudron, solvants, peintures ...), minéraux liquides (bains de traitement de surface des métaux ...) ou minéraux solides (sable de fonderie, sels de trempe cyanurés ...).

La pollution de l'environnement causée par les percolations de l'eau à travers un matériau, autrement dite « lixiviats » est un problème persistant qui a fait l'objet de plusieurs études. [8-9]

Le lixiviat contamine les nappes phréatiques. Ceci risque de polluer les puits d'eau de consommation. Cette dernière provoque de graves intoxications mortelles [9]. Le lixiviat et le biogaz résultent de l'activité bactérienne dans les décharges, puisque la matière organique se décompose en méthane et en gaz carbonique par effet de microorganisme. [9]

Selon une étude faite par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement en 2006, il existe 3000 décharges sauvages en Algérie dont 350 au niveau des 40 grandes villes du pays, sur une superficie totale de 150.000 hectares. [8,10]

La pollution atmosphérique, représente aussi un grand intérêt d'études vu le problème que représente la gestion du stockage des déchets radioactifs issus du processus de fission de certains noyaux atomiques utilisés dans la production énergétique. [11]

Les émissions de dioxyde de carbone CO₂ dans l'air ont augmenté de 30% entre 1960 et 2004, selon le Centre Interprofessionnel Technique pour l'Etude de la pollution Atmosphérique. [12]

Les principales sources de CO₂ dans l'atmosphère sont le transport (23.4%), le résidentiel et le chauffage urbain (19.2%), l'industrie (17.6%), la sylviculture et l'agriculture (16.5%), etc. [12]

I.1.2. Pollution aquatique :

Louis Pasteur a dit au XIX siècle que « nous buvons 90 % de nos maladies ». La pollution de l'eau est due à son infection ou à sa contamination par une présence d'un agent toxique qui peut détruire cette eau et qui peut la rendre impropre à la consommation.

En autre terme, une eau usée est la dégradation de sa qualité en présence, dans le milieu, d'agents physiques, chimiques, ou biologiques qui la rendent impropre à l'utilisation et qui perturbera par la suite les écosystèmes aquatiques. [13-14]

Au cours du temps, différentes définitions de la pollution ont été retenues. Par exemple la définition de M. Chartier proposait en 1967, cette définition a été mise au point par un groupe d'expert de la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe en 1961 [15-16] :

« Un cours d'eau est considéré comme pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux sont, directement ou indirectement, modifiés du fait de l'activité de l'homme dans une mesure telle que celles-ci se prêtent moins facilement à toutes les utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel ou à certaines d'entre elles ».

Avec le développement de la vie humaine, une autre définition modérée a été proposée par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse en 1998 :

« La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique ».

Cette nouvelle définition élargie le sens et la dimension de la première en mettant en valeurs, aussi les risques que représente la pollution de l'eau sur tout l'écosystème. [16-17]

Il faut signaler d'abord, que les eaux pouvaient être contaminées, depuis l'existence de l'homme sur la terre. Au moyen âge, la propagation des épidémies (peste, choléra, typhoïde...) a contaminé la plupart des ressources d'eau potable. [13]

La pollution industrielle des eaux vient par la suite, comme conséquence de la vie moderne. Cette révolution développe à chaque instant, avec la croissance démographique, l'utilisation de nouveaux produits polluants (insecticides, engrais, détergents et colorants, ...etc.). Ce qui entraîne un effet toxique sur l'être humain. [7,18-19]

Ces rejets industriels sont très diverses, selon l'activité industrielle. Ils peuvent être sous formes de graisses rejetées par les abattoirs et l'industrie agro-alimentaire, sous formes d'hydrocarbures résultant d'industries pétrolières et des moyens de transports, des métaux et des produits chimiques diverses ou même sous forme de matières radioactives rejetées par les centres nucléaires. [5, 20-21]

Aussi, l'industrie de cuir est l'une des principaux responsables de la pollution des eaux par le chrome trivalent qui est largement utilisé comme agent de tannage pour les peaux. [1,22]

Les colorants utilisés dans l'industrie des textiles. Les sulfates, rejetés par l'industrie, sont réduits en sulfures dans l'eau et sont très toxiques. Les normes de sulfates sont fixées par l'OMS (l'organisation mondiale de la santé) à 500mg/l [1,23-24].

Parmi les 8000 colorants, utilisés dans l'industrie de textile, la plupart sont issus de cinq matières premières : benzène, toluène, xylène, naphtalène et anthracène. [25] La pollution agricole est apparue et se développe, avec la croissance démographique et une large utilisation des engrais et produits phytosanitaires. Ces produits s'accumulent dans les sols, les nappes phréatiques et la chaîne alimentaire. Les phosphates utilisés pour la fertilisation ne doivent pas dépassés 0.1 mg/l. [22-23]

Les engrais et les rejets industriels sont l'origine de l'azote ammoniacal toxique qui se trouve dans les eaux. Ce produit se transforme rapidement, par oxydation, en nitrites et en nitrates très toxiques (la valeur limite des nitrates est 50mg/l par rapport à 0.2mg/l pour les nitrites. Ces derniers peuvent être présents dans l'eau aussi de l'industrie alimentaire. [23]

La pollution domestique, entre eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC) et eaux rejetées par les hôpitaux et les commerces, est responsable de l'altération des conditions de transparence et d'oxygénation de l'eau, ainsi que du développement de l'eutrophisation [13, 22]

Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...

Vu qu'une personne utilise en moyenne, selon le CIEAU (le centre d'information sur l'eau), un américain consomme 250 litres par jour d'eau par rapport à un européen qui consomme entre 100 et 250 l/j (par exemple 150l/j pour un français) contrairement à un africain qui consomme moins de 10 l/j, vu plusieurs facteurs. [26]

La pollution [27], de l'eau peut être directe (par une utilisation normale ou abusive des produits phytosanitaires telle que utilisation des pesticides ou engrais dans l'agriculture...) ou indirecte, par ruissellement (l'eau de ruissellement passe à travers

des terrains riches en métaux lourds) ou par transfert des produits (lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol). [22]

Cette pollution attaque les eaux de surfaces comme elle attaque les eaux souterraines par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années). Cette pollution des ressources souterraines présente une grande difficulté de résorption ou de traitement. [5, 28]

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage dans sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...).

Les métaux lourds qui se trouvent dans l'eau par pollution industrielle ou traitement agricole ainsi que de la corrosion de la tuyauterie de distribution, s'accumule dans les chaînes alimentaires. Même à de faibles concentrations, ces métaux lourds sont très toxiques. [1,14]

Par exemple le cuivre, est parmi les oligo-éléments essentiels pour le corps mais son taux ne doit pas dépasser 3 mg/j chez l'adulte et 2 mg/j chez les enfants. Cet élément peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1mg/l sous forme ionique ou de complexes. [22, 29-30].

L'arsenic ne doit pas dépasser 10µg/l dans l'eau potable [31]. Or jadis, il était utilisé dans le cadre de la chimio prévention systématique, comme additif alimentaire anticoccidien chez les volailles (la coccidiose est une maladie parasitaire des volailles), est excrété tel quel, représentant une source potentielle de pollution. Il se dégrade à l'aide des nitrates et la matière organique contenue également dans les déjections en arséniate et arsénite, toxiques et mobiles. [32]

Les pesticides ou les phytosanitaires, sont des produits chimiques doués de propriétés biocides permettant de lutter contre les organismes nuisibles ainsi que dans un but prophylactique. Ils sont développés principalement pour la protection des cultures pour en améliorer le rendement. [33]

Ils sont issus principalement de la synthèse chimique et leur toxicité résulte du produit actif, qui s'attaque aux organismes visés, qu'ils contiennent ou des adjuvants qui jouent le rôle de solvants ou d'émulsifiant. [34]

Parmi les pesticides les plus courants figurent les insecticides (organochlorés, carbamates,...), les herbicides (dérivés de l'urée, triazines,...) et les fongicides (triazoles, dicarboximides,...) [34]. Le phénol et ses dérivés (le nitro-phénol, le crésol, 2,4-Diméthyl phénol, etc.) sont des pesticides connus et utilisés.

Les pesticides contaminent plus les eaux de rivières et les eaux souterraines [33]. Ils se trouvent aussi dans l'eau par des rejets industriels et domestiques. Dans une eau de consommation, la valeur limite de pesticide ne doit pas dépasser 0,1 microgramme par litre. [33-35]

La plupart des polluants se dégradent au cours du temps grâce à leur biodégradabilité. Mais en réalité, ce phénomène reste limité, il dépend de la nature du polluant, son état physique, sa solubilité dans le milieu où il baigne et sa concentration. [36]

Il existe plusieurs paramètres physiques qui permettent d'indiquer une pollution tels que la température, le pH, les matières en suspension (MES), la consommation d'oxygène (la demande chimique en oxygène DCO et demande biologique en oxygène DBO), l'azote, le phosphore et les matières organiques. [5, 20, 37-38] :

- Les matières en suspension (en milligramme par litre) [20,39] : responsables du mauvais goût et des mauvaises odeurs des eaux utilisées le plus souvent pour l'irrigation des cultures, elles représentent la masse de substances insolubles retenues par filtration quantitative ou séparées par centrifugation.

La pollution quotidienne d'un habitant qui consomme 150 à 200 litres d'eau (source : CIEAU) est de 70 à 90 gr de MES, 60 à 70 gr de matières organiques, 15 à 17 gr de matières azotées, 4 gr de phosphore (détergents...) et plusieurs milliards de germes par 100 ml d'eau, 0.23g de résidus de métaux lourds (plomb, mercure, arsenic...) [21]

- L'analyse en oxygène : soit par la demande biochimique en oxygène (DBO) qui représente la quantité d'oxygène nécessaire, aux micro-organismes vivants présents dans le milieu, pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau usée. [20, 40]

Soit par la demande chimique en oxygène (DCO) qui définit la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation des substances minérales et organiques. L'oxydation dans ce cas peut être par un processus chimique ou même biochimique [20, 41]. Par exemple [5], Les micropolluants sont des substances contaminants des eaux usées même à de très faible concentration à cause de leur toxicité élevée.

Il s'agit des composés phénoliques, des organométalliques, des organohalogénés, des organophosphorés, de dérivés nitrates, des métaux et des métalloïdes à base de mercure, cadmium, arsenic, plomb, chrome, sélénium, cuivre, thallium, etc. [20]

Ils sont généralement rejetés, à partir d'effluents industriels, des industries du bois (phénol et crésol...), de l'industrie papetière (synthèse d'organochlorés par blanchiment de la pâte au chlore), de l'industrie textile (colorants), etc. [20, 42-44]

La détermination de la valeur de l'oxygène peut être, selon la température et la pression, mesurée par la méthode de Winkler (par titrage), par une électrode sensible à l'oxygène dissout.

- *L'analyse bactériologique* [23] : Elle met en évidence la pollution fécale de l'eau. C'est une analyse supplémentaire qui peut tester l'efficacité des différentes méthodes de traitement des eaux.

- *Carbone Organique Total (COT)* [9, 38] : La détermination porte sur les composés organiques, naturels ou synthétiques. En suivant une oxydation catalytique à 950°C, les éléments carbonés donnent de l'anhydride carbonique qui est dosée dans un analyseur à infrarouge, on obtiendra le carbone dissous ou le carbone total.

I.1.3. Règlementation Algérienne :

En Algérie, la réglementation de traitement de déchets est récente, le décret exécutif n° 04-410 du 2 Dhou El Kaada 1425 correspondant au 14 décembre 2004 fixant les règles générales d'aménagement et d'exploitation des installations de traitement des déchets et les conditions d'admission de ces déchets au niveau de ces installations.

Ce décret fixe les paramètres à respecter lors d'implantation d'établissements de traitement de déchets et gestion des dits produits, contribution à la valorisation des déchets, contrôle à l'admission et acceptation des déchets, sécurisation des sites et limitation de leur périmètre.

Vient ensuite, le décret exécutif n° 2006-104 du 29 Moharram 1427 correspondant au 28 février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux : spécificités et détermination de chaque substance à traiter entre autres : explosible, comburante, extrêmement inflammable, facilement inflammable, nocive, toxique, cancérigène, corrosive, infectieuse, dangereux pour l'environnement, en classification systémique et détermination de leur critère de dangerosité.

D'autre part, le décret exécutif n° 2006-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définit les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels ; dans son article 12. Sont déterminées, les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur. Réhabilitation des installations vétustes avec tout de même une tolérance concernant ces dernières quant au respect des valeurs minimales admises, en outre l'autocontrôle effectif. Le tableau 1, présente quelques exemples de valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels. En outre le tableau 2, expose les valeurs limites de phénol concernant quelques catégories d'installations industrielles.

Tableau 1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels

Paramètre	Limites installation	Tolérance aux valeurs limites anciennes
Température (°C)	30	30
pH	6,5-8,5	6,5-8,5
DCO (mg/l)	120	130
DBO5 (mg/l)	35	40
MES (mg/l)	35	40
Indice de phénols (mg/l)	0, 3	0,5
Cyanures (mg/l)	0,1	0,15
Mercure total (mg/l)	0,01	0,05
Plomb total (mg/l)	0,5	0,75

Tableau 2 : les valeurs limites de phénol concernant quelques catégories d'installations industrielles.

Catégories	Paramètre	Limites installation	Tolérance aux valeurs limites anciennes
Industrie de l'énergie (raffinage de pétrole)	Phénol (g /t)	0,25	0,5
Industrie mécanique	Phénol (mg/l)	0,5	1

La réglementation stipule aussi par le -Décret exécutif n°07-205 du 15 Joumada Ethania 1428 correspondant au 30 juin 2007 fixant les modalités et procédures d'élaboration, de publication et de révision du schéma communal de gestion des déchets ménagers et assimilés : Article 2 et Article 10 : Conformément aux dispositions de l'article 31 de la loi n°01-19 du 27 Ramadhan 1422 correspondant au 12 décembre 2001, susvisée, que le schéma communal de gestion des déchets ménagers et assimilés est élaboré sous l'autorité du président de l'assemblée populaire communale ou le Wali territorialement compétent ou le cas échéant conjointement, pour maintes communes, l'approbation ainsi que la mise en œuvre du schéma en question sont confiées à une seule autorité désignée par décision collégiale.

Néanmoins, la rareté en ressources en eau, une pluviométrie capricieuse, cette substance demeure toujours précieuse et sa diminution provoque une multitude de contraintes et aléas ; l'agriculture utilise presque 65% du volume total disponible d'eau [45]. Ce secteur exploite des eaux usées traitées principalement dans l'irrigation des arbres fruitiers et fourrages, issue de 165 stations d'épuration à travers le territoire national, dotées de laboratoires standardisés aux normes internationales (OMS entre autres), qui valent relativement très chères. [45]

Enfin optimiser le rendement de ces installations et œuvrer pour la diversité de l'utilisation de ces nouvelles alternatives dans le but escompté de régresser la charge sur les réserves naturelles en eau en application des bases juridiques et réglementaires en vigueur. [45]

D'autres perspectives dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3 : Evolution de l'usage des eaux usées traitées dans le domaine agricoles [45]

	Actuellement	objectifs
Quantité d'eau épurée(en m³)	800 Millions	1 Milliard
Superficie agricole irriguée en eaux recyclées (en hectare)	10 000	100 000
Terres agricoles irriguées(en hectare)	1 million	2 million
Mode de traitement	Secondaire (traitement biologique seulement)	Tertiaire (traitement biologique et ultraviolet)
Type d'agriculture	Arbres fruitiers, fourrages	Maraichère

Le Ministre des Ressources en eau, Monsieur Hocine NECIB, a évoqué lors de son passage à la Wilaya de Chlef, le 27 Février 2015 la nécessité d'économiser les eaux usées traitées lors de leur utilisation pour l'irrigation des terres agricoles, qui comptent actuellement un million d'hectares, avec un objectif de doubler ce chiffre, qui représentent incontestablement une aubaine pour l'économie nationale, en améliorant le rendement et la qualité de la production agricole. Pour sa part Monsieur le Ministre a cité la micro-irrigation comme référence en la matière, au niveau de la Wilaya de Chlef en tant que Wilaya pilote et en perspective, l'extension de l'usage de cette technique au niveau de tout le territoire national. Au moment où le taux de récupération des eaux usées demeure relativement faible, à 10 % à ce jour, à améliorer à long terme. [46]

Des efforts sont menés notamment dans le domaine de récupération, traitement des effluents industriels entrepris par NAFTAL, où 14 000 tonnes d'huiles usagées sont récupérées et prévues pour un traitement spécifique et recyclées à l'étranger [47].

Il est à retenir que ces huiles après extraction ne seront plus réutilisables non biodégradables si elles sont larguées dans la nature mais bien au contraire extrêmement polluantes et considérées telles que des déchets spéciaux dangereux, alors que la production de ces huiles usagées ne cessent de croître, évaluée à 110 000 tonnes dont 70 % résultent des véhicules, la quantité astronomique du stock d'huiles usagées qui a atteint 69 000 tonnes en attente de traitement [47].

Toutes ces données ont motivé, le perfectionnement de ce créneau par l'état, avec des actions sur terrain et des perspectives, entre autres l'ouverture du marché au secteur privé et l'installation de deux stations de régénération des huiles usagées présentées à l'étude au niveau du CNTPP (Centre National des Technologies de Production plus Propre).

L'exemple concret de la nocuité des déchets liquides industriels pour la nature et l'être humain en absence d'un traitement adapté et effectif notamment en Algérie; on peut citer l'un des plus important complexe industriel du pays en l'occurrence celui d'El Hadjar sis au niveau de la zone industrielle de la Wilaya d'Annaba, avec des facteurs défavorables, engendrant augmentation du taux de la charge de pollution et sa diversité (domestique, industrielle en présence d'une laiterie, d'un abattoir et du complexe sidérurgique), d'où composante chimique et organique . [48]

L'irrégularité de l'approvisionnement en eau, indispensable au fonctionnement des établissements industriels causée de même par une pluviométrie instable, accentue le problème de pollution et sa complexité en véritable désastre écologique. Compte tenu d'une consommation moyenne d'eau de 100 litres/Habitant/jour. [48]

S. Hazourli [48], du laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels à l'université Badji Mokhtar d'Annaba, a pris l'initiative de mener une étude, afin d'évaluer, la conformité des résultats des analyses des échantillons de ce site industriel d'El Hadjar, en rapprochement avec les valeurs définies par la réglementation en vigueur et de ce fait, la mise en place de méthodes pertinentes afin d'y remédier.

Les prélèvements sont réguliers et aléatoires, des échantillons à différents niveaux (regards, oueds, etc.). Il a constaté une discontinuité du débit, ce qui affecte inéluctablement, les résultats des analyses opérées, ainsi que l'existence d'une charge organique non négligeable induisant davantage de modifications et une biodégradation hâtive des substances dans l'échantillon ; les paramètres sur lesquels l'accent est mis, sont ceux à répercussions majeures sur le milieu aquatique et son écosystème, à savoir : pH, température, DCO, DBO, etc.

Ces résultats ont démontrés clairement les effets déplorable sur la faune et la flore aquatique :

- **pH** : Des variations brutales aux deux extrêmes (acide- basique), probablement induites par l'usage abusif des produits CIP « cleaning in place » (nettoyage des circuits fermés) et désinfectants, qui peuvent causer détérioration du réseau d'assainissement et perte d'organismes vivants. [48]
- **Température** : mesurée approximativement à 30°C, respectant de la sorte, la norme algérienne {JORA 1993}, avec des fois, des pics de 32 °C, favorisant la prolifération des bactéries thermophiles et blocage de l'activité d'autres organismes. [48]
- **Matières sèches- Vitesse de Sédimentation-DCO-DBO** : L'évaluation des matières sèches, sédimentation, DCO et DBO, a révélé présence de matières organiques et inorganiques avec prédominance de la première et leur condensation avec phénomène de colmatage compliqué par une faible teneur en oxygène . [48]

Ceci reflète de toute évidence, le paroxysme du niveau de pollution des capitales eaux en Algérie qui va de pair avec l'évolution de l'activité industrielle qui urge de prendre en charge et parer aux manquements dans le stricte respect de la réglementation et des normes

I.2. MODES DE POLLUTION :

Selon sa source, les pollutions peuvent être regroupées en : pollutions accidentelles, pollutions diffuses et pollutions anthropiques. [27] :

I.2.1. Pollution accidentelle :

Entre 1960 et 2007, il y a eu 86 accidents de trafic de transport de produits chimiques par voie maritime dans la région de la manche (France), dont 70% des cas concernent les hydrocarbures. [49]

Ce genre d'accidents de transport est l'un des principales causes de la pollution accidentelle ainsi que les accidents provoqués par certaines industries ou même certaines activités agricoles ou catastrophes naturelles.

Pour éviter ce genre d'accident de transport, une réglementation stricte fait surface et commande le transport des produits chimiques en fonction de leur dangerosité.

Le plus souvent, les pollutions ponctuelles se trouvent liées aux grandes activités industrielles ou agricoles. Elles peuvent aussi résulter d'un accident de transport

I.2.2. Pollution diffuse :

Sous l'effet des phénomènes naturels courants (pluies, vents, ...), les polluants peuvent être véhiculés dans la nature, quelle qu'elle soit la fréquence de leur excrétion dans la zone polluée, même à travers des distances très importantes (par exemple détection de pesticides au pôle nord), aux conséquences désastreuses.

I.2.3. Pollution anthropique :

Cette pollution résulte souvent de la présence excessive de l'azote et le phosphore dans les eaux comme conséquence d'une large utilisation d'engrais pour l'agriculture et l'élevage. Pour cela, les algues de surface prolifèrent rapidement entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous, nécessaire à la vie de la faune et de la flore aquatiques. Ce phénomène est nommé « eutrophisation ».

I.3. TYPES DE POLLUTION :

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usager. La pollution engendrée peut être d'ordre microbiologique (rejets urbains, élevage...), organique, chimique (rejets agricoles, industriels et urbains) et physique (radioactivité, élévation de la température...).

I.3.1. Pollution microbiologique :

La contamination des eaux par des micro-organismes, vecteurs de maladies, est l'une des formes de pollution dite « pollution microbiologique ».

Les bactéries ou les virus responsables de ces maladies hydriques sont rejetés, des foyers domestiques, des hôpitaux, des élevages et de certaines industries agro-alimentaires. [5]

Les algues sont essentielles pour la production d'oxygène dissous. Elles se nourrissent de phosphate, d'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux [5]. Toutefois par phénomène d'eutrophisation, elles peuvent proliférer anarchiquement et engendrer une pollution biologique.

I.3.2. Pollution organique :

La diminution de la teneur en oxygène dissous est une conséquence indirecte de l'excès de la quantité des matières organiques qui est essentielle à la vie aquatique en tant que nourriture. Citons, par exemple, les sous -produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande [5]

Les nitrates et les nitrites, peuvent provoquer une pollution organique de l'eau, s'ils dépassent les valeurs de leurs concentrations admises par l'OMS (50mg/l pour les nitrates et 0.2mg/l les nitrites). Ces substances perturbent la présence de l'oxygène dans l'eau. [23]

Donc l'estimation de la pollution organique est difficile à quantifier par une seule méthode. Elle dépend de la nature de la substance responsable et de sa concentration. [9]

I.3.3. Pollution chimique :

Le risque chimique que représente cette pollution est dû à la présence, dans le milieu, de constituants issus de l'activité humaine dans l'agriculture et l'élevage, par exemple, l'utilisation d'engrais qui rapporte une quantité excessive d'azote et de phosphore dans l'eau. [50]

Les pesticides, à leur tour aussi, représentent, selon leur persistance dans l'environnement, plusieurs catégories :

- les hydrocarbures chlorés (*par exemple* : DDT,) qui s'accumulent tout au long de la chaîne alimentaire dans les tissus graisseux, persistent entre 2 et 5 ans.
- Les urées : persistent entre 2 et 18 mois.
- Les Carbamates (Esters d'acide phosphorique) persistent entre 2 et 12 semaines.

I.3.4. Pollution physique :

Cette pollution regroupe :

- **La chaleur** : L'augmentation de la température des eaux, ou autrement dit « pollution thermique », provoque une diminution de la quantité d'oxygène dans le milieu aquatique. [13]

Depuis le temps, l'eau est utilisée pour le refroidissement dans certains processus manufacturiers, tels que les industries chimiques et pétrolières. Mais actuellement, l'électricité est considérée comme la principale source de pollution thermique. La température de l'eau peut augmenter de 15°C lors des rejets directs dans l'eau de la chaleur de la production électrique. [51]

- **La radioactivité** : Par exemple, les rejets radioactifs liquides du site nucléaire accidenté de Fukushima Dai-ichi (Japon), lors du séisme en mars 2011.

Ces rejets n'ont pas pu être vraiment quantifiés parce que l'eau a été contaminée de deux façons : par rejet radioactif direct ou indirect, par les retombés atmosphériques sur la surface de la mer. Le seul radionucléide identifié est le césium. [52]

I.4. EFFLUENTS AQUEUX INDUSTRIELS :

Les effluents industriels sont différents de ceux domestiques (figure 1), vu la variété et la toxicité des produits qu'ils contiennent selon la branche industrielle. Ils contiennent divers polluants : métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, etc.

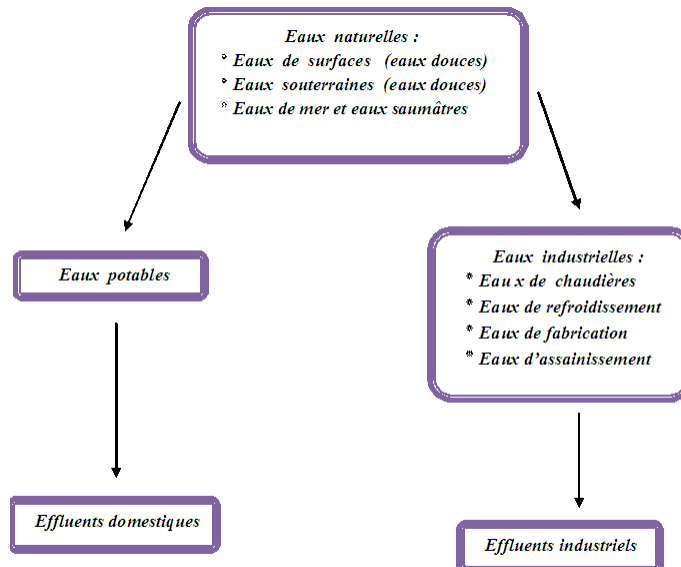


Figure 1 : sources de pollution des eaux naturelles

La diversité des types d'effluents et son évolution indécente, par l'apparition de nouvelles formes de déchets, sont dues essentiellement à la multiplication des sources manufacturières et en particulier, l'essor industriel perpétuel au fil des années.

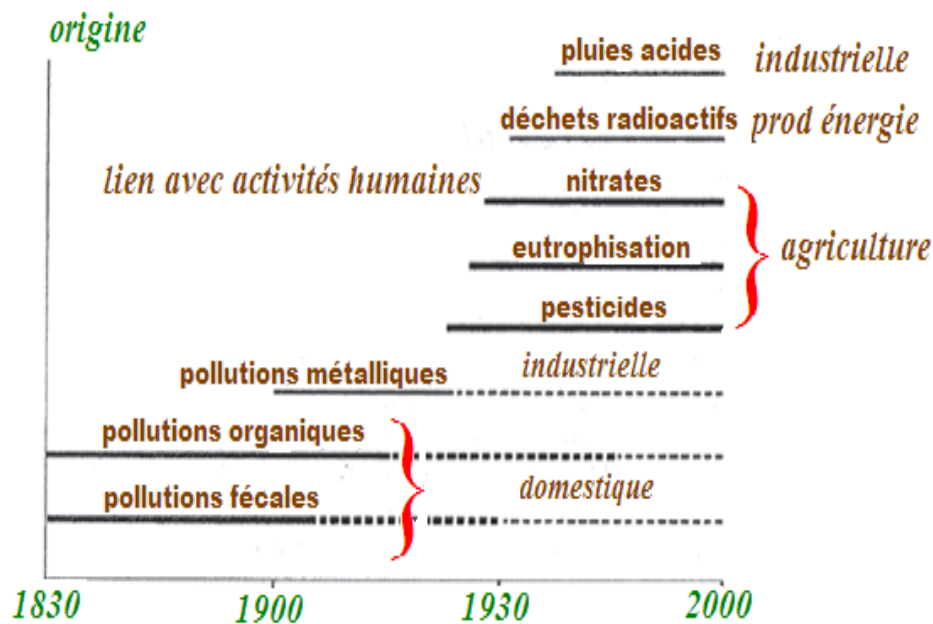


Figure 2 : Evolution des types de pollution des eaux au cours du temps dans les pays industrialisés d'après C. Lévêque, *Ecosystèmes aquatiques* (Hachette, 1996)

Les effluents aqueux industriels doivent toujours être contrôlés à cause des produits organiques dangereux, du danger potentiel qu'ils représentent pour l'environnement et pour l'être humain. Ils ont aussi tendance à capter le dioxygène dissous dans l'eau. L'oxygène est un intermédiaire de minéralisation ou d'oxydation des composés organique par dégradation de leurs chaînes carbonées, jusqu'à une dégradation totale en CO_2 . [53]

Les paramètres physico-chimiques, déjà cités, caractérisant ces effluents, ont permis à la législation ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) de distinguer 5 catégories de substances ayant un effet dangereux sur le milieu aqueux [53-54] :

- *Substances très toxiques* : PCB (polychlorobiphényles), Arsenic.
- *Substances toxiques ou néfastes à long terme* : Benzène, Chlorophénols, Chloroaniline, Dichlorobenzène, Naphtalène.

- *Substances nocives* : Chlorobenzène, Diéthylamine, Toluène, Atrazine.
- *Substances susceptibles d'avoir des effets néfastes* : Dichloroéthylène, Dichloropropane.
- *Substances indésirables* : parmi lesquelles le phénol et ses dérivées.

Ces paramètres permettent aussi, de différencier les effluents industriels des effluents domestiques. Par la suite, trouver les techniques de traitement spécifique pour chacun d'entre eux.

Il existe des techniques performantes pour éliminer les polluants organiques par exemple et d'autres pour les polluants salins or la coexistence des deux dans le même effluent pose problème. [22]

I.5. METHODES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES :

Le traitement des eaux est le filtrage et l'assainissement de l'eau effluent pour en améliorer la potabilité pour usage humain, compte tenu de l'importance majeure de cette substance indispensable qui se voit étroitement liée à la vie de l'humanité toute entière mais en déperdition exponentielle fulgurante.

Avant tout traitement, il est nécessaire de connaître les sources de l'effluent, en se basant sur ses caractéristiques physico-chimiques, biologiques ainsi que sa concentration afin d'optimiser les résultats et assurer une eau potable de qualité satisfaisante.

Les méthodes de traitement d'usage, répertoriées à ce jour sont : biologique, thermique, physique ou chimique.

I.5.1. Traitement biologique :

Cette technique qui est pratiquée grâce à l'action des micro-organismes, parmi lesquelles on cite : les bactéries, les algues, les champignons et les protozoaires. Ces microflore se nourrissent de différents polluants et s'adaptent à leurs différents types. [55]

Par le biais d'un traitement biologique, on dégrade ces substances de façon naturelle et spontanée. Elle s'utilise seule ou comme un traitement secondaire avec une autre technique pour les substances organiques colloïdales ou dissoutes qui sont inaccessibles pour les autres techniques.

Elle provoque une prolifération des micro-organismes, en présence ou non de l'oxygène (autrement dit «procédés aérobies et anaérobies»), dans le but d'atteindre ces substances polluantes.

Certaines de ces substances qui n'ont pas pu être dégradées biologiquement, peuvent être adsorbées et incorporées, par la suite, aux floccs de boues formées lors de l'agglomération des micro-organismes. Ces derniers utilisent les polluants comme substrats nécessaires à la production d'énergie vitale et à la synthèse de nouvelles cellules vivantes [55]

L'avantage de cette technique, c'est la consommation modérée d'énergie d'où le coût opératoire faible. Ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines,...etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces. [27]

Mais le problème que peut rencontrer souvent cette technique, c'est la toxicité et la concentration élevée des polluants rejetés par les industries qui détruisent ces micro-organismes et la rend inefficace. Par exemple, les composés phénoliques peuvent inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées dès 400 mg/l [27, 56-57].

Cette technique a été développée au cours du temps pour être utilisée dans un système de bioréacteur. Ce système permet de contrôler la dégradation biologique des polluants. Elle est effectuée ex situ tout en fixant la température, le pH, l'aération et l'agitation. [50]

Les principaux inconvénients de ces bioréacteurs sont l'énergie nécessaire et le pompage de l'eau à traiter. Et même avec ça, le traitement biologique, qui peut être efficace pour les eaux usées urbaines, ne peut être suffisant seule pour le traitement des eaux usées industrielles.

I.5.2. Traitement thermique :

Le traitement thermique se base sur l'utilisation des hautes températures pour la décomposition des substances organiques en bioxyde de carbone, eau et halogènes.

Cette technique dépense une grande énergie et émet beaucoup de fumées polluantes qui doivent être traitées aussi en installant un dispositif spécial pour leur traitement. Pour cela, elle est utilisée sous réserve.

I.5.2.a. Incinération :

L'incinération est une action de transformation par action de feu. Cette technique est le procédé thermique le plus utilisé pour le traitement des effluents industriels.

I.5.2.b. Evaporation :

L'évaporation, une des méthodes de traitement thermique, permet la séparation de deux phases, liquide/solide, liquide/liquide (miscible ou pas) en connaissant la température d'ébullition du liquide.

I.5.3. Traitement physique :

Les traitements physiques regroupent toutes opérations, physiques ou mécaniques, qui permettent un prétraitement de l'eau brute.

Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et même les polluants organiques dissous [27]. Parmi ces méthodes de traitement physique, on cite :

I.5.3.a. La technologie membranaire [50,58- 61] :

Permet la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases, la membrane est constituée d'une couche très fine, de quelques dizaines de microns, d'une matière qui permet le passage ou l'arrêt sélective d'une substance sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la conversion ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champs électrique, de concentration, de pression ou de température.

Il existe plusieurs types de membranes : poreuse, dense (autrement appelé : osmose inverse) ou des membranes échangeuses d'ions. La technique d'osmose inverse est utilisée pour le dessalement de l'eau de mer et la production de l'eau ultra-pure.

Le plus souvent, cette technique est couplée avec d'autre biologique ou chimique comme pré ou post traitement.

I.5.3.b. L'Adsorption :

Le phénomène d'adsorption consiste en le déplacement ou le transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide. Ces polluants peuvent être adsorbés sur plusieurs matériaux tels que le charbon actif commercial comme matériau organique [62-78] ou sur l'argile qui est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines [62, 79-80]. L'argile (montmorillonite, kaolinite, etc.) est traitée pour améliorer ces caractéristiques adsorbantes. [81-89]

I.5.4. Traitement chimique :

Le traitement chimique peut être sous forme de méthodes de récupérations telles que : la précipitation, la complexation ou la coagulation ou sous forme de méthodes d'oxydation.

I.5.4.a. La clarification :

Elle utilise les méthodes de coagulation, de floculation et de décantation pour éliminer les matières en suspension.

Par la coagulation, les colloïdes sont neutralisés de leurs charges négatives pour déstabiliser les particules en suspension. On utilise dans ce cas, des coagulants qui sont des réactifs chimiques, minéraux ou organiques [50].

Plusieurs facteurs influents sur la coagulation, tels que le pH et les sels dissouts.

I.5.4.b. La précipitation :

Elle se base sur le principe de rendre le produit à traiter insoluble par ajout d'un agent chimique. Ceci permet de le récupérer ensuite par filtration. Par exemple, le phosphore qui se dégrade difficilement par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) en utilisant un sel de fer (III) ou d'aluminium (III). [50]

I.5.4.c. Les méthodes d'oxydation classique :

Il s'agit de la chloration et l'ozonation qui sont appliqués surtout pour la désinfection. Le chlore et l'ozone qu'elles utilisent agissent sur les métaux, comme ils agissent sur les matières organiques mais ils inactivent les bactéries. Cette dernière est une méthode commune pour tous les traitements.

- Le chlore est employé, sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de javel), pour la désinfection de l'eau.
- L'ozonation, en utilisant des générateurs spéciaux pour produire l'ozone par le biais de décharge électrique. L'ozone se décompose rapidement, dans un milieu aqueux alcalin, pour former des radicaux hydroxyles. Ces derniers joueront donc le rôle d'initiateurs [50,90], Ils ont une grande réactivité [50,91-92], d'où leurs effets d'oxyder un grand nombre de composés par rapport à l'ozone lui-même.

L'ozone possède en outre la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant [93].

Ces traitements ne sont pas souvent efficaces pour une minéralisation totale en CO_2 et H_2O . Les sous-produits de dégradation sont la plus part du temps plus toxiques que les produits de départ. En plus, ces derniers ne peuvent être biodégradés par la nature.

Ceci a conduit les chercheurs, dans le but d'un traitement efficace de l'eau, à mener d'autres recherches pour améliorer ces méthodes d'oxydation classiques.

Ces recherches les ont conduits vers l'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif sous le nom de procédés d'oxydation avancée (POA) [94-95].

1.5.4.d. Les procédés d'oxydation avancée :

L'utilisation de cette technique a augmenté brusquement depuis 1989 (figure 3), vu les résultats positives et la variété des polluants qu'elle peut traiter.

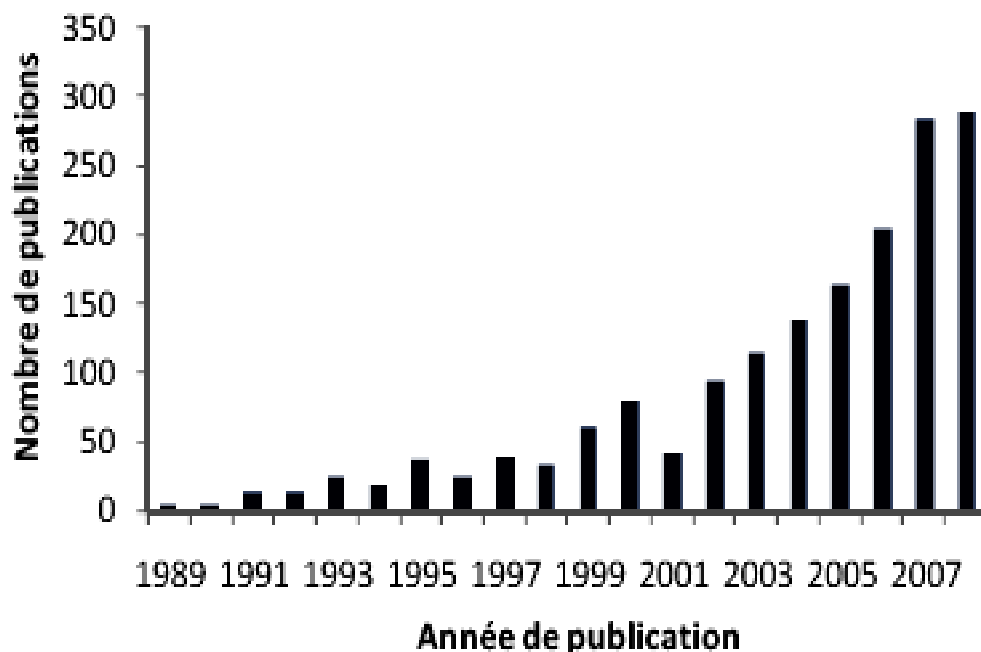


Figure3 : Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989 [98]

Ces procédés se basent sur la production d'espèces oxydantes très réactives et principalement le HO° , à température et pression constante. Les radicaux hydroxyles sont formés par une oxydation catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Ils sont connus par leur potentiel redox qui est égale à 2,73 V/ENH dans le milieu acide [50].

Les POA sont présentés sous deux types, photochimiques ou non photochimiques, selon le tableau 4 :

Les POA non photochimiques regroupent : les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique).

Tandis que les POA photochimiques permettent la production continue de radicaux hydroxyles par photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou par excitation d'un semi-conducteur.

Tableau 4 : Différents procédés d'oxydation [50]

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxnation (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Procédé Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2)	UV/ H_2O_2/ O_3
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H_2O_2)

Les POA sont répandus pour les traitements des eaux industrielles telles que les rejetés par l'industrie pharmaceutique, de textile ou de l'industrie agro-alimentaire.

Ces procédés reste déconseillés pour les eaux qui contiennent une valeur supérieur à 5g/l de matières organiques, vu leurs consommations excessives de réactifs et donc leurs coût élevé.

I.6. LES METHODES ELECTROCHIMIQUES :

Les procédés électrochimiques sont des méthodes d'oxydation avancée qui permettent de produire des oxydants dans le milieu par électrochimie dans le but d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques.

Il existe deux types de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement par un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie appelé l'électro-Fenton [97, 98-101].

Jusqu'à présent, le rôle de l'électrochimie dans le traitement des déchets et des eaux résiduelles a été relativement faible, cependant, son utilisation dans l'oxydation électrochimique des produits organiques toxiques, non biodégradables, peut être intéressante car elle peut obtenir une élimination totale en le convertissant en CO_2 ou bien en le décomposant en autres produits moins toxiques et facilement biodégradable.

Les méthodes électrochimiques de traitement des eaux résiduelles ont certains avantages par rapport aux méthodes chimiques classiques, tels que :

- La possibilité d'un meilleur contrôle de réaction.
- La transformation, dans certains cas, d'une substance toxique non biodégradable en une autre biodégradable.
- L'atteinte d'une dégradation totale des produits aromatiques en CO_2 .
- L'addition facultative d'autres produits chimiques pour l'élimination ou la transformation des composés aromatiques.
- La possibilité d'utiliser l'électrode appropriée avec un potentiel élevé en oxygène, dont les produits intermédiaires sont facilement biodégradables et avec un bon rendement.

Bejerano et col [102] ont étudié l'effet inhibiteur du phénol dans l'oxydation du bromure et iodure sur l'électrode de platine dans HClO_4 . Selon d'autres auteurs l'espèce causante l'inhibition est le radical phénolique, qui s'adsorbe sur l'électrode. Cela indique que le radical s'adsorbe à travers l'atome d'oxygène et avec le noyau aromatique formant un certain angle respectant la surface de l'électrode. On observe que la vitesse de la réaction de détachement de l'oxygène ne se modifie pas par la présence de phénol.

White et col [103] en 1984, ont étudié l'effet de la rugosité superficielle de l'électrode de platine dans l'adsorption, l'orientation et l'oxydation des substances comme l'hydroquinone.

Comninellis et col [104-107], pour montrer la facilité d'oxydation électrochimique des espèces organiques, définissent les paramètres suivants : l'indice d'oxydation électrochimique (IOE) et la demande électrochimique d'oxygène (DEO). Les deux valeurs se calculent à partir de la mesure de l'oxygène formé durant l'électrolyse pour lequel ils définiront l'efficacité dans un courant instantané.

Ils remarquent que ces valeurs l'IOD et l'ECI dépendent du matériau d'anode, de ces conditions d'électrolyse (la température, le pH, la densité de courant, la concentration des substances organiques) et de la nature des substances organiques.

Par la suite, les mêmes auteurs [106] appliquent cette méthode dans l'étude de l'oxydation du phénol dans le traitement des eaux résiduelles sur une anode de Pt utilisant comme électrolyte Na_2SO_4 (150gr/l) en ajoutant NaOH ou H_2SO_4 . Les auteurs proposent que la réaction passe par deux voies parallèles :

- Oxydation chimique par électro-génération des radicaux hydroxyles (OH).
- Oxydation électrochimique directe du polluant adsorbé ou des espèces intermédiaires jusqu'au CO_2 .

Dans le cas d'une minéralisation, l'électrochimie peut intervenir comme oxydation préalable permettant de modifier la structure moléculaire, de réduire considérablement la toxicité et de réaliser ainsi un prétraitement avant la gestion biologique [108] : les composants réfractaires sont oxydés en intermédiaires, qui peuvent être traités par des méthodes biologiques.

I.6.1. Oxydation anodique des composés organiques :

L'oxydation anodique directe est un des traitements les plus appropriés qui peuvent être effectués à un effluent contenant des polluants très toxiques . Que ce soit pour l'incinération (qu'on appelle aussi la combustion électrochimique) qui est la dégradation complète des polluants organiques en CO_2 et H_2O , ou pour la conversion électrochimique qui est la transformation en autres résidus organiques moins toxiques. Par exemple, la transformation des composés aromatiques à des acides carboxyliques qui peuvent subir, par la suite, des traitements biologiques [53,109].

Dans tous ces procédés, l'utilisation des matériaux d'électrodes est essentielle grâce à leur grande efficacité pour l'élimination ou la transformation des composés organiques, leur bonne stabilité sous polarisation anodique et leur faible coût de production.

I.6.2. Les matériaux d'électrodes :

Pour cela, différents matériaux d'électrodes sont étudiés et proposés par les scientifiques, selon les besoins :

- Pour augmenter la vitesse d'oxydation électrochimique, divers métaux électro-catalytiques ont été utilisés soit directement (Pt [110-114], Au [114-115], leurs alliages [115,116], etc.) ou composés (Ti/Pt [117,118], etc.). Leur principal problème lors de l'oxydation à un potentiel constant, malgré leur forte activité, est la perte de cette dernière comme conséquence de la formation des espèces qui bloquent la surface de l'anode [110,114,119,120]. Aussi, ces électrodes activées favorisent la conversion électrochimique plus que l'incinération et sont très coûteuses, d'où leurs applications industrielles limitées.
- Pour réduire les prix de ces processus, diverses anodes moins chères et disponibles étaient proposées comme l'acier [121,122] ou de matériaux en carbone tels que le carbone graphite ou le carbone vitreux [123-126]. En général, ces électrodes ont une activité catalytique beaucoup plus faible et des problèmes de corrosion chimique et/ou électrochimique.
- L'anode de diamant dopé au bore (Boron-DopedDiamond, BDD) a reçu une grande attention ces dernières années [122,127-130]. En raison de son grand potentiel de l'OER (*Oxygen Evolution Reaction* : la réaction de dégagement d'oxygène), son rendement très élevé (100%) dans la combustion de composés organiques en milieu aqueux et sa stabilité extrême (chimique et électrochimique). Donc, le coût élevé de fabrication ainsi que leur grande fragilité sont des inconvénients négligeables.
- La recherche scientifique est dirigée vers les électrodes d'oxydes métalliques de DSA (Anode Dimensionnellement Stable) pour essayer de résoudre tous les problèmes associés aux électrodes précédentes. Cela est dû à l'énorme instabilité des oxydes métalliques lors de l'optimisation des propriétés électro-catalytique, la stabilité et les prix des électrodes, par un choix approprié des différents éléments métalliques, la possibilité de préparer et de déposer sur différents supports par des techniques simples et peu coûteuses.

Lorsque l'électrode est portée à un potentiel supérieur à celui du dégagement d'oxygène, des réactions compétitives qui consomment des électrons, comme la formation de composés peroxydés, peuvent limiter l'oxydation directe des composés organiques présents dans la solution.

Toutefois, ces espèces oxydantes ont la capacité de réagir avec les composés organiques pour les oxyder à leur tour. Tous les matériaux d'électrodes ne produisent pas, avec la même efficacité, ces oxydants et notamment les radicaux hydroxyles. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées polluées par des composés organiques ; les matériaux les plus efficaces sont ceux qui possèdent des forts potentiels de dégagement d'oxygène.

La comparaison des potentiels de dégagement d'oxygène montre que les oxydes de métaux et le diamant dopé au bore possèdent des fenêtres électrochimiques bien plus importantes que celle du platine. Ceci entraîne, sous polarisation positive dans la région de l'oxydation de l'eau, la possibilité de production d'espèces très oxydantes très peu adsorbées, donc particulièrement actives pour l'oxydation. Il en résulte globalement une activité électro-catalytique remarquable vis-à-vis des composés organiques. En d'autres termes, le potentiel de dégagement d'oxygène augmente avec la diminution de la force d'adsorption des radicaux hydroxyles sur l'électrode [131] ; par exemple, l'électrode de diamant dopé au bore possède de plus faibles propriétés d'adsorption [132] que le platine [133].

1.6.2.a. Electrodes de platine :

Le platine, matériau utilisé traditionnellement en électrochimie, est un métal noble, très bon conducteur d'électricité et stable dans la plupart des électrolytes.

Le platine a été choisi pour ses propriétés de stabilité chimique, structurale et mécanique. Les principales caractéristiques du platine sont :

- 1- une conductivité électrique élevée à haute température [134] ;
- 2- un point de fusion élevé (1769°C) [135] ;
- 3- une bonne stabilité chimique (résistance à l'oxydation) à haute température.

Le platine cristallise dans le système cubique (réseau F). Le paramètre de la maille cubique est $a=0,3923$ nm.

I.6.2.b. Electrodes en oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques représentent une famille de matériaux qui ont de nombreuses applications technologiques dans les domaines de grande importance, tels que les matériaux céramiques, la catalyse, des semi-conducteurs, etc. Une de ces applications est la préparation des électrodes en oxydes métalliques, qui sont généralement basées sur le concept de l'électrode de DSA.

I.6.3. Origine et histoire des anodes dimensionnellement stables :

L'utilisation des électrodes en oxyde métallique pour diverses applications technologiques est récente. La découverte de ce type d'électrodes, appelées anodes dimensionnellement stables (DSA), est grâce à Henry Beer qui a fait breveter ce type d'électrodes en 1965 [136]. Viens après P.C.S Hayfield [132, 137, 138], Victor [139] et Oronzio [140] qui continuent et qui développent la découverte de Beer dans le côté industriel.

Le développement de ces électrodes, du point de vue électrochimique, était influencé par la demande importante de l'industrie du chlore-alcali (l'industrie de production de Cl_2 et d'oxyde de métaux alcalins). Au cours des années 50, Cette industrie utilisait des anodes en graphite qui étaient des matériaux relativement peu coûteux et stables dans la production de chlore anodique [141-143]. Mais, ce matériau présentait certains inconvénients. Le potentiel de ces anodes dans l'oxydation du chlorure était élevé et se produisait en parallèle à la réaction d'oxydation du solvant aqueux avec la production d'oxygène. La réaction de génération d'oxygène est très corrosive pour les électrodes de graphite, de sorte à ce qu'elle produise l'usure se et une perte de masse. Pour déterminer le temps de fonctionnement, il faut déconnecter la cellule pour changer l'anode usée, avec les conséquences de frais de maintien (maintenance) et d'opération. En raison de ces problèmes, les industries ont commencé à rechercher de nouveaux matériaux avec des propriétés catalytiques améliorées, et plus stable.

Les études sont orientées vers les électrodes de métaux précieux et leurs alliages, déposés sur le Ti [132,136,137,138]. Le Ti est utilisé comme matériau de construction des électrodes à lesquelles il pourrait être facilement transformé

en formes plus difficiles et plus utile. Aussi, le concept d'activation de l'électrode, dans laquelle ils pourraient être employés même de petites quantités de matériaux coûteux. Mais, ils ont constaté que les électrodes de métaux déposés sur le Ti étaient actives, mais instables dans les conditions de cellules de chlore-alcali (c'est un procédé chimique qui permet de séparer l'hydrogène par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium). En 1964, Beer [136] intervient pour introduire de nouvelles électrodes préparées par décomposition thermique à partir de processus adaptés, qui sont l'oxyde de ruthénium et d'iridium.

Ce processus est breveté en 1965 [144] et utilisées dans l'industrie en 1968. Mais, la première publication décrivant les propriétés fondamentales de ces électrodes n'apparaît qu'en 1971 [131].

Ces oxydes sont connus par leur haute stabilité, leur forte conductivité de la couche d'oxydes de métaux précieux et contrairement aux électrodes de graphite, qui sont massives et sans formes.

Du point de vue industriel, la découverte des DSA était un succès qui s'est étendu très vite à la réussite académique. Il faut savoir que les oxydes actifs de DSA ne sont en aucun cas les meilleurs électro-catalyseurs, mais ils sont exceptionnels grâce à leurs polyvalences. Leur succès réside principalement dans les améliorations des facteurs géométriques et dans la stabilité.

Depuis 1971, les chercheurs travaillant dans le domaine des DSA ont étudiés en profondeur, de la préparation jusqu'à la caractérisation de ces électrodes afin de comprendre et d'améliorer leurs propriétés électro-catalytiques et leur stabilité.

Bien que les premières électrodes de DSA basées sur le RuO_2 surgissent pour leur application dans l'industrie de Cl_2 -NaOH. Les années qui suivent ont donné un pas à l'apparition à de nouveaux matériaux d'électrodes qui sont basées sur le concept original de DSA pour trouver de nouvelles applications.

Ainsi, en plus de la production de Cl_2 , dans la plupart des cas, les anodes de DSA sont utilisées comme contre-électrode d'un processus cathodique de plusieurs intérêts (production d'hydrogène, électrodéposition de métaux, électro-galvanisation, protection contre la corrosion, etc.) dans lequel la réaction anodique en

solution aqueuse est principalement la OER. L'anode la plus utilisée dans ces applications est le Ti/IrO_2 [145-150].

Cependant, au cours de ces 20 dernières années les électrodes de DSA ont connu une croissance massive [151,152] dans l'oxydation des composés organiques et inorganiques. En particulier dans le traitement des eaux industrielles [113,117, 133,153-157], pour lequel, les scientifiques ont préparé et caractérisé d'autres électrodes en oxydes métalliques.

Le RuO_2 et IrO_2 étaient les oxydes métalliques les plus étudiés. Ces deux oxydes ont quelques points en communs, comme une bonne conductivité (type métal) et la structure cristalline de type rutile. Cependant, cette structure cristalline est adoptée par de nombreux dioxydes d'un certain nombre de métaux, appartenant au bloc p (Sn, Pb, Ge, Te et Si) comme des métaux de transition de la série 3d, 4d et 5d (Ti, Cr, Mn, Nb, Ru, Rh, Ta, Ir, Pt et quelques autres).

Les oxydes de ces métaux peuvent être classés comme des conducteurs métalliques, à l'exception des oxydes de Ge, Sn, Te, Si, Ti, V, Mn, Pb et Nb [158]. Puisque, certains de ces dioxydes métalliques présentent une conductivité suffisante pour pouvoir être utilisées comme des électrodes (exemple : PbO_2 , MnO_2 et les plus largement étudiés avec le RuO_2 et IrO_2 [158]). Ils peuvent aussi être dopés pour augmenter leurs conductivités. Par ailleurs, la similitude de la structure rutile entre les différents oxydes métalliques facilite la formation de solutions solides des oxydes mixtes pour aboutir à des combinaisons plus stables, à la fois chimiquement et électro-chimiquement plus actives, en améliorant aussi leurs propriétés électro-catalytiques.

Ainsi, le concept d'électrode de DSA était élargi pour englober et pour donner un nom à une famille de matériaux d'électrode constituée d'un film mince d'oxyde de métal (à structure rutile), dopé ou non, déposé sur un substrat métallique, généralement Ti, avec une forme déterminé.

La partie fondamentale de l'anode est la couche d'oxyde qui permet le transport de charge électrique entre le substrat métallique et l'interface oxyde/électrolyte, puisqu'elle détermine la conductivité, l'aire superficielle réelle, le prix, la stabilité chimique et électrochimique, la sélectivité et la capacité de catalyser une

réaction électrochimique désirée, c'est à dire, les propriétés fondamentales qui déterminent leur réponse et leur application.

Le succès des applications importantes des électrodes de DSA est grâce à la polyvalence exceptionnelle des oxydes métalliques pour modifier et optimiser leurs propriétés à partir d'une grande variété de combinaisons possibles, ce qui donne lieu à différents oxydes métalliques purs et mixtes, d'une grande variété de techniques de préparation et de la possibilité de les déposer sur différents supports avec diverses formes.

Compte tenu de cette polyvalence, les recherches sur les électrodes d'oxyde métallique étaient basées sur la réduction des prix et l'amélioration de leurs performances (la conductivité, la stabilité, l'activité catalytique, etc.) pour une réaction donnée. Ces propriétés dépendent de la composition du revêtement ainsi que sa morphologique, sa structure et son aire superficielle, qui sont déterminées par la méthode et les conditions de préparation.

D'autre part, selon la littérature, il existe d'autres stratégies pour optimiser les performances d'un oxyde métallique synthétisé par une méthode déterminée. Pour augmenter la conductivité, la stabilité et/ou l'activité catalytique d'un oxyde métallique, ou pour augmenter significativement la dispersion du métal noble, il peut être dopé et/ou combiné avec d'autres oxydes pour former des oxydes mixtes (binaires, ternaires, etc.) [137,148,159-161].

Aussi, la conductivité et la stabilité peuvent également être améliorées en incluant d'autres inter-couches d'oxydes métalliques conducteurs stables [162-164]. En particulier, l'objectif principal de la recherche et du développement sur des électrodes d'oxyde métallique est :

- Réduire le prix et/ou augmenter la stabilité et l'activité électro-catalytique des oxydes métalliques nobles traditionnels (RuO_2 , IrO_2) utilisé pour la production de Cl_2 et O_2 . Dans ces cas, le Ru et Ir se combinent les uns avec les autres ou avec d'autres oxydes de métaux non-conducteurs tels que les oxydes de Ti, Ta, V, Zr et Sn [150,159-161, 165, 166].

- Préparer et caractériser de nouveaux oxydes pour remplacer les applications précédentes (Co_3O_4 , d'autres spinelles de Co, les ferrites, les pérovskites, etc.)
- Préparer et caractériser de nouveaux oxydes purs ou mélangés pour couvrir de nouvelles applications (PbO_2 , MnO_2 , SnO_2 , Co_3O_4) comme l'oxydation des polluants ou la synthèse organique.

I.6.4. Etat de l'art de l'oxydation anodique des composés organiques sur les électrodes en oxydes métalliques :

Les électrodes d'oxydes "actives" telles que les oxydes de Ru, Ir et Rh ont été utilisées dans l'oxydation sélective des composés organiques [171-173]. Ces électrodes actives sont capable de produire l'oxydation (principalement l'oxydation sélective) de nombreux composés organiques dans la zone de potentiel dans la fenêtre de la stabilité du solvant, à cause des modifications de l'état d'oxydation que pourrait subir le potentiel le moins positif qui commence la réaction de production d'oxygène. L'inverse se produit avec des oxydes «non actifs», qui restent inactifs électrochimiquement dans la région de potentiel moins positive que celle de la production électrochimique de l'oxygène, produisant donc une oxydation non sélective de composés organiques.

Depuis que l'OER est une réaction compétitive inévitable dans un milieu aqueux pour l'oxydation de composés organiques, un besoin élevé d'électrodes devient nécessaire avec un potentiel élevé pour cette réaction [153,168]. La concentration relativement élevée de radicaux $\text{HO}^\bullet$ dans le voisinage d'une électrode «non-active» dans des conditions de polarisation anodique, est la principale raison pour laquelle les électrodes de PbO_2 et SnO_2 sont adaptées pour l'élimination des composés organiques [113,117,133,156-157, 174-176]. Ces électrodes présente une efficacité beaucoup plus élevé dans l'oxydation totale des composés organiques en comparaison avec une anode en platine (Ti / Pt) [113, 117, 156, 177] ou d'autres anodes de type de DSA de RuO_2 [126] ou de IrO_2 [157, 171]. Ce type d'électrode est également adapté pour la production électrochimique des oxydants réactifs tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, Compte tenu de leurs potentiels élevés de l'oxygène [178].

Classiquement, l'anode la plus couramment utilisée dans l'oxydation-élimination de divers composés organiques étaient des oxydes de plomb (IV) (soit des couches de Pb/PbO₂ déposés anodiquement ou des couches déposées sur Ti) [118,174- 176]. Ces électrodes présentent une efficacité élevée dans l'oxydation non-sélective d'un certain nombre de composés organiques par rapport aux électrodes métalliques de platine ou d'autres métaux nobles.

Malgré la grande activité des électrodes de PbO₂, plusieurs études ont montré que leur efficacité dans l'oxydation du phénol et d'autres composés organiques est dépassée par celui des anodes de SnO₂ dopées [113,117], et évite également la possibilité de la contamination par le plomb due à la corrosion et/ou à la désactivation de l'électrode.

Par conséquent, les oxydes d'étain sont devenus les oxydes métalliques les plus prometteurs pour une utilisation dans le traitement des polluants organiques dans les eaux usées, ce qui a conduit à un nombre croissant de recherches dans la préparation et l'optimisation de différentes électrodes de SnO₂ dopées ou mélangées comme dans l'élimination de divers polluants.

I.6.5. Propriétés et applications des électrodes de SnO₂ :

Comme mentionné déjà, le dioxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutil et son minéral est la cassitérite. Cet oxyde est un semi-conducteur, stable à haute température et résiste aux attaques chimiques causées par les acides et les bases communes [179].

La conductivité de ce matériau peut également être considérablement augmentée par l'introduction contrôlée de la déficience en oxygène dans la structure ou par l'introduction d'un atome dopant dans le réseau cristallin. Certains dopants employés sont l'arsenic, le chlore, le phosphore, mais les plus utilisés pour augmenter la conductivité de dioxyde d'étain à température ambiante sont l'indium, l'antimoine et le fluor [180]. Une autre possibilité consiste à préparer les oxydes mixtes de Sn et d'autres métaux qui forment également des oxydes (conducteurs) avec une structure de type rutil (solution solide) comme l'Ir ou le Ru [150,159-162].

Grace à ses propriétés uniques, le dioxyde d'étain a une variété d'applications technologiques. Certaines de ces utilisations sont les suivantes :

- *un détecteur de gaz toxiques* [181-183] : pour la fabrication de ces systèmes, le SnO_2 est synthétisé sur un support inerte, généralement l'alumine. Lorsque l'appareil est en opération, le substrat est chauffé par un filament incandescent. Si un certain gaz toxique (par exemple un hydrocarbure) est déterminé dans le milieu, la résistance électrique du matériau diminue proportionnellement à la concentration de gaz dans l'air. Cette réponse se fait en présence de n'importe quel gaz réducteur (CO , NO_x , H_2S , SO_2 , Cl_2 , H_2 , NH_3 , le méthane et autres hydrocarbures), mais avec une sensibilité différente [182]. La sélectivité du détecteur d'un composé particulier peut être considérablement augmentée par l'introduction de dopants appropriés [183].
- *électrodes optiquement transparentes* [179,180, 184-187] *et photoélectrodes* [188-190] : Les films de SnO_2 pure sont pratiquement transparents au rayonnement électromagnétique à des longueurs d'onde supérieures à 500 nm (transmittance > 80%) [187]. L'introduction de dopants tels que le Sb réduisent considérablement la résistance électrique du matériau sans affecter les propriétés optiques. [180,186]
- *Catalyseurs hétérogènes* [191-194] : le dioxyde d'étain fait partie de nombreux systèmes catalytiques, par exemple le Pt/SnO_x est utilisé pour l'oxydation du CO, du méthanol et pour la réduction de l'oxygène.
- *Systèmes de stockage d'énergie : les supercondensateurs, les anodes de batteries, etc.* [195-197]: Depuis l'annonce de FujiFilm de l'usage des électrodes en oxyde d'étain comme anodes pour ses batteries de lithium [197], l'intérêt de ce matériau a augmenté considérablement. Les propriétés de ces dispositifs sont très dépendantes de la taille du grain et de sa conductivité électronique. Ces propriétés peuvent être contrôlées par l'introduction de dopants appropriés au SnO_2 , par exemple le Mo ou le Sb.
- *Promoteur stabilisant les électrodes DSA* [150,160,171 ,198-200]: grâce à ses propriétés électriques, électro-catalytiques et son inertie chimique, le SnO_2 est

utilisé comme stabilisateur de DSA à la place de TiO_2 qui était utilisé régulièrement.

- *anodes dimensionnelles stables pour la production de Cl_2 [158] ou l'oxydation de composés organiques [113,117,133,156-157]:* la surtension élevée pour la réaction de production d'oxygène de ces électrodes font un matériau adapté pour une utilisation en tant que chlore ou DSA pour la destruction des composés organiques ou dans la production électrochimique de l'ozone [178,202].

1.6.5.a. L'utilisation d'électrodes de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ comme anodes dimensionnellement stables :

Les électrodes de dioxyde d'étain sont préparées généralement par décomposition thermique de solutions alcooliques de chlorure d'étain. Bien qu'ils aient une conductivité suffisante pour pouvoir étudier les réactions de production de Cl_2 et O_2 , leur faible conductivité est un grave obstacle pour son utilisation comme une anode efficace dans les applications industrielles.

Le comportement électrochimique et les propriétés physicochimiques de l'électrode du type support/ SnO_2 ont été étudiés par plusieurs auteurs [202-203].

1.6.5.b. Stabilité anodique des électrodes d'oxydes métalliques :

L'une des principales exigences à respecter par un matériau d'anode, pour son utilisation dans le traitement de l'eau, avec une activité électro-catalytique élevée, une stabilité mécanique et (électro) chimique prolongée. De cette forme, la stabilité d'une électrode est un facteur fondamental pour la mise à l'échelle au niveau industriel.

Les électrodes de DSA conventionnelles basées sur RuO_2 et IrO_2 sont particulièrement stables, dépassant facilement 2000 heures d'utilisation à des densités de courant de fonctionnement stable et un comportement électro-catalytique stable. Cependant, parmi la famille des électrodes en oxyde métallique après un certain temps, certaines électrodes sont désactivées et cessent d'être utiles pour les applications dans lesquelles elles sont utilisées.

La réaction de dégagement d'oxygène (OER) par électrolyse de l'eau est l'un des processus les plus importants en électrochimie appliquée. Elle constitue la plus commune des réactions anodiques assemblées aux processus cathodiques dans un milieu aqueux (la production de H_2 , la récupération des métaux, l'électrodéposition, etc.) et se révèle être une réaction parallèle inévitable dans de nombreux processus anodiques (la production de Cl_2 , l'oxydation électrochimique de composés organiques, etc.).

De cette façon, et puisque dans ses différentes applications électro-catalytiques les électrodes travaillent dans des conditions de polarisation auxquelles se produisent l'OER, la stabilité d'une électrode est étroitement liée à sa durabilité dans ces conditions, mais elle peut être affectée par d'autres procédés anodiques utilisés ou des réactions indésirables.

La stabilité électrochimique ou la stabilité de l'électrode peut se définir comme un type durant lequel l'électrode maintient son activité catalytique dans les limites fixées. Si elle est maintenue dans des conditions galvanostatiques, c'est qu'on s'attend à ce que la dégradation de l'électrode arrive à affecter le matériau de support, en augmentant sa résistance et, par conséquent, la valeur du potentiel causant finalement sa désactivation.

Selon les causes de la désactivation, celles-ci peuvent être classées en cinq types [208,209] qui, dans de nombreux cas, se produisent simultanément :

- 1) La consommation de revêtement, par dissolution chimique ou électrochimique du matériau actif.
- 2) L'érosion et le détachement de particules.
- 3) La passivation du métal de base (substrat métallique).
- 4) Le dommage mécanique.
- 5) Le mécanisme mixte.

Dans la pratique, le grand problème est centré sur la perte de revêtement due à la dissolution de la matière active. La dissolution chimique est favorisée lorsque les ligands impliqués dans l'électrolyte (NH_3 , CN^- , OH^- et d'autres qui peuvent former des

complexes) ou les activateurs de la corrosion (Cl^- ou F^- par exemple) [206]. La dissolution ou la corrosion électrochimique peut se produire à des potentiels auxquelles le revêtement n'est pas stable, étant oxydé et formant les espèces solubles.

L'érosion du revêtement peut se produire, surtout si l'adhérence entre les particules n'est pas bonne et le revêtement est trop poreux, de sorte que le dégagement de gaz peut séparer les particules et les supprimer. Une manière particulière de ce mécanisme de désactivation est quand durant le processus anodique se produisant des modifications chimiques dans l'électrode qui modifient ses propriétés conductrices. Par exemple, il a été proposé que les électrodes de SnO_2 soient désactivées par la formation d'une couche passivante de l'hydratation de la couche extérieure [113,207].

La désactivation par passivation du métal de base est différente des mécanismes connus, sur toutes les électrodes qui fonctionnent à hautes densités de courant. Elle peut se produire de trois façons [205] :

- (I)** quand la solution (les ions) accède et contacte, à travers les pores et les fissures du revêtement, avec le support, en réagissant et/ou en le dissolvant d'une façon à ce qu'il provoque une perte d'adhérence et donc des pertes locales de revêtement (décapage);
- (ii)** avec la formation d'une couche isolante (par exemple TiO_2), ajoutée à la matière active, formée au cours du traitement thermique, due à la migration des ions et des électrons à l'interface support/oxyde (la couche peu adhérente peut aussi produire une perte de revêtement);
- (iii)** lorsque l'oxyde TiO_{2-x} , formée lors du traitement thermique, perd sa conformation non-stœchiométrique conducteur et se transforme à sa configuration stœchiométrique isolante (TiO_2), due à la migration des espèces O^{2-} à travers le revêtement.

Vu les différents mécanismes de désactivation, plusieurs stratégies ont été proposées, dans la bibliographie, pour prolonger la vie utile de ce type d'électrodes :

- 1) choix du support.
- 2) contrôler l'épaisseur du revêtement
- 3) l'utilisation de l'inter-couche conductrice stable.
- 4) dopage du revêtement avec des agents stabilisateurs (oxyde mixte)

En ce qui concerne le choix du support, Vercesi et al. [149] ont réalisé une étude détaillée sur la corrosion des différents métaux valves utilisés comme supports (un "métal valve" est un métal qui se recouvre d'une fine couche d'oxyde protecteur lorsqu'il est oxydé (passivation) et qui ne laisse passer le courant que sous un potentiel cathodique). Ils ont conclu que le meilleur métal de base était le tantale Ta. Cependant, le Ti était celui qui était utilisé à l'échelle industrielle, car ses propriétés, en tant que substrat, faible à celle du Ta, sont assez bonnes et leur prix est beaucoup plus faible.

Un autre moyen pour empêcher ou retarder la formation de l'oxyde isolant est l'ajout d'un oxyde capable de créer des solutions solides (inter-couche) conducteurs avec le TiO_2 , tel que l'iridium qui forme des oxydes mixtes du type de $\text{Ir}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$. La désactivation de ce type d'électrodes des oxydes mixtes se produit par la migration du métal noble à partir de l'interface substrat/couche des oxydes jusqu'à la couche externe des oxydes [205].

Après de nombreuses recherches, les chercheurs ont trouvé que l'électrode la plus stable par rapport à l'OER en milieu acide est la Ti/IrO_2 (70%)- Ta_2O_5 (30%) [206]. Donc, pour améliorer les performances à la fois dans l'OER comme dans d'autres réactions électrochimiques, ils ont étudié les propriétés de plusieurs oxydes mixtes, avec une espèce active (qui fournissent l'activité catalytique) et d'autre espèce inactive (qui fournit la stabilité) [206].

Pour le milieu basique, les électrodes les plus stables et les plus catalytiques dans l'OER ont été celles à base de spinelle de cobalt [208]. Toutefois, ces électrodes ne présentent pas une forte activité dans l'oxydation de composés organiques aromatiques. De cette façon, et puisque la grande majorité des études sur l'optimisation des électrodes a été conçu pour une utilisation dans le milieu acide, il est nécessaire d'approfondir l'étude de la stabilité et la désactivation dans le milieu basique avec de nouvelles électrodes qui ont de bonnes performances pour leur utilisation dans ce milieu.

I. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Abdellah Talidi, Thèse de doctorat, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Université Mohammed V–Agdal-Rabat (2008).
2. <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/pollution/62217?q=pollution#61516>
3. D. Gaujous, aide-mémoire, la pollution des milieux aquatiques, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 15 (1995).
4. Robert Thomazeau, précis théorique et technologique, Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Tec et Doc Paris, Edition Lavoisier 198.
5. Sihem Arris, épouse Chebira, étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques, par adsorption sur des sous-produits de céréales, Université de Constantine (2008).
6. M.A. Tabet Helal, D. Kalaidji, E. F. Mami, S. Ghomari, quantification et composition des déchets solides du grand Tlemcen.
7. Leila Amirouche, épouse Outioua, mémoire de magister, étude du pouvoir de sorption du cuivre(II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou (2011).
8. S. Kouloughli, M. Bencheikh Lehocine, étude des mélanges sable bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides, sciences & technologie b – n°25, 34-42 (2007).
9. Salim Kouloughli, thèse de doctorat, étude expérimentale des mélanges sable bentonite-leurs performances comme barrières de confinement dans les CET, Université Mentouri Constantine (2007).
10. MATE, programme national de gestion des déchets ménagers (PNGDM), Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Alger (2006).
11. Grégory Trausch, thèse de doctorat, développement et mise en œuvre d'une nouvelle méthode fondée sur le phénomène de nutation pour la décomposition d'un signal composite de résonance magnétique nucléaire, application au signal ^1H de l'eau dans des argiles synthétiques, l'Université Henri Poincaré-Nancy I.
12. Nabil Ettlili, procédés d'adsorption avec régénération électrochimique pour la capture de dioxyde de carbone en post-combustion, Institut Polytechnique de Lorraine (2008).
13. Khalid El Amrani, formation de formateurs « eau & développement durable», la pollution de l'eau et ses impacts (2007).

14. Angélique Leonard, thèse de doctorat, étude du séchage convectif de boues de station d'épuration- suivi de la texture par microtomographie à rayons X, Université de Liège (2002).
15. M. Chartier, sur le problème de l'eau en France : l'eau industrielle. L'information géographique, 31(3) , 128 -130 (1967).
16. Romain Garcier, thèse de doctorat, la pollution industrielle de la Moselle française, naissance, développement et gestion d'un problème environnemental (1850-2000), Université Lumière-Lyon 2 (2005).
17. Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Pollution et épuration de l'eau, juin (1998).
18. K. Lyjo, Joseph, H. Suja , G. Sanjay, S. Sugunan, V.P.N. Nampoori, P. Radhakrishnan, thermal characterization of methylene blue intercalated montmorillonites by photoacoustic technique, Applied Clay Science 42, 483-487 (2009).
19. A. Brahimi, A.Chafi, étude écotoxicologique de l'oued Za et de son affluent Oued Tizeghrane (Basse Moulouya, Maroc Oriental), ecotoxicological study of oued Za and its tributary oued Tizeghrane (lower Moulouya, eastern Morocco), J. Mater. Environ. Sci. 5 (5), 1671-1682 (2014).
20. Amel Daffri, mémoire de magister, Biodégradation des crésols par le microbiote des eaux usées de la ville de Constantine, Université Mentouri- Constantine (2008).
21. Thomas Nefau, analyse des résidus de drogues illicites dans les eaux de stations d'épuration : rendements d'élimination et évaluation de l'impact toxique, contribution à l'estimation des consommations, Université Paris Sud (2014).
22. Catherine Ayral, thèse de doctorat, élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, l'Université de Toulouse (2009).
23. Amina Ramdani, thèse de doctorat, Réduction de la salinité des eaux saumâtres sahariennes par rétention d'ions fluorures sur des matériaux naturels actives : Comparaison avec les procédés membranaires, Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbès (2012).
24. Emna Errais, thèse de doctorat, réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques, Université de Strasbourg (2011).
25. Samira Bendou, mémoire de magistère, utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Université M'hamed Bougara Boumerdes (2008).
26. <http://www.cieau.com/les-ressources-en-eau/dans-le-monde/ressources-en-eau-monde>.
27. Abdelhafid Zehhaf, thèse de doctorat, étude d'adsorption et d'électroadsorption des métaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbants, Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbès (2012).
28. Springer-Verlag, technologie des eaux résiduaires, France, Paris (1990).

29. L. Youcef, S. Achour, élimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, *Courrier du Savoir* – N°07, pp.59-65, Université Mohamed Khider - Biskra (2006).
30. Naima Gherbi, étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Constantine (2008).
31. Ping Na, Xiumin Jia, Bin Yuan, Yuan Li, Jiyu Na, Yuchen Chen and Linshuang Wang, arsenic adsorption on ti-pillared montmorillonite, *J Chem Technol Biotechnol*, 85, 708–714 (2010).
32. Véronique Lenoble, thèse de doctorat, élimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Université de Limoges (2003).
33. Nabil Bougdah, mémoire magister, étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Université de Skikda (2007).
34. Karine Flogeac, thèse de doctorat, étude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modelés des sols, influence de la présence des cations métalliques, Université de Reims Champagne-Ardenne (2004).
35. J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P Besse, étude des interactions pesticides/argiles anioniques, *Symposcience - Éditions Quae* (2003).
36. Raphael Gallay, projet de master, étude de la dégradation de composés récalcitrants par le procédé photo-Fenton couplé à une biomasse immobilisée, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2006).
37. Microsoft Corporation, encyclopédie Microsoft Encarta, Redmond, USA (2007).
38. Carmen Manole Creangă, thèse doctorat : procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
39. S. Baumont, J.P. Camard, A. Lefranc, A. Francon, Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaire et faisabilité en Ile-de France, Paris : 12-13, 27-29 (2000).
40. G. Martin, point sur l'épuration et le traitement d'effluents (eau, air), vol. 1, tec & doc, Lavoisier, Paris (1982).
41. H. Bousseboua, éléments de microbiologie, 2ème édition, campus-club, Algérie (2005).
42. D.C. Dobbins, F.K. Pfaender, methodology for assessing respiration and cellular incorporation of radiolabeled substrates by soil microbial communities, *Microbiol. Ecol*, 15: 257-273 (1988).

43. B.C. Faust, J. Holgne, sensitized photooxidation of phenols by fulvic acid and in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, 21(10), pp 957-964 (1987).
44. S.A. Visser, G. Lamontagne, V. Zoulalian, A. Tessier, bacteria active in the degradation of phenols in polluted waters of the St. Lawrence River, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 6: 455-469 (1977).
45. APS, valorisation des eaux usées pour renforcer l'irrigation agricole (2015).
46. APS, nécessaire rationalisation de l'exploitation des eaux destinées à l'irrigation (2015).
47. Youcef Kehila, rapport sur la gestion des déchets solides en Algérie (coopération allemande), ANGED (2014).
48. S. Hazourli, L. Boudiba, M. Ziati, caractérisation de la pollution des eaux résiduares de la zone industrielle d'El-Hadjar, Annaba, *Larhyss/Journal* n°06, Université Badji Mokhtar Annaba (2007).
49. Mélanie Fuhrer, thèse de doctorat, Transport maritime de produits chimiques liquides et flottants : étude expérimentale du rejet accidentel sous-marin suite à un naufrage, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (2012).
50. Haddou Mennana, thèse de doctorat, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Université de Toulouse (2010).
51. <http://www.consoglobe.com/pollution-thermique-eau-toujours-crise-3322-cg>
52. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, actualisation des connaissances relatives à l'évolution de la pollution radioactive de l'eau de mer et des sédiments issue du site nucléaire accidenté de Fukushima Dai-ichi (2013).
53. Elsa Weiss, Thèse de doctorat, Etude de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopé au bore : Application à la dépollution d'effluents aqueux, Université Paul Sabatier (2006).
54. G. Miquel, Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France, Sénat : Paris, p.1-195 (2003).
55. Hatem Dhaouadi, traitement des eaux usées urbaines les procédés biologiques d'épuration, Université Virtuelle de Tunis (2008).
56. A. Barrios-Martinez, E. Barbot, B. Marrot, P. Moulin, N. Roche, degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR, *Journal of membrane science* 281, 288-296 (2006).
57. A. Uygur and F. Kargi, biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor, *Journal of environmental management* 71, 9-14 (2004).

58. M.T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*, 235, 199-244 (2009).
59. L. Heinz, “hybrid systems in seawater desalination – practical design aspects, present status and development perspectives, *Desalination*, vol 164 (1-18) (2004).
60. E.J. Mc Adam, S.J. Judd, a review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water, *desalination*, 196, (1-3)(135-148) (2006).
61. T. Leiknes, the effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: a review, *journal of environmental sciences*, 21, 1 (8-12) (2009).
62. G. Mimanne, K. Benhabib, A. Benghalem, S. Taleb, Etude de l’Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l’Ouest Algérien, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (4), 1298-1307 (2014).
63. Pejman Hadi, Ming-Ho To, Chi-Wai Hui, Carol Sze Ki Lin, Gordon McKay, Aqueous mercury adsorption by activated carbons *Water*, 73, 37-55 (2015).
64. Jordi Lladó, Conxita Lao-Luque, B. Ruiz, E. Fuente, Montserrat Solé-Sardans, Antonio David Dorado, Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics *Process, Safety and Environmental Protection*, 95, 51-59 (2015).
65. L. Largitte, J. Laminie, Modelling the lead concentration decay in the adsorption of lead onto a granular activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3-1, 474-481 (2015).
66. Xinyu Ge, Fei Tian, Zhilin Wu, Yujun Yan, Giancarlo Cravotto, Zhansheng Wu, Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 91, 67-77 (2015).
67. Kouassi Narcisse Aboua, Yao Augustin Yobouet, Kouassi Benjamin Yao, Droh Lanciné Goné, Albert Trokourey, Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit, *Journal of Environmental Management* 156, 10-14 (2015).
68. Sandip Mondal, Keka Sinha, Kaustav Aikat, Gopinath Halder, Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3-1, 187-195 (2015).
69. Pejman Hadi, Kit Ying Yeung, John Barford, Kyoung Jin An, Gordon McKay, Significance of “effective” surface area of activated carbons on elucidating the adsorption mechanism of large dye molecules, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, In Press (2015).

70. Fabio Montagnaro, Ana Silvestre-Albero, Joaquín Silvestre-Albero, Francisco Rodríguez-Reinoso, Alessandro Erto, Amedeo Lancia, Marco Balsamo, Post-combustion CO₂ adsorption on activated carbons with different textural properties Microporous and Mesoporous Materials, 209, 157-164 (2015).
71. Xuemin Xiao, Dandan Liu, Yujun Yan, Zhilin Wu, Zhansheng Wu, Giancarlo Cravotto, Preparation of activated carbon from Xinjiang region coal by microwave activation and its application in naphthalene, phenanthrene, and pyrene adsorption, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, In Press (2015).
72. Yangyang Guo, Yuran Li, Tingyu Zhu, Meng Ye, Investigation of SO₂ and NO adsorption species on activated carbon and the mechanism of NO promotion effect on SO₂, Fuel, 143-1, 536-542 (2015).
73. Johannes Altmann, Frederik Zietzschmann, Eva-Linde Geiling, Aki Sebastian Ruhl, Alexander Sperlich, Martin Jekel, Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater, Chemosphere, 125, 198-204 (2015).
74. Chahrazed Djilani, Rachida Zaghdoudi, Fayçal Djazi, Bachir Bouchekima, Abdelaziz Lallam, Ali Modarressi, Marek Rogalski, Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, In Press (2015).
75. Soraya Hosseini, Iman Bayesti, Ehsan Marahel, Farahnaz Eghbali Babadi, Luqman Chuah Abdullah, Thomas S.Y. Choong, Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, In Press (2015).
76. Qiang Zhou, Yu-Feng Duan, Ya-Guang Hong, Chun Zhu, Min She, Jun Zhang, Hong-Qi Wei, Experimental and kinetic studies of gas-phase mercury adsorption by raw and bromine modified activated carbon, Fuel Processing Technology, In Press (2015).
77. Umran Tezcan Un, Funda Ates, Nihal Erginel, Oznur Ozcan, Emre Oduncu, Adsorption of Disperse Orange 30 dye onto activated carbon derived from Holm Oak (*Quercus Ilex*) acorns: A 3^k factorial design and analysis, Journal of Environmental Management, 155, 89-96 (2015).
78. Q.R. Zheng, Z.W. Zhu, X.H. Wang, Experimental studies of storage by adsorption of domestically used natural gas on activated carbon, Applied Thermal Engineering, 77, 134-141 (2015).

79. G. Mimanne, mémoire de magistère, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès (2004).
80. M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, *Bioresource Technology*, 96, 1518 (2005).
81. A. Michalik-Zym, R. Dula, D. Duraczyńska, J. Kryściak-Czerwenka, T. Machej, R.P. Socha, W. Włodarczyk, A. Gaweł, J. Matusik, K. Bahranowski, E. Wisła-Walsh, L. Lityńska-Dobrzyńska, E.M. Serwicka, Active, selective and robust Pd and/or Cr catalysts supported on Ti-, Zr- or [Ti,Zr]-pillared montmorillonites for destruction of chlorinated volatile organic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 293-307 (2015).
82. Xiaofei Ma, Xueyuan Liu, Debbie P. Anderson, Peter R. Chang, Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *Food Chemistry*, 181, 133-139 (2015).
83. T.S. Sesegma Khankhasaeva, V. Darima, T.S. Dambueva, Elvira, Dashinamzhilova, Antonio Gil, Miguel A. Vicente, Maria N. Timofeeva; Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al, Fe-pillared clay: Catalytic behavior and identification of the intermediates, *Journal of Hazardous Materials*, 293, 21-29 (2015).
84. A. Michalik-Zym, R. Dula, D. Duraczyńska, J. Kryściak-Czerwenka, T. Machej, R.P. Socha, W. Włodarczyk, A. Gaweł, J. Matusik, K. Bahranowski, E. Wisła-Walsh, L. Lityńska-Dobrzyńska, E.M. Serwicka, Active, selective and robust Pd and/or Cr catalysts supported on Ti-, Zr- or [Ti,Zr]-pillared montmorillonites for destruction of chlorinated volatile organic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 174-175, 293-307 (2015).
85. Yimin Li, Wei Cheng, Guodong Sheng, Jianfa Li, Huaping Dong, Ya Chen, Lizhong Zhu, Synergetic effect of a pillared bentonite support on SE(VI) removal by nanoscale zero valent iron, *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 329-335 (2015).
86. Bin Lyu, Xu-bin Duan, Dang-ge Gao, Jian-zhong Ma, Xue-Yan Hou, Jing Zhang, Modified rapeseed oil/silane coupling agent-montmorillonite nanocomposites prepared by in-situ method: Synthesis and properties, *Industrial Crops and Products*, 70 (292-300) (2015).
87. Tong Yao, Song Guo, Changfeng Zeng, Chongqing Wang, Lixiong Zhang, and Investigation on efficient adsorption of cationic dyes on porous magnetic polyacrylamide microspheres, *Journal of Hazardous Materials*, 292-15, 90-97 (2015).
88. Fabrizio Bernini, Elena Castellini, Daniele Malferrari, Marco Borsari, Maria Franca Brigatti, Stepwise structuring of the adsorbed layer modulates the physico-chemical properties of hybrid materials from phyllosilicates interacting with the μ -oxo Fe⁺³-phenanthroline complex, *Microporous and Mesoporous Materials*, 211, 19-29 (2015).

89. A. Pietzsch, J. Nisar, E. Jämstorp, J. Gråsjö, C. Århammar, R. Ahuja, J.-E. Rubensson, Kaolinite: Defect defined material properties – A soft X-ray and first principles study of the band gap, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 202, 11-15 (2015).
90. J. Hoigné, Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation processes, in J. Hrubec (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol.5, part C, Quality and treatment of drinking water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg (1998).
91. J. Hoigné, H. Bader, Characterization of water quality for ozonation processes. Part II. Lifetime of added Ozone, *Sci. Eng.*, 16, 121-134 (1994).
92. S.D.D. Yao, W.R. Haag, Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Wat. Res*, 25, 761-773 (1991).
93. U. Von Gunten, Ozonation of drinking water: part (II). Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*, 37, 1469-1487 (2003).
94. Joanna Podporska-Carroll, Eugen Panaitescu, Brid Quilty, Lili Wang, Latika Menon, Suresh C. Pillai, Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 70-75 (2015).
95. Zhen Li, Yimeng Huang, Lixia Yuan, Zhangxiang Hao, Yunhui Huang, Status and prospects in sulfur–carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium–sulfur batteries, *Carbon*, 92, 41-63 (2015).
96. Souhaila Trabelsi, thèse de doctorat, Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir", Université de Carthage (2012).
97. Samiha Hammami, thèse de doctorat, Université Paris-Est, Institut Francilien des Sciences Appliquées, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (2008).
98. E. Brillas, E. Mur, R. Saulea, L. Sanchez, J. Peral, X. Domenech, J. Casado, Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, *Appl. Catal. B: Environ.* 16, 31-42 (1998).
99. M.A. Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D, *J. Appl. Electrochem.* 30, 477- 478 (2000).
100. B. Boye, M.M. Dieng, E. Brillas, Degradation of herbicide 4-chloro-phenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods, *Environ. Sci. Technol.* 36, 3030-3035 (2002).

101. N. Bellakhal, M. Dachraoui, N. Oturan, M.A. Oturan, Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process, *J. Soc. Chim.Tun.* 8, 223-228 (2006).
102. T.Bejerano ; C.Forgacs and E.Gileadi, *J.Electroanal. Chem.* 27, 69 (1970).
103. J.H. White, M.P. Soriaga, and A.T.Hubbard, *J.Electroanal.Chem.* 177, 89 (1984).
104. Ch.Comninellis and E.Plattner. *Chimia* 42 Nr 7-8, 230 (1988).
105. Ch.Comninellis, 181St Meeting of Electrochem Soc., St. Louis (1992).
106. Ch.Comninellis et C.Pulgarin. *J.Appl.Electrochem* 21,703 (1991).
107. Ch. Comninellis et C.Pulgarin. *J.Appli. Electrochem* 23,108 (1993).
108. Raúl Berenguer Betrián, thèse de Doctorat, Nuevos Métodos Electroquímicos De Regeneración De Carbón Activado Y Tratamiento De Fenol En Aguas Residuales Industriales, Universidad de Alicante (2010).
- 109.A.R. Bowers , Toxicity Reduction in Industrial Effluents, chapter 11, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
110. M. Gatrell , M.D. Kirk. A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* 140 (6), 1534-1540 (1993).
111. Y.J. Feng, X.Y Li. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. *Water Res.* 37 (10), 2399-2407 (2003).
112. Ch. Comninellis, C. Pulgarin. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J.Appl. Electrochem.* 21, 703-708 (1991).
113. S. Stucki , R. Kotz , B. Carcer ,W. Suter . Electrochemical Wastewater Treatment Using High Overvoltage Anodes. 2. Anode Performance and Applications. *J. Appl. Electrochem.* 21, 99-104 (1991).
114. M. Ferreira, H. Varela, Torresi RM Tremiliosi G. Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. *Electrochim. Acta.* 52, 434-442 (2006).
- 115.M.S. Ureta-Zanartu, P. Bustos, M.C.Diez, M.L. Mora, C. Gutierrez , Electro-oxidation of chlorophenols at a gold electrode. *Electrochim. Acta.* 46, 2545-2551 (2001).
116. P.I. Iotov, S.V. Kalcheva. Mechanistic approach to the oxidation of phenol at a platinum/gold electrode in an acid medium. *J. Electroanal. Chem.* 442, 19-26 (1998).
117. R. Kötzt, S. Stucki, B.Carcer. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.* 21,14-20 (1991).
118. J. Iniesta, E. Exposito, J.Gonzalez-Garcia, V. Montiel, A. Aldaz Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater Containing Phenols. *J. Electrochem. Soc.* 149(5), D57-D62 (2002).

119. M. Gatrell, M. D. Kirk. A Study of Electrode Passivation during Aqueous Phenol Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 140 (4), 903-911 (1993).
120. R. Lapuente, F. Cases, P. Garcés, E. Morallón, J.L.Vázquez JL. A voltammetric and FTIRATR study of the electropolymerization of phenol on platinum electrodes in carbonate medium - Influence of sulfide. *J.Electroanal. Chem.* 451, 163-171 (1998).
121. G.Mengoli, M.M. Musiani, an Overview of Phenol Electropolymerization for Metal Protection. *Journal of the Electrochemical Society.* 134, C643-C652 (1987).
122. P. Cañizares, F. Martinez, M. Diaz, J. Garcia-Gomez, M.A Rodrigo, Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *J Electrochem Soc.* 149, D118-D124 (2002).
123. M. Gatrell, M.D. Kirk. The Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Carbon Electrode. *Canadian J.Chem. Eng.* 68, 997-1003 (1990).
124. B.K. Korbahti, B. Salih, A. Tanyolac. Electrochemical conversion of phenolic wastewater on carbon electrodes in the presence of NaCl. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 70-76 (2002).
125. A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. *Electrochimica. Acta.* 46, 389-394 (2000).
126. M.S. Ureta-Zanartu, P. Bustos, C. Berrios, M.C. Diez, M.L. Mora, C. Gutierrez. Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other polychlorinated phenols at a glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta.* 47, 2399-2406 (2002).
127. A.M. Polcaro , A.Vacca , S. Palmas ,M. Mascia . Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry.* 33, 885-892 (2003).
128. J. Iniesta, P.A.Michaud ,M. Panizza , G.Cerisola , A. Aldaz , Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta.* 46, 3573-3578 (2001).
129. L. Codognoto, Machado SAS, Avaca LA. Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes. *J.Appl..Electrochem.* 33, 951-957 (2003).
130. M.A. Rodrigo, P.A. Michaud,I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, Ch.Comninellis. Oxidation of 4-Chlorophenol at Boro-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment. *J. Electrochem. Soc.* 148(5), D60-D64. (2001).
131. S. Trasatti, G. Buzzanca. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid-state structure and electrochemical behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 29(2), A1-A5 (1971).

132. Hayfield PCS. Development of the Noble Metal/Oxide Coated Titanium Electrode. Part I: The beginning of the story. *Plat. Met. Rev.* 42(1), 27-33 (1998).
133. F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez. Evaluation of the electrocatalytic activity of antimony-doped tin dioxide anodes toward the oxidation of phenol in aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.* 152(10), B421-B427 (2005).
134. C. Millon, C. Malhaire, D. Barbier; *Sensors and Actuators A* 113, pp. 376-381 (2004).
135. S. L. Kirebaugh, K. F. Jensen, and M. A. Schamidt; *Journal of microelectromechanical systems*, Vol. 7, N°. pp. 128-135 (1998).
136. H.B. Beer. The Invention and Industrial Development of Metal Anodes *J. Electrochem. Soc.* 127(8), 303C-307C. (1980).
137. Hayfield PCS. Development of the Noble Metal/Oxide Coated Titanium Electrode. Part II: The move from platinum/iridium to ruthenium oxide electrocatalysts. *Plat. Met. Rev.* 42(2), 46-55 (1998).
138. Hayfield PCS. Development of the Noble Metal/Oxide Coated Titanium Electrode. Part III: Coated titanium anodes in widele ranging oxygen-evolving situations. *Plat. Met. Rev.* 42(3), 116-122. (1998).
139. V. De Nora, A. Nidola. Extended Abstracts, ECS Meeting, Los Angeles, The Electrochemical Society, Pennington, NJ; Abstract 270 (1970).
140. De Nora O. Anwendungmaßbeständiger aktivierter Titan-Anoden bei der Chloralkali-Elektrolyse. *Chem. Ing. Tech.* 42(4), 222-226. (1970).
141. A.T. Kuhn, *Industrial Electrochemical Processes*. Elsevier. New York (1971).
142. T.C. Jeffrey, P.A. Danna, H.S. Holden (Eds.), *Chlorine Bicentennial Symposium*, The Electrochemical Society. Princeton, New Jersey (1974).
143. K. Hass, P. Schmittinger. Developments in the electrolysis of alkali chloride solutions since 1970. *Electrochim. Acta* 21(12), 1115-1126 (1976).
144. H.B. Beer, *Brit. Patent* 1 (147), 442 (1965).
145. R. Kötz, S. Stucki. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media. *Electrochim. Acta* 31(10), 1311-1316. (1986).
146. C. Angelinetta, S. Trasatti, L.D. Atanasoska, R.T. Atanasoski. Surface properties of RuO₂ + IrO₂ mixed oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 214, 535-546 (1986).
147. C. Angelinetta, M. Falciola, S. Trasatti. Heterogenous acid-base equilibria and reaction order of oxygen evolution on oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 205, 347-353 (1986).

148. G. Lodi, A. De Battisti, G. Bordin, C. De Asmundis, A. Benedetti. Microstructure and electrical properties of IrO_2 prepared by thermal decomposition of $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Role played by the conditions of thermal treatment. *J Electroanal. Chem.* 277, 139-150 (1990).
149. G.P. Verseci, J. Rolewicz, Ch. Comninellis, J. Hinden. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal. *Thermochim. Acta.* 176, 31-47 (1991).
150. C.P. De Pauli, S. Trasatti. Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts *J Electroanal. Chem.* 396, 161-168 (1995).
151. M.L. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington, F.C. Walsh. The electrochemistry of l-cystine and l-cysteine part 2: Electrosynthesis of l-cysteine at solid electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 375(1-2), 17-27 (1994).
152. T.R. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington, F.C. Walsh. Evaluation of a reactor model and cathode materials for batch electrolysis of L-cystinehydrochlorid. *J. Electroanal. Chem.* 462(1), 97-110 (1999).
153. Ch. Comninellis. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta.* 39(11/12), 1857- 1862 (1994).
154. Ch. Comninellis, A. De Battisti. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J. Chim. Phys.* 93, 673-679 (1996).
155. Li XY, Cui YH, Feng YJ, Xie ZM, Gu JD. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research.* 39(10), 1972-1981 (2005).
156. Ch. Comninellis, C. Pulgarin. Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using SnO_2 Anodes. *J. Appl. Electrochem.* 23, 108-112 (1993).
157. J.D. Rodgers, W. Jedral, N.I. Bunce. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1453-1457 (1999).
158. S. Trasatti, G. Lodi. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A.* S. Trasatti. (Ed.), Elsevier, Amsterdam. (1980).
159. M. Ito, Y. Murakami, H. Kaji, K. Yohikozawa, Y. Takasu. Surface Characterization of $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ Coated Titanium Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 143(1), 32-36 (1996).
160. L. Nanni, S. Polizzi, A. Benedetti, A. De Battisti. Morphology, Microstructure and Electrocatalytic Properties of $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* 146, 220-225 (1999).
161. Ch. Comninellis, G.P. Verseci. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of a coating. *J. Appl. Electrochem.* 21, 335-345 (1991).

162. X. Chen, G. Chen. Stable $\text{Ti/RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ electrodes for O_2 evolution. *Electrochim. Acta* 50,4155–4159 (2005).
163. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, A. De Battisti. Service life of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ anodes *J. Appl. Electrochem.* 27,970-974 (1997).
164. X. Chen, G. Chen, P.L. Yue. Stable $\text{Ti/IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ Anode for O_2 Evolution with Low Ir Content. *J. Phys. Chem. B* 105, 4623-4628 (2001).
165. V.M. Jovanovic, A. Dekanski, P. Despotov, B.Z. Nikolic, R.T. Atanasoki. The roles of the ruthenium concentration profile, the stabilizing component and the substrate on the stability of oxide coatings. *J Electroanal. Chem.* 339 (1-2), 147-165 (1992).
166. J. Kristóf, S. Daolio, A. De Battisti, C. Piccirillo, J. Mihaly, E. Horvath, *Langmuir* 15, 1498-1502 (1999).
167. J. Feng, D.C. Johnson. Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions. *J.Electrochem. Soc.* 137, 507–510 (1990).
168. C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324-1340 (2006).
169. P. Rasiyah, A.C.C. Tseung. The Role of the Lower Metal Oxide/Higher Metal Oxide Couple in Oxygen Evolution Reactions. *J. Electrochem. Soc.* 131, 803-808 (1984).
170. C. Bock, B. Mc Dougall. The influence of metal oxide properties on the oxidation of Organics. *J. Electroanal. Chem.* 491, 48-54 (2000).
171. A. Aramata, I. Toyoshima, M. Enyo. Study of methanol electrooxidation on Rh---Sn oxide, Pt---Sn oxide, and Ir---Sn oxide in comparison with that on the Pt metals *Electrochim. Acta* 37(8), 1317-1320 (1992).
172. J.W. Kim, S.M. Park. Electrochemical oxidation of ethanol at thermally prepared RuO_2 -modified electrodes in alkaline media. *J.Electrochem. Soc.* 146, 1075-1080 (1999).
173. Zanta CLPS, de Andrade AR, J.F.C. Boodts. Electrochemical behaviour of olefins: oxidation at ruthenium–titanium dioxide and iridium–titanium dioxide coated electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 30(4), 467- 474 (2000).
174. V.S. DeSucre, A.P. Watkinson. Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment. *Can. J Chem. Eng.* 59, 52-59 (1981).
175. D.W. Kirk, H. Sharifian, F.R. Foulkes. Anodic oxidation of aniline for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 15(2),285-292 (1985).
176. F. Bonfatti, S. Ferro, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti. Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. I. Role of the Electrode Material. *J.Electrochem. Soc.* 146, 2175-2179 (1999).

177. M. Panizza, C. Bocca, G. Cerisola. Electrochemical treatment of wastewater containing poliaromatic organic pollutants. *Water Res.* 34, 2601-2605 (2000).
178. A. Savall. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. *Chimia* 49, 23-27 (1995).
179. T.P. Chow, M. Ghezzi, B.J. Baliga. Antimony-Doped Tin Oxide Films Deposited by the Oxidation of Tetramethyltin and Trimethylantimony. *J. Electrochem. Soc.* 129. 1040-1045 (1982).
180. B. Grzeta, E. Tkalec, C. Goebbert, M. Takeda, M. Takahashi, N. Nomura, M. Jaksic. Structural studies of nanocrystalline SnO₂ doped with antimony: XRD and Mössbauer spectroscopy. *J Phys. Chem. Solids* 63(5), 765-772 (2002).
181. C. Terrier, J.P. Chatelon, R. Berjoan, J.A. Roger. Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique. *Thin Solid Films* 263, 37-41 (1995).
182. J. Watson, K. Ihokura, G.S.V. Coles. The tin dioxide gas sensor. *Meas. Sci. Technol.* 4, 711-719 (1993).
183. A. Licciulli, S. Mazzarelli, P. De G. Siciliano, L. Vasanelli, R. Rella. Os and Pd Modified Tin Oxide Films for Sensors by the Sol Gel Process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 21(3), 195-201 (2001).
184. M. Collison, E.T. Bowden. Chronoabsorptometric determination of adsorption isotherms for cytochrome c on tin oxide electrodes. *Langmuir* 8(10), 2552-2559 (1992).
185. L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, Roumyantseva M. Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy *J. Solid state Chem.* 135(1), 78-85 (1998).
186. S. Shanti, C. Subramanian, P. Ramasamy. Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films. *J. Cryst. Growth* 197(4), 858-864 (1999).
187. M. Fantini, I. Torriani. The compositional and structural properties of sprayed SnO₂:F thin films. *Thin Solid Films* 138(2), 255-265 (1986).
188. H. Kim, H.A. Laitinen. Photoeffects at Polycrystalline Tin Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 122, 53-58 (1975).
189. A. Smith, J.M. Laurent, D.S. Smith, J.P. Bonnel, R. Rodriguez-Clemente. Relation between solution chemistry and morphology of SnO₂-based thin films deposited by a pyrosol process. *Thin Solid Films* 266, 20-30 (1995).
190. T. Nütz, M. Haase. Wet-Chemical Synthesis of Doped Nanoparticles: Optical Properties of Oxygen-Deficient and Antimony-Doped Colloidal SnO₂. *J. Phys. Chem. B* 104, 8430-8437 (2000).

191. D.R. Schryer, B.T. Upchurch, B.D. Sidney. A proposed mechanism for Pt/SnO_x-catalyzed CO oxidation. *J. Catal.* 130(1), 314-317 (1991).
192. S.D. Gardner, G.B. Hoflund, B.T. Upchurch, D.R. Schryer, E.J. Kielin, J. Schryer. Comparison of the performance characteristics of Pt/SnO_x and Au/MnO_x catalysts for low temperature CO oxidation. *J. Catal.* 129(1), 114-120 (1991).
193. F. Berger, E. Beche, R. Berjoan, D. Klein, A. Chambaudet. An XPS and FTIR study of SO₂ adsorption on SnO₂ surfaces. *App. Surf. Sci.* 93(1), 9-16 (1996).
194. J.E. Drawdy, G.B. Hoflund, M.R. Davidson, B.T. Upchurch, D.R. Schryer. Characterization study of polycrystalline tin oxide surfaces before and after reduction in CO. *Surf. Interf. Anal.* 19(1-12), 559-564 (1992).
195. J. Santos-Peña, T. Brousse, L. Sánchez, J. Morales, D.M. Schleich. Antimony doping effect on the electrochemical behavior of SnO₂ thin film electrodes. *J. Power Sources* 97-98, 232-234 (2001).
196. N.L. Wu, J.Y. Hwang, P.Y. Liu, C.Y. Han, S.L. Kuo, K.H. Liao, M.H. Lee, S.Y. Wang. Synthesis and Characterization of Sb-Doped SnO₂ Xerogel Electrochemical Capacitor. *J. Electrochem. Soc.* 148(6), A550-A553 (2001).
197. Y. Idota, M. Mishima, Y. Miyaki, T. Kubota, T. Miyasaka. (FujiPhoto Film Co., Ltd., Japan). *Eur. Pat. Appl.* 48 pp (1995).
198. A.I. Onuchukwu, S. Trasatti. Effect of substitution of SnO₂ for TiO₂ on the surface and electrocatalytic properties of RuO₂+TiO₂ electrodes. *J. App. Electrochem.* 21 (10), 858-862 (1991).
199. K.W. Kim, E.H. Lee, J.S. Kim, K.H. Shin, K.H. Kim. Study on the electro-activity and nonstoichiometry of a Ru-based mixed oxide electrode. *Electrochim. Acta* 46(6), 915-921 (2001).
200. Y. Murakami, H. Ohkawauchi, M. Ito, K. Yahikozawa, Y. Takasu. Preparations of ultrafine IrO₂-SnO₂ binary oxide particles by a sol-gel process. *Electrochim. Acta* 39(17), 2551-2554 (1994).
201. Y.E. Roginskaya, O.V. Morozova. The role of hydrated oxides in formation and structure of DSA-type oxide electrocatalysts. *Electrochim. Acta* 40(7), 817-822 (1995).
202. B. Correa-Lozano, C. Comninellis, A. De Battisti. Physicochemical Properties of SnO₂-Sb₂O₅ Films Prepared by the Spray Pyrolysis Technique. *J. Electrochem. Soc.* 143(1), 203-209 (1996).

203. B. Correa-Lozano, C. Comninellis, A. De Battisti. Electrochemical properties of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ electrodes prepared by the spray pyrolysis technique *J. Appl. Electrochem.* 26, 683-688 (1996).
204. L. Lipp, D. Pletcher. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. *Electrochim. Acta.* 42(7), 1091-1099 (1997).
205. F. Beck. Wear mechanisms of anodes. *Electrochim. Acta* 34(6), 811-822. (1989).
206. G.N. Martelli, R. Ornelas, G. Fata. Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities. *Electrochim. Acta* 39 (11-12), 1551-1558 (1994).
207. Montilla Francisco Jimenez, Thèse de Doctorat, Fabricacion y caracterisation de nuevos materiales electroquímicos para la transformación-eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa, Université d'Alicante (2003).
208. R. Berenguer, A. La Rosa-Toro, C. Quijada, E. Morallón. Origin of the Deactivation of Spinel $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ti}$ Anodes Prepared by Thermal Decomposition. *J. Phys. Chem. C* 112, 16945–16952 (2008).

CHAPITRE II

LE CRESOL

II. INTRODUCTION :

Divers polluants organiques sont particulièrement impliqués dans les pollutions aquatiques, qu'ils proviennent de l'industrie (production d'énergie, industries chimiques, etc.), des activités de service (transports, traitement des déchets, etc.) ou de l'agriculture (pesticides, produits phytosanitaires, médicaments et antibiotiques, etc.) [1].

II.1. Définitions et origines :

Les crésols, présents dans les goudrons d'houille ou dans le pétrole, sont des alcools aromatiques considérés comme un des dérivés hydroxylés de toluène ou un des dérivés méthyles de phénol [2]. Ce dernier, est en lui-même, un des dérivés du benzène qui possèdent un groupement hydroxyle (-OH) lié à un atome de carbone du cycle benzénique.

Le crésol, de formule C_7H_8O , est aussi appelé crésylol ou hydroxytoluène ou même méthylphénol. Selon la position du groupement méthyle par rapport au radical hydroxyle sur le cycle benzène (en position ortho, méta et para), On peut distinguer trois isomères des crésols (*Figure 1*). [3]

Les trois isomères ont tous une odeur désagréable, mais ils sont moins toxiques que le phénol ordinaire [4] et la mixture des crésols extraits des goudrons d'houille est appelée aussi : acide crésylique. [2]

Les crésols, des éléments constitutants du bois et d'autres matériaux biogènes, sont présent dans l'atmosphère par la combustion des véhicules automobiles et par les chauffages domestiques (abrasion de l'asphalte, émanations de plastiques, parfums, dégraissage des métaux, etc.). [5]

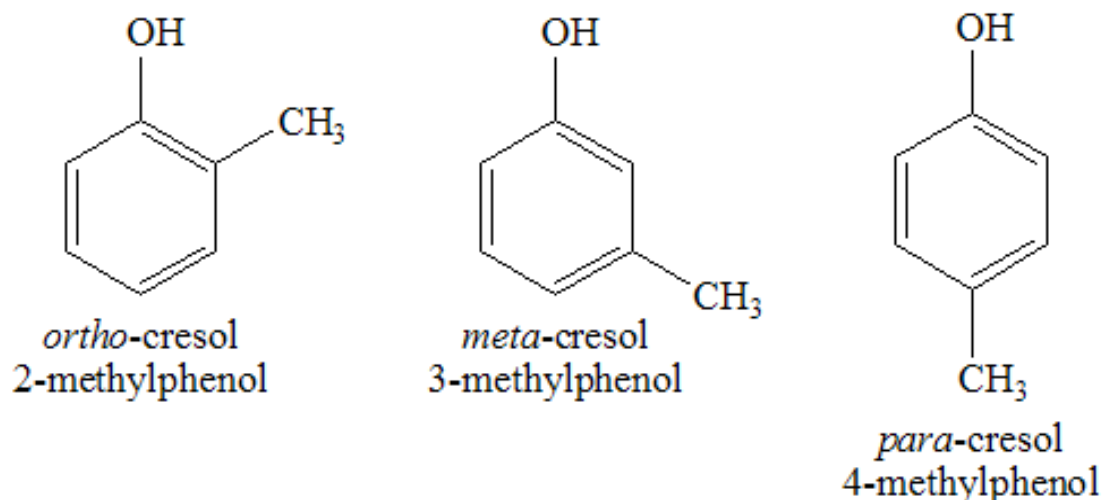


Figure 1 : o-crésol, m-crésol, p-crésol

II.2. Propriétés physiques :

Le "crésol brut" contient de grandes quantités d'isomère méta et para [2,5-6]. L'o-crésol et le p-crésol sont commercialisés sous forme de cristaux tandis que le m-crésol avec le mélange isomérique sont des liquides incolores qui brunissent à l'air.

L'acuité ou le seuil olfactif limite des crésols, connue pour leur odeur particulière, est inférieur à 0.001ppm. [3]

Les crésols, solubles dans l'eau et dans les alcalis dilués, sont miscibles à l'éthanol, l'acétone, l'oxyde de di-éthyle et beaucoup d'autres solvants organiques.

II.3. Propriétés chimiques :

Sous l'action de l'air et/ou de la lumière, les crésols s'oxydent facilement. Ils peuvent réagir aussi avec des oxydants puissants.

Une émission de vapeurs toxiques et inflammables est un résultat de sa décomposition à des températures élevées.

Etant donné que le crésol est un des dérivés du phénol, leurs réactivités chimiques sont très semblables : de nombreuses réactions de condensation sont notamment possibles avec des acides, des aldéhydes, des cétones, etc. [3]

Les crésols, largement utilisés pour la fabrication de résines phénoliques, attaquent le cuivre et ses alliages et de nombreuses peintures. [5, 7-10]

L'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur le m-crésol donne un explosif qui est le trinitro-m-crésol. [5]

Les principales caractéristiques physiques et chimiques des crésols sont regroupées dans le tableau 1. [8-9, 11-12]

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques des crésols [3,13]

Propriétés physiques	Crésol (tous isomères)	o-Crésol	m-Crésol	p-Crésol
Couleur/ aspect	Liquide incolore jaunâtre, jaune brunâtre ou rosâtre	Composé cristallin incolore ; cristaux, liquide blancs	Liquide incolore ou jaunâtre	Cristaux ou prismes incolores ; cristaux blancs ; masse cristalline
Masse molaire	108,14	108,14	108,14	108,14
Point de fusion	11-35	30,9°C	11,5°C	34,8°C
Point d'ébullition (à la pression atmosphérique)	191-201	191°C	202,7°C	201,8°C
pKa à 25°C	---	10,2	10,01	10,17
Densité du solide D ₂₀ ⁴ (Kg/L)	---	1,047	---	1,034
Densité du liquide D ₂₀ ⁴ (Kg/L)	1,030-1,045	1,0273	1,034	1,0178
Densité de vapeur (air =1)	3,72	3,72	3,72	3,72
Tension de vapeur à 25°C	14-32Pa	33,3 Pa	20 Pa	14,7 Pa
Tension de vapeur à 60°C	--	473 Pa	236 Pa	226 Pa
Point d'éclair (coupelle fermée)	81-86 °C	81°C	86°C	86°C
Limite inférieure d'explosivité en Volume% dans l'air	1,1-1,4	1,35 à 149°C	1,1 à 150°C	1,1 à 150°C
Température d'auto inflammation	558-599	599°C	599°C	599°C
Solubilité dans l'eau à 25°C	2-2,5%	2,5%	2,2%	1,9%

II.4. Utilisations :

La production mondiale totale de crésols reste indéterminée mais pour les Etats-Unis d'Amérique, on indiquait en 1990 une production annuelle totale de 38300 tonnes [5].

Les crésols, extraits de goudrons d'houille ou du pétrole, sont utilisés comme agents de préservation de bois. Aussi, ils sont utilisés pour la modification des résines phénoliques avec le formaldéhyde. Cette mixture est utilisée aussi dans le traitement des fibres. [14-16]

Aussi, les crésols sont utilisés pour la fabrication d'explosifs, dans l'industrie pétrolière, en photographie, dans les peintures et leurs nettoyeurs pour pinceaux et brosses. Dans la fabrication de parfums, dans l'agroalimentaire et dans les désinfectants ménagers. [17]

L'*o*-crésol, utilisé dans le tannage et le traitement des fibres, est un intermédiaire chimique dans la fabrication de produits pharmaceutiques, de parfums, de désodorisants, de teintures et colorants, de dégraissage des métaux, de pesticides, de résines et d'antioxydants. [3]

Le *m*-crésol est utilisé pour le dessuintage des textiles, dans la production des herbicides et des insecticides et dans la fabrication des explosifs. Des désinfectants et des agents de préservation sont fabriqués à base du mélange de *m*-crésol et du *p*-crésol. [3]

Quant à ce dernier, il intervient dans la synthèse des antioxydants : 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol, il sert pour la flottation des minerais, pour la fabrication d'arômes et de parfums synthétiques. En plus, le *p*-crésol sert de solvant pour vernis de fils métalliques et aussi pour le nettoyage des métaux. [3-13]

II.5. Comportement dans l'environnement :

II.5.1. Milieu aquatique :

Une accumulation des crésols sur les sédiments est possible, vu l'effet adsorbants des minéraux argileux. Sinon le crésol se dissolvent lentement dans l'eau et s'accumule au fond. Des mélanges caustiques toxiques, sur les milieux aquatiques se forment même avec des concentrations très diluées de crésol. [13]

II.5.2. Atmosphère :

Les crésols ne pouvant pas migrer vers les couches supérieures de l'atmosphère à cause des mélanges explosifs qu'ils forment dans l'air et à cause de leur pression atmosphérique des crésols qui varie entre 0,13 à 0,31 mmHg. [3]

Ces mélanges, plus lourds que l'air, sont éliminés par précipitation ou par attaque photochimique. Cette pollution à une influence aussi sur les eaux souterraines d'à proximité. [13]

II.5.3. Sol :

Les crésols ont une grande mobilité dans le sol mais cela reste conditionné avec le type de ce dernier, des minéraux argileux qu'il contient, de son pH, de sa capacité d'échange de cation. [3, 17]

Des petites quantités de crésols peuvent être adsorbées puis dégradées par les plantes.

II.6. Sources d'exposition :

Vu ses diverses utilisations, le crésol peut se trouver donc dans l'air, dans l'eau et dans la nourriture de l'être humain. L'environnement le plus contaminé est celui des habitants qui réside au tour des industries qui synthétisent le crésol ou qu'ils l'utilisent dans ses fabrications. Le crésol se trouve aussi dans les rejets industriels. Certains aliments sont contaminés facilement par le crésol tel que les tomates, les produits laitiers (beurres et fromages), café, vin, thé... [3]

Les maisons bâtis en bois ou utilisatrices de charbon peuvent émettre des crésols à travers les cheminées. [3, 18]

II.7. Toxicité :

Le crésol est un poison toxique et une intoxication crésolique se manifeste par inhalation, ingestion ou par projection du crésol sur la peau. Ce contact provoque de sérieux problèmes chez l'être humain, Cette action peut être locale ou générale sur toutes les cellules de la peau et des muqueuses

Par inhalation, les vapeurs de crésol passent facilement dans la circulation pulmonaire causant des nausées ou mêmes des vomissements, une hypotension et même des douleurs abdominales.

Selon la concentration du crésol et le temps d'exposition, il peut être corrosif et même l'exposition à petite quantité de crésol peut provoquer le vertige, la perte de conscience ou une conjonctivite sur l'œil. [13, 19-21].

Notant aussi que les crésols synthétiques sont plus toxiques que ceux existant à l'état naturel.

Les personnes en contact avec le crésol doivent porter des vêtements protecteurs, de gants en caoutchouc et une bonne aération du milieu est nécessaire.

Une élimination des déchets de crésol s'impose avec précaution pour éviter toutes pollutions de l'environnement.

II.8. Règlementation environnementale :

En Algérie, comme dans tout pays, l'épuration et les opérations de traitement des eaux usées destinées à l'irrigation, sont régis par une réglementation stricte, entre autres, (les arrêtés interministériels du 23 chaabane1432 correspondant au 25 juillet 2011 et celui du 8 safar 1433 correspondant au 2 janvier 2012, le décret exécutif du 17 jourmada ethania 1430 correspondant au 11 juin 2009), qui stipule le contrôle rigoureux en amont et en aval (échantillonnage, analyses, mention des valeurs maximales spécifique pour chaque substance, types de cultures autorisées pour ce type d'irrigation et délai d'attente) des eaux usées du pompage, le traitement à l'utilisation par les agriculteurs et ce conformément aux normes internationales; pour unique résultat escompté, résolution des contraintes en matière d'approvisionnement hydrique en agriculture, en préservant la santé publique.

Il n'existe pas de concentration limite pour le crésol dans les lois nationales, seule celle du phénol y est mentionnée.

En se basant sur les valeurs limites de phénols citées dans ces réglementations, la concentration maximale admissible de crésol dans les eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation est de 0.002 mg/l.

En outre, la concentration limite de ce dernier doit être inférieure ou égale à 1 mg/l dans les eaux usées dans les stations d'épuration.

II. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. www.ecosociosystemes.fr/pollution_diffuse_sols.htm
2. Encyclopaedia information about Cresol, The Columbia Electronic Encyclopaedia, 6th edition (2003).
3. A. Daffri, Mémoire de Magister, Biodégradation des crésols par le microbiote des eaux usées de la ville de Constantine, Université Mentouri de Constantine (2008).
4. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cr%C3%A9sol>
5. Hayat Herbache, mémoire de master, Etude de la capacité d'adsorption du polluant organique : ortho-crésol par un matériau argileux : influence du milieu acide, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès (2013).
6. SIDS Initial Assessment Report (SIAR), m-cresol and p-cresol. SIAM 16, 27-30 (2003).
7. Microsoft Corporation. Encyclopédie Microsoft Encarta, Redmond, USA (2007).
8. G. Weiss, Hazardous chemicals data book, 2th edition. Park Ridge, Noyes Data Corp: 310 (1986).
9. Encyclopaedia of occupational health and safety, 3rd edition, vol.1. Genève, BIT : 569 (1983).
10. Asma Maghni, mémoire de master, Etude de la capacité d'adsorption du polluant organique : ortho-crésol par un matériau argileux : influence du milieu basique, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès (2013).
11. R. Kuhn and K. Birett, Merkbatter gefehrliche Arbeitsstoffe, Lech, Verlag Moderne Industrie, Blatt Nr K 20 (1981).
12. Microsoft Corporation, Encyclopédie Microsoft Encarta, Redmond, USA (2007).
13. Encyclopédie de sécurité et de santé de travail, volume 4 (3e édition) (2000).
14. H. Fiege and A.G. Bayer. Cresols and xylenols. In: Gerharte Wed. Ullman's encyclopaedia of industrial chemistry, 5th edition. New York, VCH Publishers, vol. 8A, 25-59 (1987).
15. N.I. Sax and R.J. Lewis, Hawley's condensed chemical dictionary, 11th edition. New York, Van Nostrand Reinhold Co: 320-321 (1987).
16. M. Windholz and S. Budavini and R.F. Blumetti and E.S. Otterbein, The Merck index: an encyclopaedia of chemicals, drugs, and biologicals, 10th edition. Rahway, New Jersey, Merck and Co., Inc (1983).
17. L. William, M.D. Roper, Toxicological profile for cresols, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service (1992).

18. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for toxic substances and disease registry (2006).
19. NIOSH, Criteria for a recommends standard, Occupational exposure to cresol. Cincinnati, DHEW: 117 (1978).
20. G.D. Clayton, F.E. Clayton, Patty's industrial hygiene and toxicology, 3rd edition, vol. IIA. New York, John Wiley and sons: 2597-2601 (1981).
21. M. Sittig, Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens, 2th edition, Park

CHAPITRE III

LES METHODES D'ANALYSE

III. INTRODUCTION :

Les électrodes utilisées doivent être caractérisées pour confirmer leurs compositions et leurs comportements avant et après l'oxydation et/ou la polymérisation des composés organiques.

Cette section présente les différentes techniques non électrochimiques employées dans la caractérisation physico-chimique des électrodes, pour obtenir des informations sur la nature de l'échantillon (la morphologie, la composition, la structure cristalline, etc.). Ainsi que les techniques utilisées au cours de l'électro-adsorption de l'o-crésol sur ces électrodes.

Les techniques expérimentales utilisées sont les suivantes : microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX), microscopie électronique à transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'ultraviolet (UV-Vis) et l'infrarouge (FTIR).

III.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

III.1.1. Généralités :

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique qui permet de visualiser la morphologie des échantillons solides par imagerie en haute résolution de la surface étudiée en utilisant le principe des interactions électrons-matière. En mettant en valeur que la surface des solides est fortement reliée à leurs propriétés.

La MEB consiste en un faisceau d'électron balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface et d'avoir une résolution de quelques milliers de Å, selon la nature de l'échantillon [1-4].

La MEB a une large utilisation dans diverses filières scientifiques : chimie, science des matériaux, géologie, biologie et même physique.

III.1.2. Principe :

La technique utilise une source d'émission d'électrons, généralement de tungstène ou de lanthane et un faisceau d'électrons accélérés entre 5 et 30 keV.

Elle se base sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. L'analyse de ces particules par différents détecteurs permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Dès que la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'électrons, plusieurs types de signaux sont produits à ce niveau (Figure 1). Les électrons produits peuvent être rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les électrons transmis, la cathode luminescence et les rayons X.

La différence entre ces types d'électrons est reliée à leurs énergies. Les électrons émis présentant un intérêt pour la MEB sont les électrons secondaires. Ces derniers sont produits en même temps que les électrons rétrodiffusés. Ces derniers représentent le double des électrons secondaires.

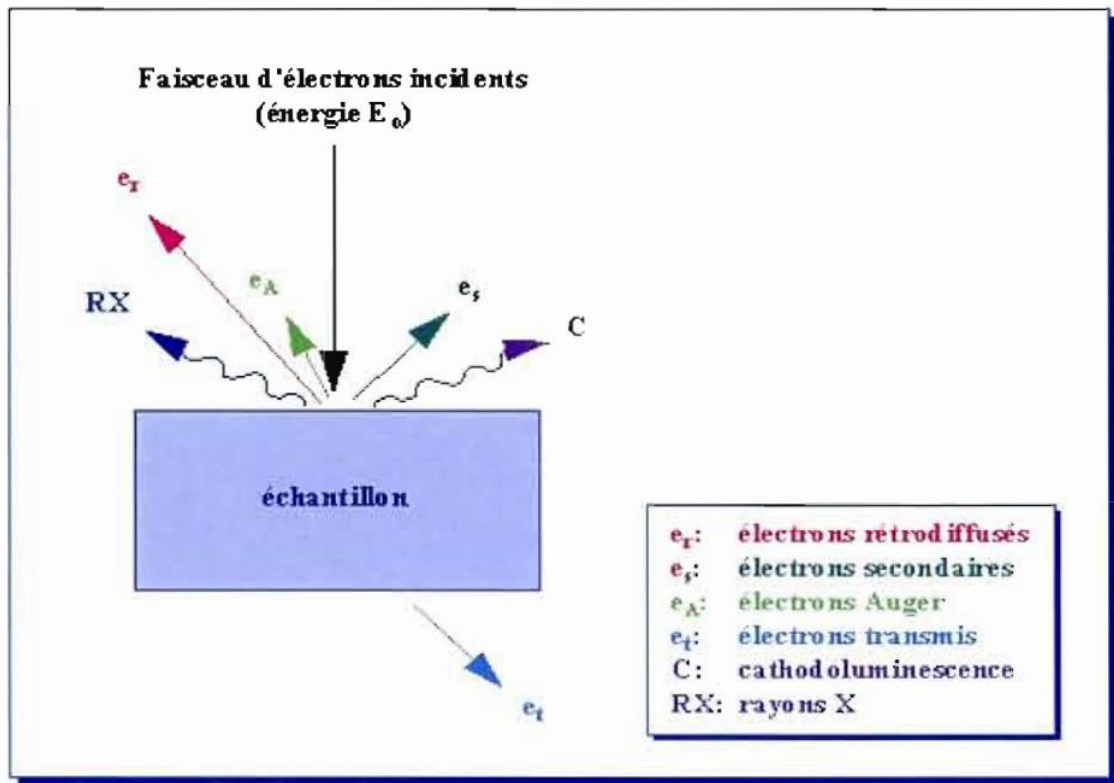


Figure 1 : Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électron sur la surface d'un échantillon solide. [5].

Ces électrons secondaires, produits dans une épaisseur de l'échantillon variant de 50 à 500 Å, sont issus des interactions entre le faisceau incident et les électrons faiblement liés de la bande de conduction du matériau et leur faisceau est plus large en diamètre que le faisceau incident. En outre, cet effet conduit à l'éjection de ces derniers électrons dont l'énergie est de quelques eV.

III.2. MICROANALYSE X A DISPERSION D'ENERGIE (EDX) :

III.2.1. Généralités :

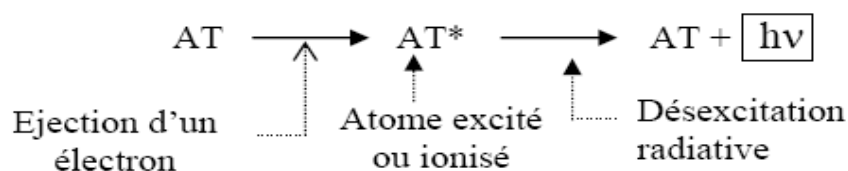
Cette technique permet de déterminer la composition chimique et la structure cristallographique des matériaux à l'échelle nanométrique.

Par couplage avec la microscopie électronique à balayage, elle permet d'accéder aux informations qui semblaient inaccessibles aux rayons X du fait de la petite taille des objets explorés.

Le couplage permet donc, de réaliser une analyse chimique sur un échantillon. Si on ajoute les informations obtenues simultanément par diffraction, on a alors accès à toutes les informations caractérisant le matériau : sa formule chimique ainsi que sa structure cristallographique [6].

III.2.2. Principe :

Sous l'impact du faisceau électronique généré par le microscope une partie des atomes de la cible sont ionisés. En retournant à leur état fondamental, ceux-ci émettent un rayonnement X dont l'énergie et l'intensité dépendra de sa composition.



Les niveaux d'énergie dans les atomes sont quantifiés, si bien que chaque type d'atome possède une signature énergétique qui lui est propre.

Les rayons X (figure 1) générés dans un échantillon sont soumis au bombardement électronique afin d'identifier les éléments présents et d'établir leur concentration. Quand un faisceau électronique accéléré suffisamment, il frappe une surface solide, produisant l'ionisation des atomes présents. Dans cet état (ions dans un état excité), un électron d'une

couche externe saute immédiatement à la couche déficiente et remplit le vide produit (processus de relaxation ou de désexcitation). Ceci provoque une perte d'énergie qui est égale à la différence entre les énergies qui avaient chaque électron dans son orbitale en conséquence. Cette énergie se manifeste de deux manières : les électrons Auger ou des rayons X et qui sont unique pour chaque élément.

Ce phénomène est utilisé pour analyser le contenu élémentaire de certains micro volumes de matériau solide (dans une fourchette qui varie généralement de un à plusieurs centaines de microns cubes).

Le spectre EDX présente des pics pour chaque espèce atomique qui constitue le matériau analysé et l'intégration du pic donne le pourcentage atomique.

III.2.3. Méthode (MEB couplée à l'EDX) :

Les deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisées dans ce travail sont de types JEOL JSM-840 (figure 2.a.) et Hitachi S-3000N (Figure 2.b.). Les deux appareils se composent d'un détecteur d'électrons secondaires de type scintillateur-photomultiplicateur avec une résolution de 3,5 nm ou 4, respectivement.

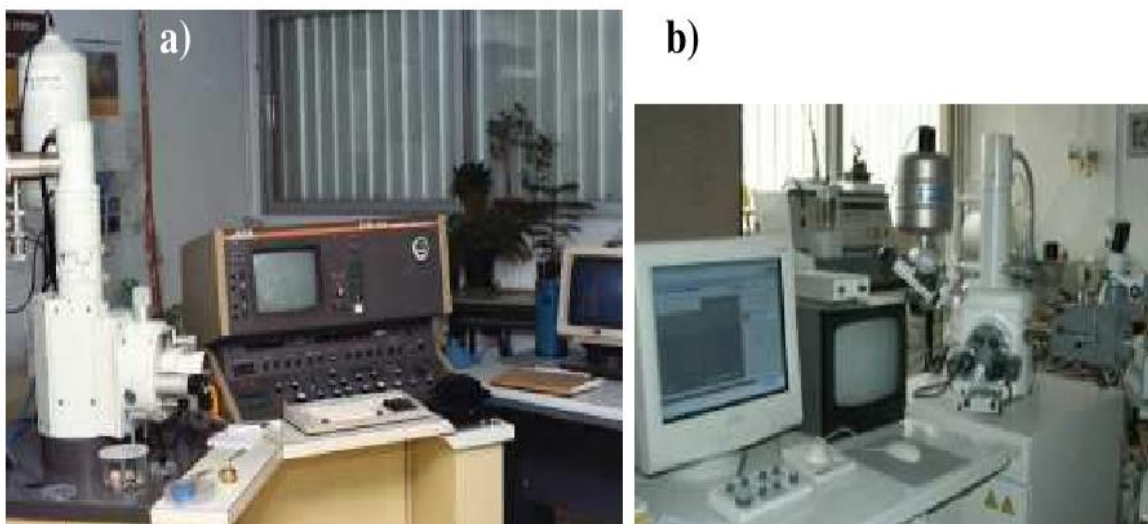


Figure 2 : Montage d'appareil MEB-EDX utilisé pour la caractérisation des électrodes

Un détecteur d'électrons rétrodiffusé de type Si P-N est installé avec une résolution de 10 à 5 nm. Ainsi qu'un détecteur de rayon X pour une microanalyse EDX de type UHV Dewar type Si (Li) de Bruker, capable de détecter les éléments de numéro atomique entre le C et U. Ainsi qu'un autre de type XFLASH 3001 de Hitachi qui permet de réaliser une analyse des éléments.

Contrairement à l'analyse EDX classique, dans laquelle on ne peut analyser qu'un seul point de l'image (quel que soit son grossissement). La cartographie (le mapping) consiste à recueillir une collection de spectres (de composition atomique) des différents points qui composent une zone de l'image et représente, avec différentes intensités de couleurs, la répartition d'un ou plusieurs éléments le long de l'image.

L'aspect semi-quantitatif de cette analyse présente des inconvénients : elle donne seulement un pourcentage atomique des éléments constitutifs sans offrir d'informations sur l'état d'oxydation des éléments ou sur les liaisons chimiques existantes. D'où l'utilité de la spectroscopie du photoélectron X (XPS), une technique d'analyse qualitative et quantitative, pour mieux comprendre la composition de surface des électrodes préparés.

III.3. SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONS X (XPS) :

III.3.1. Généralités :

La spectroscopie du photoélectron X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) est une technique largement utilisée dans la caractérisation de la surface d'un solide, variant du μm^2 au mm^2 , dont la profondeur d'analyse est comprise entre 1 et 10 nm.

Sur la base de l'effet photoélectrique, la technique consiste à déterminer l'énergie cinétique des électrons qui sont photo émis du même matériau lorsqu'il est irradié avec un faisceau ionisants de rayons X.

L'énergie cinétique des électrons est caractéristique de l'énergie de chaque niveau électronique et donc de la nature de l'atome d'émission [1,2,4,7].

III.3.2. Principe :

La méthode se base sur le bombardement sous vide avec des rayons X monochromatiques mous (1.5 kV). En utilisant différentes sources de rayon X telles que l'aluminium et le magnésium, le résultat de cette irradiation est l'éjection d'électrons provenant des couches moins énergétiques des atomes constitutants (situés dans les couches internes K, L, M, N).

L'énergie de liaison (E_L) de ces électrons éjectés [5] représente la différence entre l'énergie totale de l'atome à son état final (E_F) et de l'ion à son état initial (E_I), égale à la différence entre l'énergie de la source des rayons X ($h\nu$) et l'énergie cinétique (E_C) des électrons éjectés à laquelle on doit soustraire la fonction de travail du spectromètre (E_w ou ϕ_{spectro}). Ce dernier corrige pour l'environnement électrostatique dans lequel les électrons sont formés et mesurés. L'énergie de liaison s'écrit donc, selon la formule :

$$E_L = E_F - E_I = h\nu - E_C - E_w$$

Cette énergie E_L est le paramètre qui est utilisé pour la construction des spectres XPS. La position des pics permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon puisque chaque espèce atomique a une structure électronique qui lui est propre.

Un atome peut présenter plusieurs pics (niveaux d'énergie correspondant à différentes orbitales : s, p, d, f). La position de ces pics permet aussi d'étudier la nature des liaisons chimiques entre les éléments, en fonction de leurs déplacements [5].

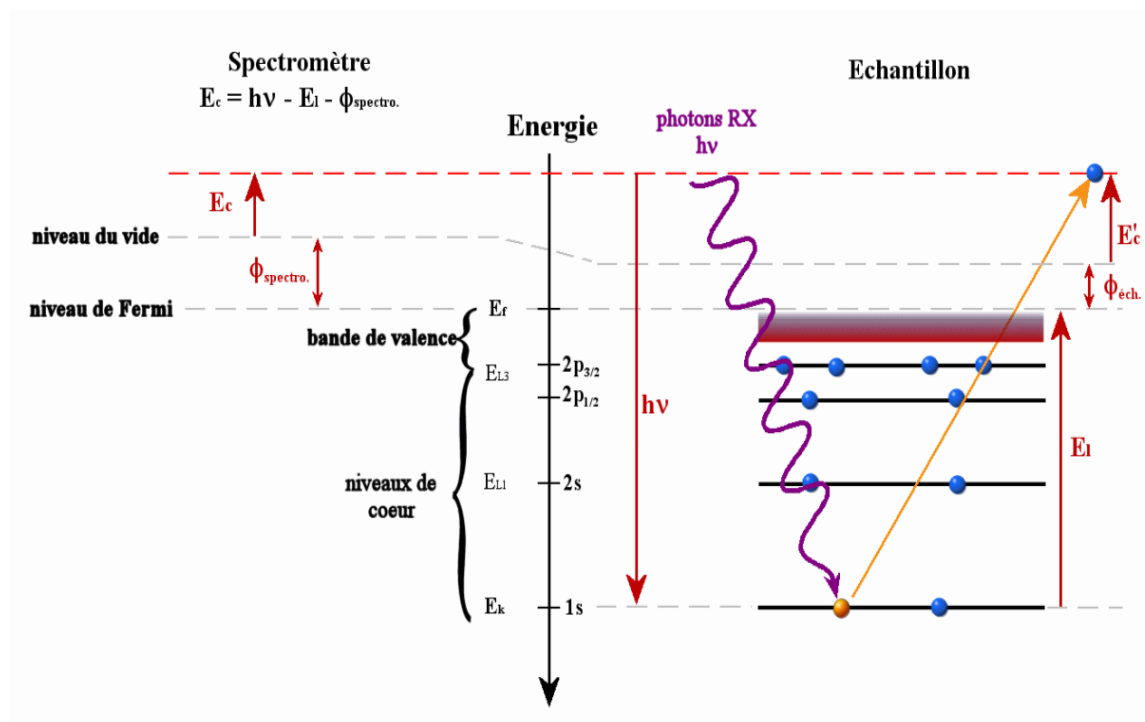


Figure 3 : Principe de photoémission à l'origine de XPS [8].

La mesure des aires relatives des pics XPS présents et de les diviser par le facteur de sensibilité des éléments correspondants (composition atomique en surface), représente l'évaluation quantitative de cette technique. Mais puisque l'analyse ne se fait que sur la surface de l'échantillon, il ne peut s'agir que d'une méthode semi-quantitative.

Tous les éléments peuvent être détectés par cette technique, à des concentrations relatives inférieures à 0,1% atomique, sauf l'hydrogène qui ne peut être détecté.

III.3.3. Méthode :

Les spectres XPS présentés dans ce travail ont été obtenus avec un spectromètre d'électrons de type VG-Microtech Multilab 3000 (Figure 4) qui se trouve aux services techniques de l'Université d'Alicante.



Figure 4 : un spectromètre d'électrons XPS de type VG-Microtech Multilab 3000

III.4. DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX) :

III.4.1. Généralités :

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale [6,9].

La diffraction de rayon X est généralement utilisée pour l'identification des phases cristallisées et leur degré de cristallisation. Ainsi que la minéralogie des produits. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [6, 10].

En peut ajouter aussi, l'analyse quantitative des composés cristallins, la détermination de la taille des cristaux et l'affectation des distances à certaines familles de plans et d'obtenir les paramètres réseau.

Max Von Laue (prix Nobel en 1914) a découvert le phénomène et par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg l'ont étudié et développé par la suite (prix Nobel commun en 1915).

III.4.2. Principe :

Cette technique se base sur la diffraction des rayons X sur la matière. Grace au déplacement du nuage électronique qu'elles provoquent par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. C'est le phénomène de diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de quelques Å et les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives.

On parle de pics de diffraction, lorsque les interférences sont destructives. Ils peuvent être déterminés par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

Où :

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ;

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller **h**, **k** et **l** ;

θ : l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans et l'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ .

n : un nombre entier ($n=1,2,3..$).

Cette loi établit la condition essentielle à la diffraction et permet, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

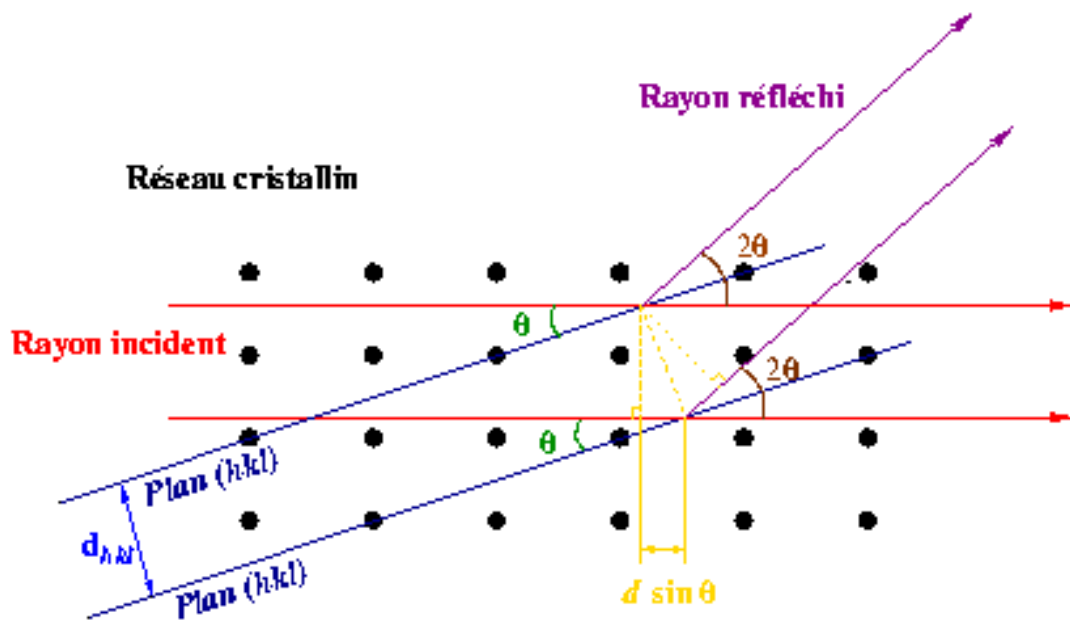


Figure 5. Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires [6].

III.4.3. Méthode :

La diffraction de rayon X est une technique non destructive pour obtenir des informations sur la nature chimique des espèces présentes dans les matériaux solide et leurs structures cristallines.

Des rayons X sont envoyés sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction.

Les résultats sont conclus en comparant les résultats expérimentaux avec les valeurs du tableau des motifs de diffraction obtenus pour différents matériaux cristallins connus. Une fois la structure cristalline est connue et, à partir des valeurs d'angles de diffraction caractéristiques des différents plans atomiques, on peut calculer les dimensions de la cellule de l'unité de la matière étudiée.

Les analyses de diffraction de rayon X des échantillons a été faite dans les services techniques de l'Université d'Alicante. L'appareil utilisé est un Bruker D8-Advance (Figure 6.), Avec caméra à haute température (jusqu'à 900 °C) et un générateur de rayons X de type Kristalloflex K 760-80F (la puissance : 3000W, tension : 20-60 kV et le courant : 5-80 mA). Le rayonnement incident utilisé est celui de Cu K ($= 1,541 \text{ \AA}$). Le signal est filtré par Ni et un monochromateur situé entre l'échantillon et le détecteur. A partir de l'ordinateur, les conditions de mesure sont contrôlées de façon à obtenir le diffractogramme.



Figure 6. Appareil de Diffraction des Rayons X. modèle Bruker D8-Advance

III.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE TRANSMISSION (MET) :

III.5.1. Généralités :

La microscopie électronique à transmission est une technique de caractérisation structurale des matériaux à l'échelle du nanomètre. Elle complète les informations obtenues par DRX.

L'image par MET est formée par une lentille objectif, contrairement à l'image MEB formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons.

La MET couplée à d'autres techniques permet de recueillir des informations à caractères divers [6] :

- morphologiques : taille et forme de poudres très fines, existence de domaines différents (amorphes ou cristallins, ferromagnétiques ou magnétiques,...),
- cristallographiques : identification des structures cristallines (réseaux de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial,...),
- chimiques : analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS).

III.5.2. Principe :

Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention [6].

La technique consiste à irradier avec un faisceau d'électrons de densité de courant uniforme, dont l'énergie est comprise dans la plage de 100 à 200 keV. En plaçant un échantillon mince ($\leq 100\text{nm}$) sous un faisceau d'électron et en utilisant un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent. Ce dernier transforme l'image électronique en image optique.

Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon, afin d'obtenir des informations sur leur structure cristalline et leur composition élémentaire (composition chimique, de la phase ou le mélange de phases).

III.5.3. Méthode :

La préparation de l'échantillon consiste à le disperser dans l'acétone. Par la suite, le matériau est déposé sur une grille de carbone et est introduit directement dans le microscope. Cette technique a été utilisée pour déterminer la morphologie et la taille des cristaux ou des particules des matériaux préparés. La microscopie électronique à transmission peut atteindre des résolutions allant jusqu'à 3 Å et est adapté pour les matériaux ayant une petite taille de cristaux (<1 nm).

Le microscope électronique à transmission utilisé est disponible aux services techniques de l'Université d'Alicante de type JEM-2010 JEOL (Figure 7.).

La source d'électrons utilisée est un filament de tungstène chauffé qui a un effet thermo-ionique à émettre des électrons qui sont accélérés par un potentiel de 100 à 200 kV. Une résolution de 0,14 nm est obtenue entre les lignes et 0,25 nm entre les points.



Figure 7. Microscope de MET de type JEM-2010 JEOL

III.6. SPECTROMETRIE INFRAROUGE (IRTF) :

III.6.1. Généralités :

La spectrométrie infrarouge (ou FTIR : *Fourier Transform Infra Red spectroscopy*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, quel que soit son état physique.

L'introduction des spectromètres IRTF a permis d'augmenter les possibilités de valoriser de nombreuses techniques de couplage ce qui facilite l'analyse des échantillons qui était auparavant impossible en mode d'analyse «classique ». Cette dernière mesure l'absorption aux différentes longueurs d'onde, les unes après les autres.

Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon, « codé » par un interféromètre, est reçu globalement par le détecteur qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs.

Le signal enregistré s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier et le composant central de la plupart des spectrophotomètres IRTF est un interféromètre de Michelson.

Le spectre infrarouge de l'échantillon est constitué par la variation de la transmittance en fonction de la fréquence du rayonnement incident et le domaine infrarouge moyen s'étend de 4 000-400 cm^{-1} (les longueurs d'onde varient donc entre 2,5 et 25 μm) ; elles sont ainsi absorbées par les molécules quand elles excitent de manière résonante les vibrations moléculaires.

Une diminution de l'intensité du faisceau transmis ou réfléchi est enregistrée, lorsque la fréquence portée par le faisceau incident est voisine de la fréquence de vibration de la molécule et que celle-ci absorbera le rayonnement. La géométrie (et les symétries) de la molécule détermine les modes de vibration actifs en infrarouge.

La position des bandes d'adsorption caractéristique des liaisons chimiques dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Dans certains cas, les matériaux organiques peuvent être analysés par transmission infrarouge. On doit alors avoir recours à d'autres techniques d'analyse, qui sont essentiellement basées sur des mesures de réflexion.

Il existe plusieurs formes d'expérience infrarouge, dont on peut citer la transmission, la réflectance diffusé (DRIFT), la réflexion absorption (FTIRRA) et la réflectance totale atténuée (ATR). Elles sont toutes basées sur les différents modes d'interaction du faisceau avec l'échantillon, comme représenté dans la figure 8.

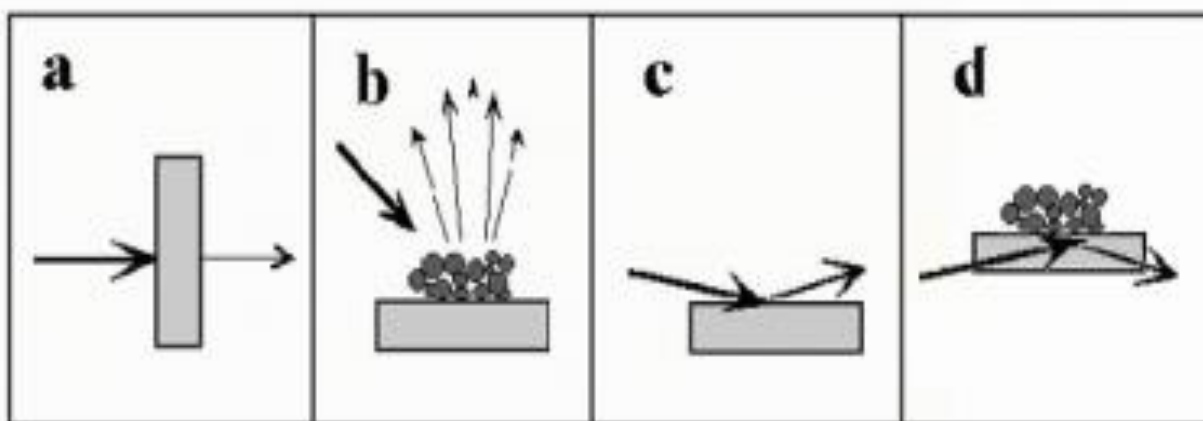


Figure 8 : les formes expérimentales de la spectroscopie infrarouge : **a)** la transmission, **b)** la réflectance diffusé, **c)** la réflexion absorption et **d)** la réflectance totale atténuée [11].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés seulement à deux technique, à la réflexion absorption (FTIR in situ) et la réflectance totale atténuée (ATR). On va étudier par la suite le principe de chaque technique à part :

III.6.2. Principe de la IRTF-in situ :

La méthode est de grande importance car l'utilisation de méthodes de caractérisation qui exigent le transfert de matériau d'électrode ne garantit pas la préservation de l'intégrité des espèces présentes à l'interface ni à la structure superficielle de l'électrode de travail. La spectroscopie infrarouge est l'une des plus efficaces techniques spectroscopiques appliquées à des problèmes de caractérisations de surface.

La méthode in situ est une méthode de de caractérisation de surface qui assure un contrôle des conditions de l'électrode / solution pendant le processus d'analyse.

Afin de réunir davantage des informations sur les espèces impliquées à l'électrode lors de la réduction du polluant en CO₂, nous avons réalisé des mesures FTIR in situ.

La technique de réflexion-absorption qui est le mieux adapté aux caractéristiques des systèmes électrochimiques étudiés. Avec la spectroscopie FTIR de réflexion-absorption in situ est obtenue des informations vibratoires directes à partir des adsorbats et des espèces à proximité de la surface de l'électrode, sans perturber les conditions de l'interface. Le procédé consiste essentiellement à analyser les informations vibrationnelles contenues dans le faisceau de lumière infrarouge réfléchi de façon spéculaire par la surface de l'électrode.

Cette analyse est basé sur l'application d'une opération mathématique qui est la transformée de Fourier au signal (interférogramme) qui atteint le détecteur. L'étude du signal donne comme résultats final un spectre qui représente la fraction de radiation infrarouge absorbée (% A) ou transmise (% T) en fonction de l'énergie de vibration (exprimée en termes de nombre d'onde ou de fréquence).

Cette énergie de vibration est caractéristique de chaque liaison chimique, ce qui facilite l'identification des espèces ayant des modes de vibrations actifs dans le domaine de l'infrarouge.

Il faut tenir en considération que le faisceau actif de lumière infrarouge incidente peut être polarisé dans un plan perpendiculaire à la surface de l'électrode (lumière polarisée-p) de façon à être en mesure de contenir les espèces présentes sur la surface que dans la couche mince de la solution qui existe entre l'électrode et la fenêtre.

En outre, le faisceau peut être polarisé dans un plan parallèle à la surface (la lumière polarisée s) de telle sorte qu'il contient seulement des informations sur les espèces non adsorbées présentes dans le voisinage de l'électrode.

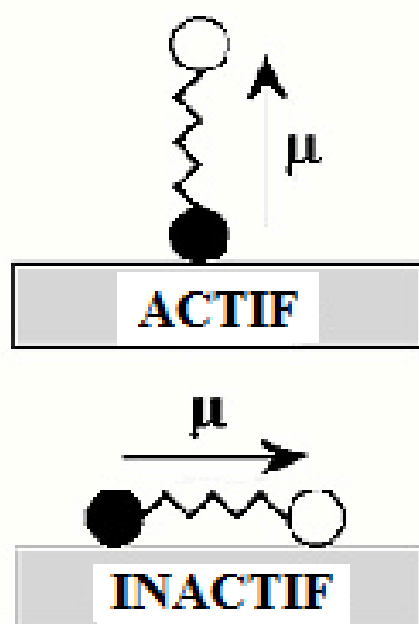


Figure 9 : dans la Spectroscopie FTIR in situ, seulement les modes de vibration dans lesquelles la variation du moment dipolaire qui a une composante perpendiculaire au plan de la surface sont actifs.

Il faut tenir en compte que, suivant la règle de sélection de la surface lors de la réflexion, la composante p de la lumière IR (composante qui est normal à la surface) seul permet l'excitation des vibrations pour changer également la composante de moment dipolaire perpendiculaire à la surface. Il en résulte de déterminer des modes de vibration de certaines qui doivent apparaître au spectre IR final, non représenté parce que le dipôle actif est parallèle à la surface de l'électrode (figure 9).

Il existe plusieurs types de vibrations des molécules, que présentes une structure linéaire ou angulaire.

Parmi ces modes fondamentaux comprennent des vibrations de valence (modification des longueurs des liaisons), des vibrations de flexion dans le plan (changement de longueur de liaison et angles) et les vibrations de flexion hors du plan (un atome oscille à travers le plan défini par au moins trois atomes voisins).

Le dispositif expérimental, utilisé dans ces expériences spectroscopiques, est disponible au laboratoire du département de chimie physique (Université d'Alicante) comprenant :

- Un équipement de voltammétrie cyclique qu'on va détailler dans le chapitre suivant avec quelques modifications. Le plus important est que la cellule spectro-électrochimique qui manque de fond.
- Le principe est que la fermeture de la cellule, avec une fenêtre prismatique de CaF_2 , est pressée contre l'électrode ce qui permet la formation d'une couche mince d'électrolyte ayant une épaisseur de quelques microns. Ce dispositif expérimental améliore la qualité du signal par rapport aux fenêtres planes traditionnelles. Le système spectroscopique de la cellule est représenté sur la figure 10.

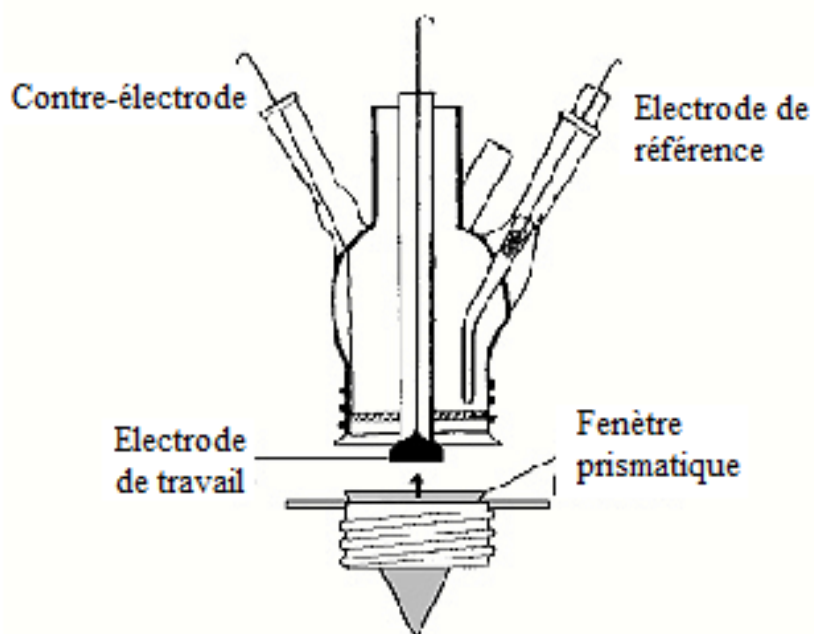


Figure 10 : Système spectroscopique de la cellule : le prisme en CaF_2 est pressé contre la fenêtre de la fonction de l'électrode de travail.

- Un spectrophotomètre Nicolet Magna 850 équipé d'un détecteur du tellure de cadmium et de mercure (MCT) refroidi par de l'azote liquide. Le compartiment qui contient le système optique qui est composé d'un support réflectance spéculaire Spectra-Tech mod. Veemax fixé à 60° (figure 11) est balayé en permanence par un équipement Balston qui fournit l'air comprimé sans le dioxyde de carbone et sans vapeur d'eau pour éviter toute interférence avec le signal provenant de l'échantillon.

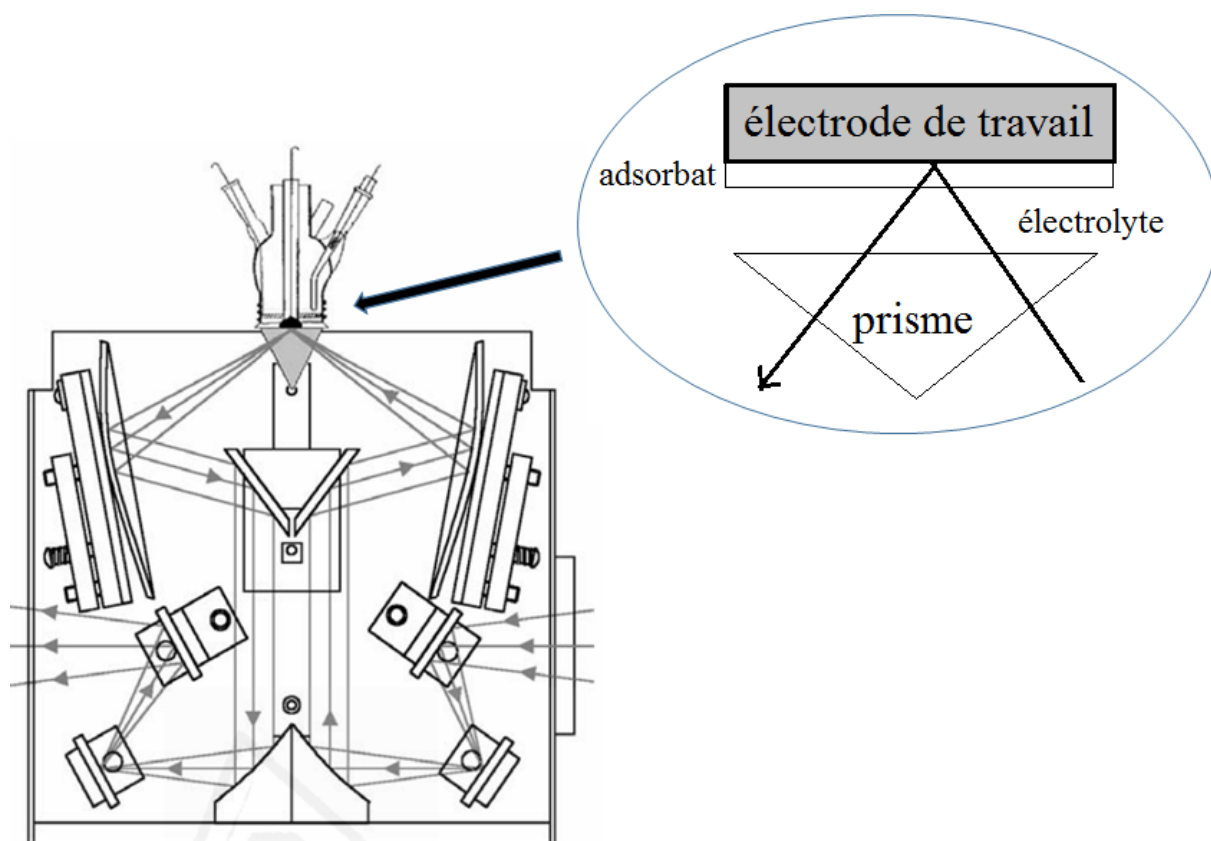


Figure 11 : Schéma du système optique Veemax couplé avec une cellule spectro-électrochimique dans le compartiment du spectro-photomètre.

III.6.3. Méthode de l'IRTF-in situ :

L'électrode de travail est installée dans la cellule spectro-électrochimique où on plonge un potentiel contrôlé dans la solution contenant une concentration déterminée d'un produit organique.

A ce point, certains cycles sont généralement réalisés dans une gamme de potentiel présélectionnée pour obtenir une réponse voltammétrique dans la cellule spectro-électrochimie. Ceci permet de vérifier la fiabilité de la réponse par comparaison avec les expériences de voltammétrie cyclique (technique détaillée dans le chapitre suivant).

Enfin, le balayage est arrêté, et le potentiel est fixé (potentiel de référence). Ce potentiel de référence a acquis un certain nombre d'interférogrammes traités donnant le spectre de référence (R_0).

A partir de là, on a sauté à un autre potentiel qui recueille la série d'interférogrammes correspondant au spectre (R). Ce processus est répété autant de fois pour obtenir un rapport signal/bruit.

Dans les expériences de cette spectroscopie IR in situ réalisées, les spectres définitifs sont toujours représentés comme une différence normalisée des spectres affichés (R) et de référence (R_0) : $(R-R_0) / R_0$ obtenue avec une résolution de 8 cm^{-1} .

En général, les spectres FTIR in situ finaux sont représenté par des bandes d'absorption négative (vers le bas) correspondent à des espèces qui apparaissent en changeant la valeur du potentiel et d'autres bandes positive (vers le haut) montrant des espèces qui disparaissent en modifiant la valeurs du potentiels (figure 12).

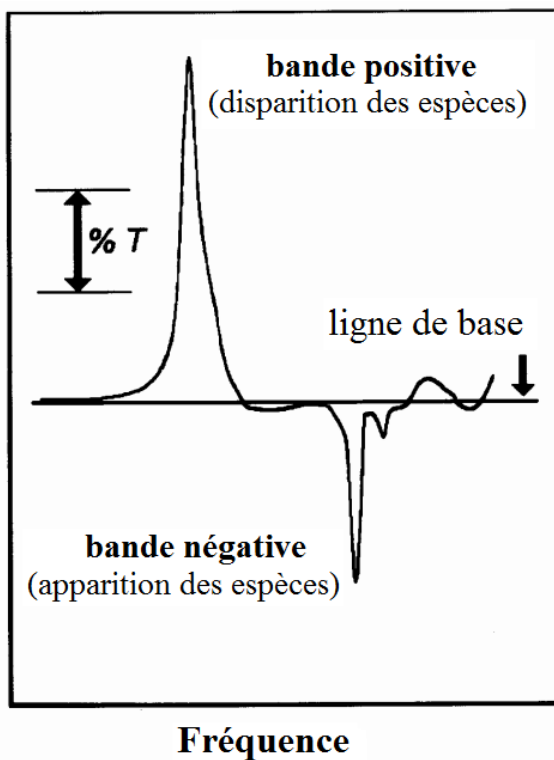


Figure 12 : représentation du spectre FTIR in situ.

III.6.4. Principe de l'IRTF-ATR (ex situ) :

L'analyse par réflexion totale atténuée L'ATR (Attenuated Total Reflection) qui est basée sur le phénomène de réflexion totale, permet d'obtenir rapidement le spectre infrarouge de matériaux trop absorbants ou trop épais pour pouvoir l'analysés par transmission.

Elle est plus particulièrement utilisée pour analyser des traitements de surface de métaux, des revêtements de surface de polymères, de peintures. Dans ce cas, l'échantillon à analyser est maintenu contre la base d'un cristal à fort indice de réfraction.

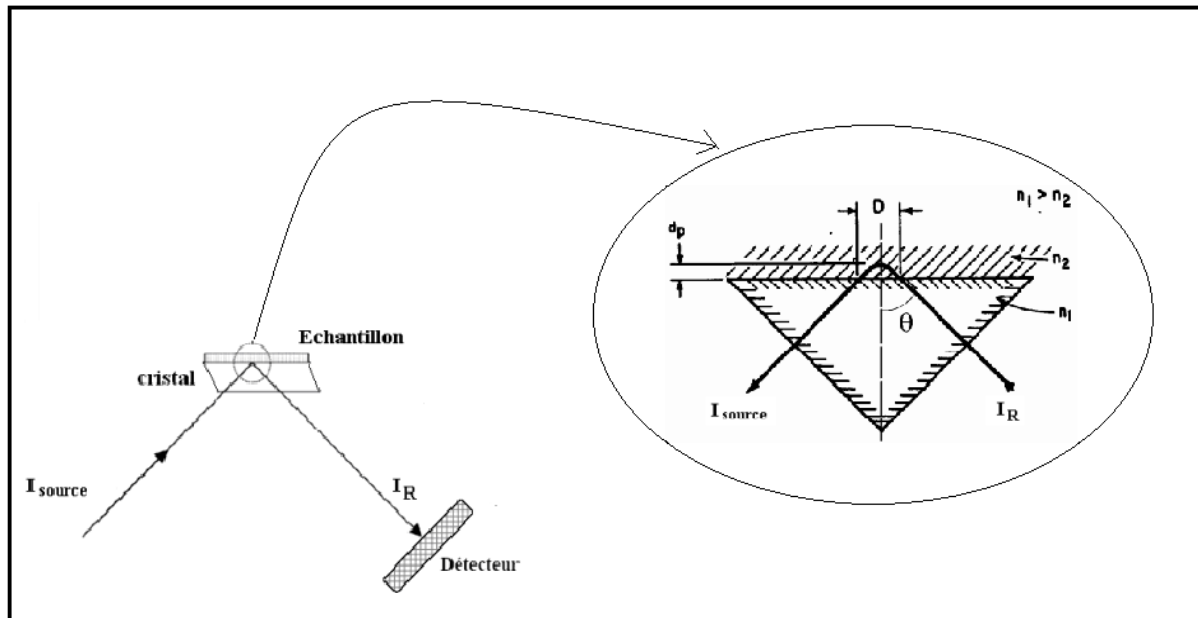


Figure 13 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

La réflexion totale se produit lorsque l'angle d'incidence d'un faisceau de rayonnement infrarouge de l'interface formée, entre le verre et l'échantillon à caractériser, est supérieur à l'angle critique (cet angle est une fonction des indices de réfraction des deux milieux en fonction de la loi de Snell). Il a été démontré qu'au cours de processus de réflexion, ce faisceau pénètre à une distance (d_p) dans l'échantillon avant d'être réfléchi.

Le rayonnement pénétrant est appelée onde évanescence. La profondeur de pénétration de cette onde, peut varier d'une fraction de longueur d'onde à plusieurs longueurs d'onde dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident, de l'indice de réfraction du matériau à partir duquel est fabriqué le cristal (n_1), de l'indice de réfraction de l'échantillon (n_2) et, de l'angle (θ) entre le faisceau incident avec l'interface (figure 13).

Pour cela, les cristaux employés dans la technique ATR sont fabriqués avec des matériaux ayant un indice de réfraction élevé et une solubilité faible dans l'eau, comme le sélénure de zinc (ZnSe) et le germanium (Ge).

En mode macro, la surface de contact doit être voisine de 2,5 cm². L'état de surface de la partie en contact avec le cristal doit être suffisamment homogène pour obtenir un spectre de bonne qualité.

Lorsque l'échantillon est mis en contact direct avec la surface réfléchissante, il adsorbe une énergie qui correspond à une certaine longueur d'onde et le faisceau réfléchi perd l'énergie correspondante à cette longueur d'onde. L'analyse de ce faisceau réfléchi est fournie dans le spectre d'absorption caractéristique de l'échantillon. Ce spectre est similaire au spectre infrarouge obtenu dans un mode de transmission normal.

III.6.5. Méthode de l'IRTF-ATR (ex situ) :

Les expériences de FTIR-ATR ont été réalisées sur un Nicolet 5700, disponible au laboratoire du département de chimie physique (Université d'Alicante), équipé d'un détecteur MCT (Mercure-Cadmium-Telluride), refroidi à l'azote liquide et muni d'un cristal ATR de type ZnSe hémisphérique. Ce type de cristaux est choisi pour améliorer la sensibilité de l'équipement par rapport aux cristaux prismatiques classiques.

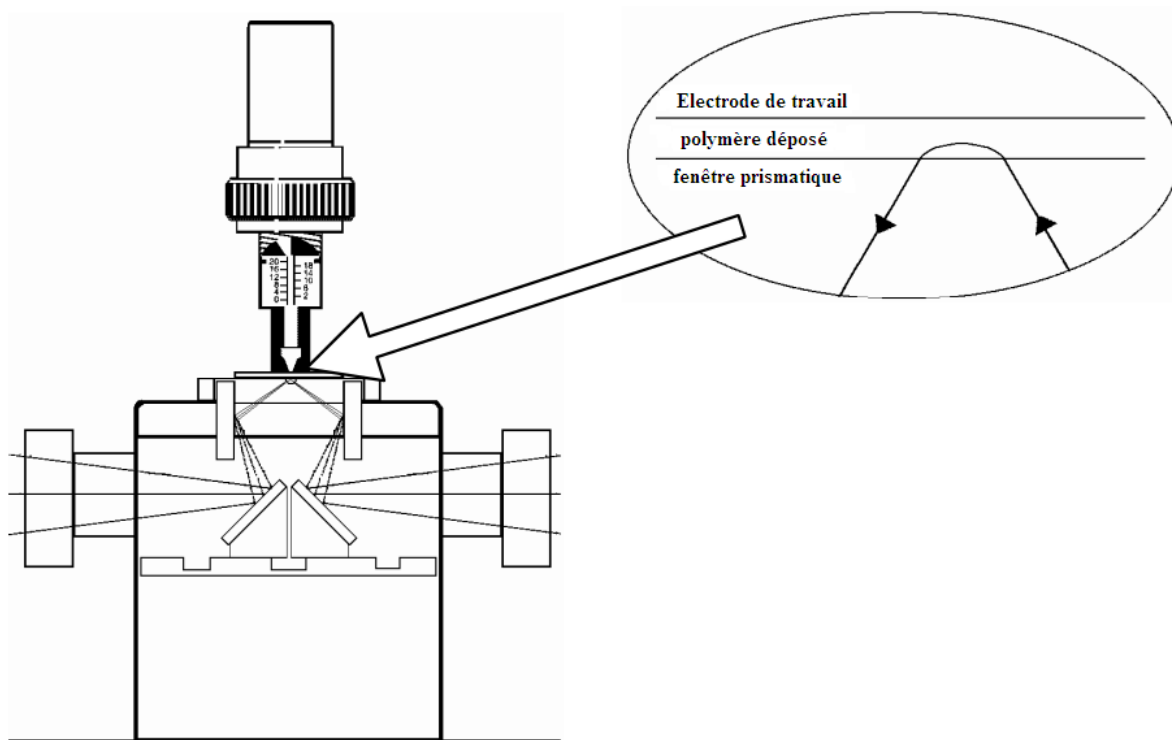


Figure 14 : schéma d'un accessoire ATR

III.7. SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET-VISIBLE IN SITU :

III.7.1. Généralités :

La spectroscopie UV-Visible est une technique spectroscopique, qualitative et quantitative, basée sur l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques. A la suite de cette interaction, on aura une absorption ou une émission de rayonnement. Elle fournit des informations sur la transition électronique.

L'analytique consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites déterminées par la loi de Beer-Lambert.

Ce dernier est par la suite analysé afin de déterminer les propriétés de la matière à étudier selon la loi de Beer-Lambert.

$$A(\lambda) = \log (I_0/I) = \varepsilon(\lambda) C l$$

Avec :

$A(\lambda)$: Absorbance.

$\varepsilon(\lambda)$: Coefficient d'extinction molaire [mol.L⁻¹.cm⁻¹].

l : épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : Rayonnement incident.

I : Rayonnement émergent.

III.7.2. Principe :

Comme la spectroscopie infrarouge, la technique d'ultraviolet est aussi couplée à un dispositif électrochimique afin de surveiller l'état de la solution, ainsi que l'état de l'interface substrat/solution pendant le processus d'analyse.

L'ordinateur est un spectrophotomètre à double faisceau en utilisant un monochromateur simple pour couvrir une plage de mesure de 190 à 2700 nm.

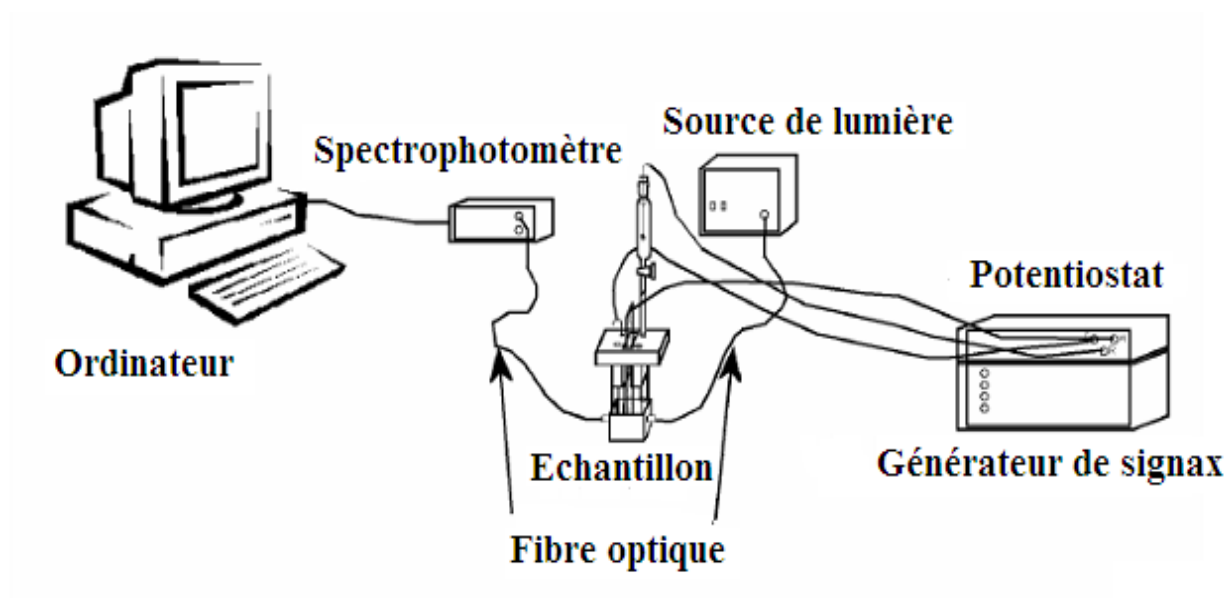


Figure 15 : résumé du montage nécessaire pour réaliser les expériences d'UV-Vis in situ.

De même, cette technique contient en plus du dispositif de spectroscopie UV-Vis de type UV Jasco V-670 spectrophotometer lié à un potentiostat de type DropSens μ Stat400.

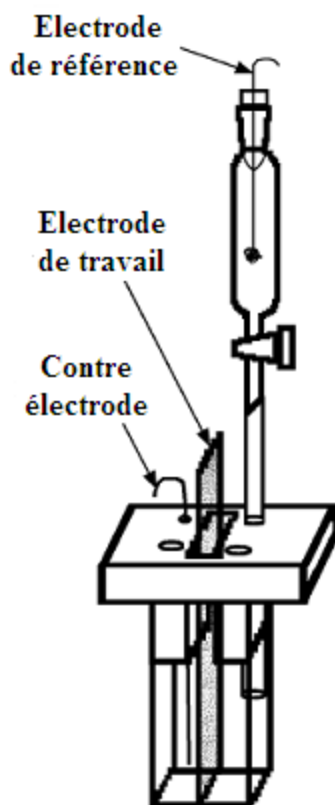


Figure 16 : méthode d'installation des électrodes dans la cellule lors des expériences d'UV-Vis in situ.

La cellule utilisée dans cette partie est en quartz avec un bouchon en silicone. La fonction du bouchon est de fixer la position de l'électrode. Une série de est pratiquées dedans pour une réaliser l'étude de l'UV-Vis in situ.

III. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Y. Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Wiley. 2nd Ed (2008).
2. D. Skoog , J. Holler , T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª Ed. McGraw-Hill (2000).
3. R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and applications*. Cambridge University Press (1994).
4. Raúl Berenguer Betrián, Thèse de Doctorat, *Nuevos Métodos Electroquímicos De Regeneración De Carbón Activado Y Tratamiento De Fenol En Aguas Residuales Industriales*. Université d'Alicante (2010).
5. Alina Maria Anghel, Thèse de doctorat, *Nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique*, Université du Québec (2009).
6. Abdelhafid Zahhaf, Thèse de doctorat, *Etude d'adsorption et d'électroadSORPTION des métaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbants*. Université de Sidi Bel Abbès (2012).
7. S. Tougaard. *Surface analysis/X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Encyclopedia of Analytical Science, 2nd Ed. Elsevier Ltd (2005).
8. Bruno Lefèvre, thèse de doctorat, *Corrosion des aciers revetus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles*, Université de Pierre et Marie Curie-Paris VI
9. G.J. McIntyre and R.F.D. Stansfield, *Crystal Diffractometers*, *Acta Cryst.* A44, 257-262 (1988).
10. G.W. Brindley and G. Brown, *Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society London, 495 (1980).
11. María de los Ángeles Cotarelo Méndez, *Síntesis de Polímeros Conductores Obtenidos a partir de Dímeros de Anilina*, Université d'Alicante (2008).

CHAPITRE IV
PREPARATION ET CARACTERISATION DES
ELECTRODES

IV. INTRODUCTION

L'étudier du comportement d'un matériau donné pour une application particulière, ou la conception d'un nouveau matériau avec des performances améliorées, donne à établir une relation entre la méthode de préparation, les caractéristiques et les propriétés de ce matériau.

Pour cela, l'étape de caractérisation des matériaux est vitale car elle fera la lumière sur la structure et la composition, qui déterminent leurs propriétés et par conséquent leurs applications.

L'objectif de ce chapitre est une brève description de la technique de la voltammétrie cyclique qui est utilisées pour caractériser les électrodes préparées et pour l'étude de l'électro-adsorption du crésol dans les chapitres suivants.

D'autres techniques ont été utilisées aussi dans cette partie pour une caractérisation physico-chimique des électrodes telle que la Microscopie Electronique à balayage (MEB) et microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX), la Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS), la Diffraction de Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique de Transmission (MET).

IV.1. LA VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

La voltammétrie cyclique est d'origine de la méthode de polarographie inventée par Jaroslav Heyrovsky en 1922. Cette méthode impliquait l'observation d'un courant à la formation d'une goutte de mercure métallique pendant que le potentiel est varié vers des valeurs plus positives ou plus négatives [1,2].

En 1983, Kissinger et Heineman définissent la voltammétrie cyclique comme la mesure du courant (I) résultant d'un balayage de potentiel (E) à une électrode de travail immergée dans un milieu électrolytique [1].

Dans la même année, Evans et al. définissent la voltammétrie cyclique comme une méthode simple et directe pour mesurer le potentiel d'une demi-réaction quand les deux formes (oxydée et réduite) sont stables pendant le temps nécessaire pour obtenir le voltammogramme cyclique (la courbe courant-potentiel) [1].

Aujourd'hui, La voltammétrie cyclique ou la voltampérométrie cyclique s'est avérée être une technique très puissante et flexible pour les études des espèces électro-actives.

Elle est capable de fournir des informations très variables sur le processus de l'interface électrode/solution ainsi que d'étudier le comportement d'une espèce redox en solution. L'utilisation de la voltammétrie cyclique permet d'étroite la fourchette du potentiel où apparaissent les pics voltamétriques. Cette gamme est caractéristique des espèces de la réaction, mais ils sont parfois conditionné par le milieu électrolytique utilisé et par la structure de la surface de l'électrode.

D'un autre coté la dépendance du profil voltamétrique de la vitesse de balayage permet d'évaluer le rôle de l'adsorption des intermédiaire de la réaction, de la diffusion et des réactions chimiques homogènes couplées. Simultanément, on peut extraire des données cinétiques qualitatives et quantitatives très utiles pour proposer un mécanisme de réaction valide.

En plus, quand on étudie uniquement le processus d'adsorption, la mesure de la charge échangée par les espèces adsorbées permet l'obtention des paramètres quantitatifs comme le nombre des électrons échangés pour le site d'adsorption et les conclusions sur la nature possible et la stœchiométrie de la surface à adsorbé.

Cependant, sans négliger toutes les possibilités citées jusqu'à présent, il est nécessaire de souligner que le grand succès de la voltammétrie cyclique est son application à la caractérisation des surfaces. Cette possibilité se dérive du fait que la majorité des processus hétérogène sont fortement dépendante de la structure cristallographique superficielle.

Donc, sur la base de la réponse d'un matériau (électrode), à une perturbation électrique, la voltammétrie cyclique est une des techniques électrochimiques qui permettent d'obtenir des informations importantes sur les processus qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte et, par conséquent, représentent un outil extrêmement puissant pour la caractérisation d'une grande variété de matériaux et de procédés électrochimiques qui ont eu lieu sur sa surface [3-4].

IV.1.1. Principe :

Par le biais de la voltammétrie cyclique (Cyclic Voltammetry), le potentiel de l'électrode de travail varie linéairement en fonction du temps, à partir d'une valeur initiale E_{inf} vers une valeur finale E_{sup} puis l'inverse. Cela se traduit par la courbe d'excitation $E = f(t)$ à profil triangulaire (*figure 1*). [3]

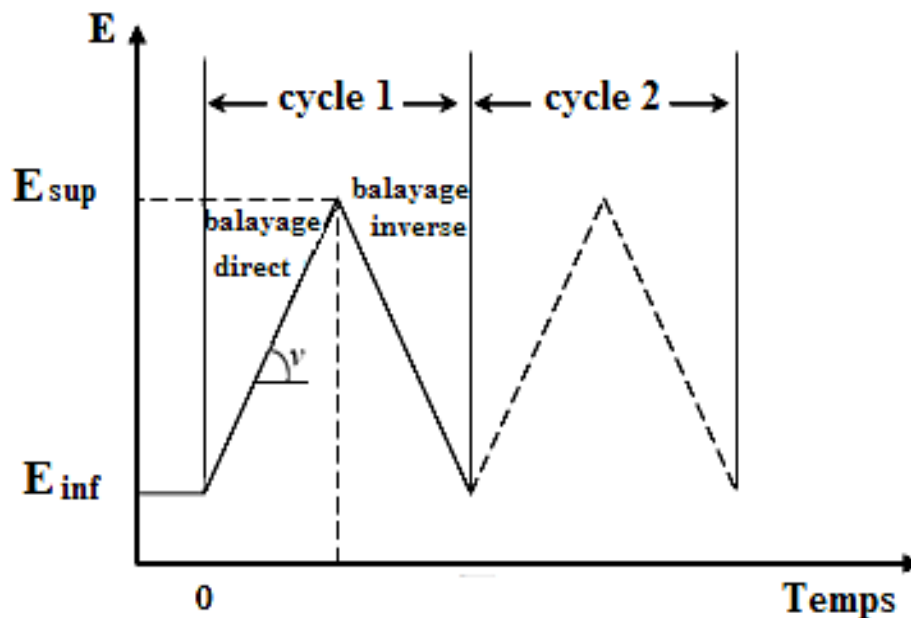


Figure 1 : Signal d'excitation triangulaire potentiel de temps utilisé dans la voltammétrie cyclique.

Où t est le temps exprimé en seconde et v est la vitesse de balayage exprimée en $V.s^{-1}$. Avec $E(t) = E_i + v t$ dans le cas du balayage vers des valeurs plus positives (l'oxydation) de $t_i = 0$ jusqu'à t_f et $E(t) = E_i - v t$ dans le balayage inverse ou balayage retour vers des valeurs plus négatives (la réduction).

Le signal du courant est enregistré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Tandis que le signal du potentiel est enregistré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

Le courant I dans le circuit est la somme de deux courants : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c .

Le courant capacitif correspond à la charge de la solution, qui joue le rôle d'un condensateur, lorsque le potentiel n'a pas encore atteint une valeur suffisante pour un transfert d'électron. Tandis que le courant faradique, est le courant qui permet la transformation d'un produit en une espèce réduite.

Le tout, permet d'avoir l'allure de la courbe, ou le voltammogramme, $I=f(E)$ qui mesure l'oxydation (balayage allée) et la réduction (balayage retour) du composé.

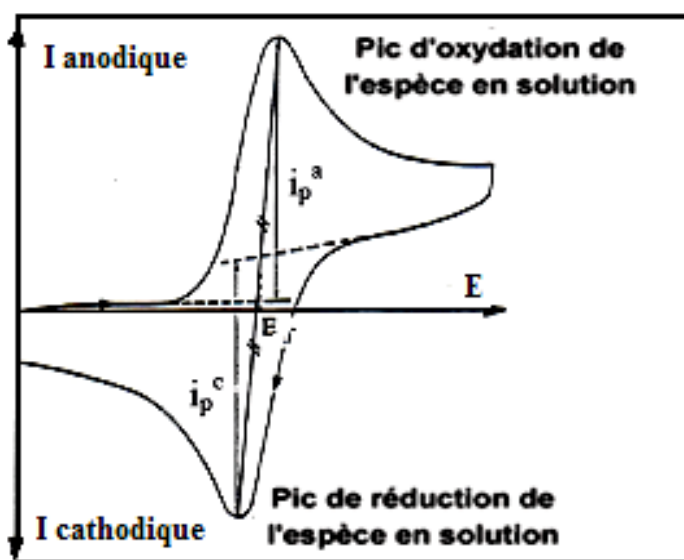


Figure 2 : Allure d'un voltammogramme cyclique

Compte tenu de ces modifications de composition, il est évident que la forme du voltammogramme retour dépend du temps et du potentiel d'inversion. L'analyse de ces voltammogrammes est en fonction des potentiels de pics : leurs hauteurs exprimant I_a et I_c (intensité de courant anodique et cathodique, respectivement) et l'espacement (ΔE) (Figure 2).

En plus des phénomènes électriques de surface, les procédés électrochimiques permettent de déterminer des informations structurales sur l'électrode (surface, morphologie, gestion des cristaux, etc. [4-6]) et ses propriétés conductrices (nombre de porteurs de charge, le potentiel de bande plate, etc.) respectivement. Par exemple, dans le cas du platine, l'analyse du voltammogramme, dans la région classiquement considéré comme l'adsorption et la désorption de l'hydrogène, a été largement utilisé dans l'identification du type et du nombre de sites actifs et donc la surface effective d'électrode de surface [4,7-8].

Enfin, les transitions redox caractéristiques, des électrodes, observés dans les voltammogrammes à analyser, de manière qualitative et semi-quantitative de la composition de la surface.

Dans la voltammétrie cyclique, le comportement d'une électrode en présence d'une espèce électroactive est évalué par comparaison avec une mesure réalisée dans l'électrolyte seul, en l'absence de l'espèce étudiée.

Donc, les caractéristiques d'un voltammogramme cyclique sont définies par les valeurs du potentiel initial, intermédiaire, final et par la vitesse de balayage.

IV.1.2. Appareillage :

Les courbes courant-potentiel $I(E)$ ont été obtenues à l'aide d'un potentiostat-galvanostat qui permet d'imposer la polarisation stationnaire E entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

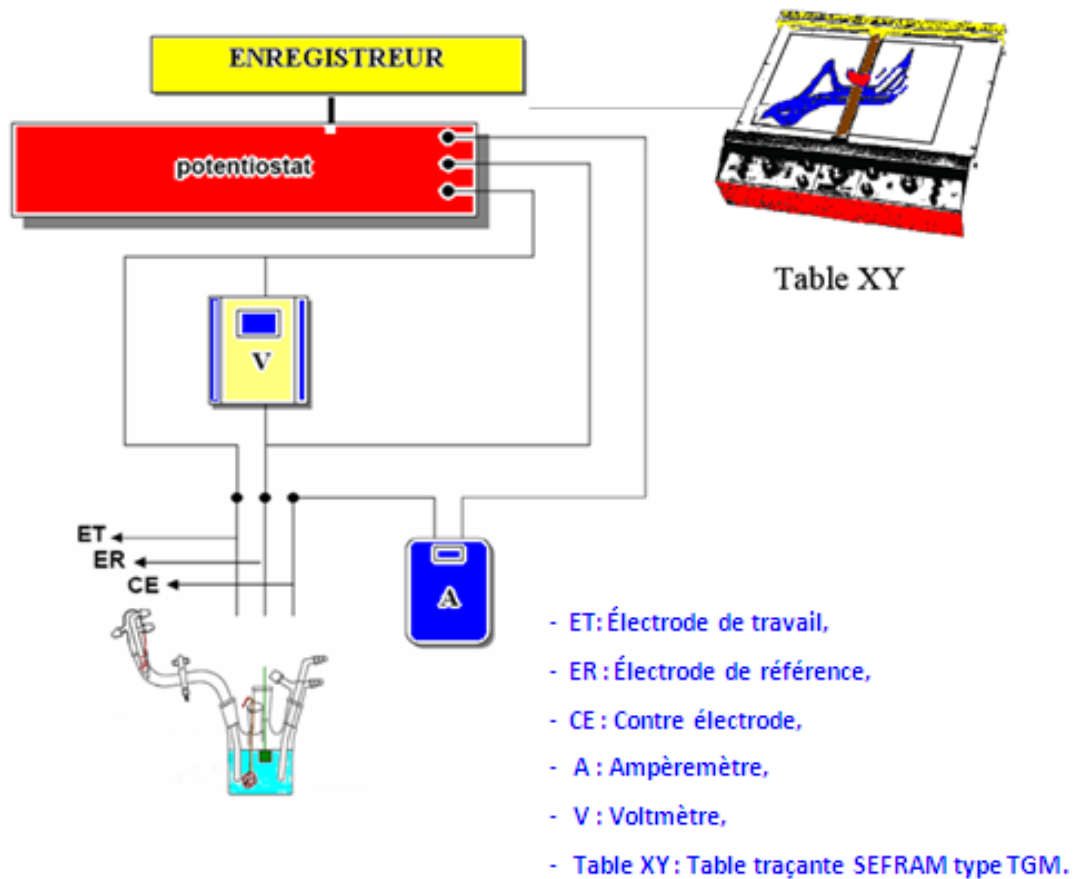


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures de voltammétrie cyclique [2].

Le montage expérimental utilisé pour inclure des expériences de voltammétrie cyclique (figure 3, 4,5), comprend :

- Un générateur de signal (EG&G PARC mod. 175), qui varie le potentiel de l'électrode de travail, à travers le potentiostat, en fonction du profil triangulaire au-dessus.



Figure 4 : a) potentiostat Standard Potentiostat Wenking ST 72, relié à un générateur de signal (EG&G PARC mod. 175 etb) un enregistreur XY Philips model PM 8133

- Un potentiostat Standard Potentiostat Wenking ST 72 relié à un système de trois électrodes. Le potentiostat permet de régler la tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode de manière à maintenir constante la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.
- Un enregistreur (Table) XY Philips mod. PM 8133 : qui enregistre au fur et à mesure les valeurs de l'intensité pour chaque valeur de potentiel.
- Une cellule électrochimique en verre Pyrex, sans séparation des compartiments

IV.1.3. La cellule électrochimique :

La cellule électrochimique (figure 5) utilisée pour ce montage expérimental utilisé dans ces expériences électrochimiques est composée de trois parties :

- *Luggin* : un capillaire met en contact de l'électrode de référence avec la solution de travail.
- Un dispositif de passage de gaz qui permet la désoxygénation de la solution par barbotage d'un gaz inerte (N_2 ou Ar).

- Le corps de la cellule qui peut avoir différentes formes.

Dans cette cellule, on a introduit trois types d'électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode.

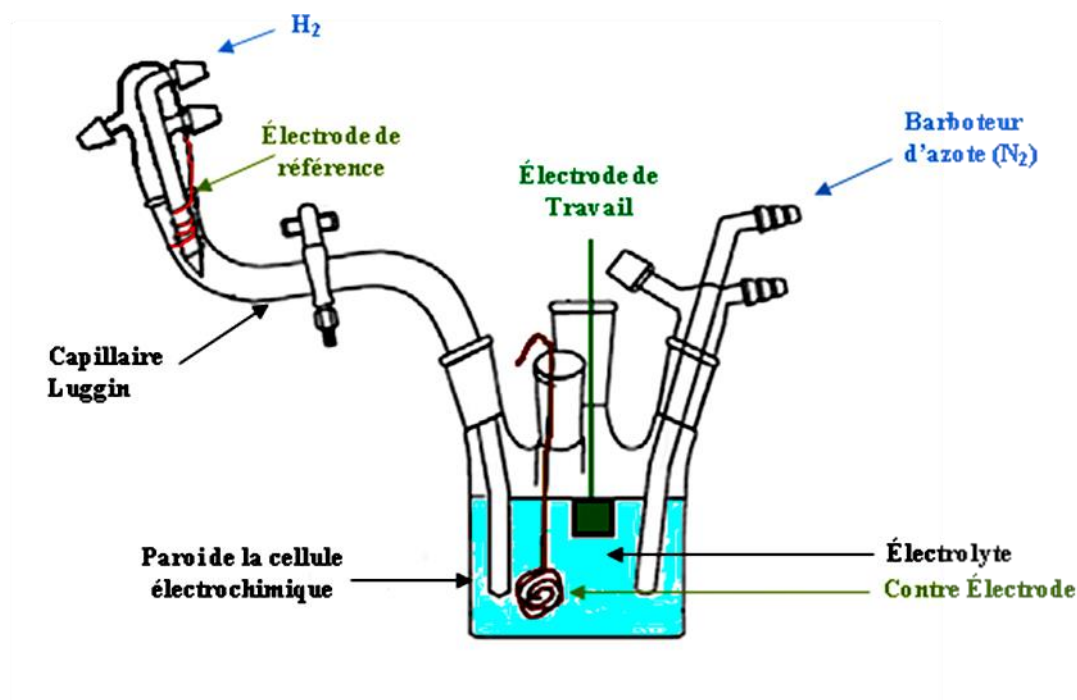


Figure 5 : Cellule électrochimique à trois électrodes

IV.1.3. a. Électrode de référence :

Une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu, de type électrode réversible à hydrogène ERH. Ces électrodes, varie avec le pH ce qui leurs permettent d'être utilisés directement dans l'électrolyte pour mieux contrôler le potentiel de l'électrode de travail. L'électrode de référence est faite de platine platinisé (un film mince de poudre de platine appelé noir de platine qui couvre le fil de platine métallique pour améliorer ses propriétés catalytique). Cette électrode est mise en contact avec la solution de travail par l'intermédiaire du capillaire « Luggin».

Nernst a choisi ce type d'électrode de référence, de façon que le dihydrogène barbote dans la solution, on a la réaction suivante à l'équilibre :



IV.1.3. b. Contre électrode (électrode auxiliaire) :

Une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode, faite d'un fil de platine (pur à 99,98 %) dont l'extrémité intérieure est enroulée en forme de spirale, pour permettre de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.

Afin de minimiser les effets de la chute ohmique, qui est un potentiel de la résistance de la cellule électrochimique I_R et qui s'oppose au potentiel imposé, on introduit cette troisième électrode.

Généralement cette électrode est en platine, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltammogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte-support à la solution à analyser.

IV.1.3. c. Electrode de travail :

Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.

Les électrodes de travail, dont leurs méthodes de préparation sera détaillé par la suite sont introduites dans une baguette de verre qui a un capillaire et a son intérieur un fil de cuivre. Le contact électrique entre les deux métaux est assuré par pression mécanique.

IV.1.3. d. L'Electrolyte :

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré. Les plus utilisés sont l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium qu'on a pris comme exemples dans notre étude. Ces électrolytes doivent être non électroactif (indiffèrent) vis-à-vis les réactions aux électrodes.

Les électrolytes support sont des composés fortement solubles et dissociés (sel, acide, base) qui permettent de rendre la solution plus conductrice. Leurs ions

interviennent principalement pour assurer le transport du courant électrique au sein de la solution électrolytique.

IV.2. PREPARATION DES ELECTRODES :

IV.2. 1. Electrode de platine :

L'électrode de travail en platine est préparée sous forme d'un disque obtenu, selon le protocole connu de Clavilier [9-10], par fusion d'un fil de platine à l'aide d'une flamme de chalumeau à gaz jusqu'à la formation, à l'extrémité de ce fil, d'une sphère d'environ 2 mm de diamètre de métal fondu.

Le refroidissement lent, de cette sphère, provoque une facette ayant une distribution régulière et reproductible des différentes configurations des surfaces cristallines, correspondant à une structure interne monocristalline. Ces monocristaux sphériques sont appelés électrodes polyorientées de platine.

IV.2. 2. Electrode d'oxydes métalliques :

Beer a introduit de nouvelles méthodes de préparation des électrodes par décomposition thermique à partir de l'oxyde de ruthénium et d'iridium. Ces oxydes sont connus par leur haute stabilité, leur forte conductivité de la couche d'oxydes de métaux précieux. Elles sont supportées sur Ti et prennent une forme par la suite.

Depuis 1971, les chercheurs approfondissent leurs études dans le domaine d'identification et de caractérisation de ces électrodes pour améliorer leurs propriétés et leurs stabilités.

Les électrodes de SnO_2 sont adaptées pour éliminer les composés organiques [4,11-12]. Ces électrodes présentent une efficacité élevée dans l'oxydation totale de ces composés.

Les électrodes de dioxyde d'étain sont préparées généralement par décomposition thermique de solutions alcooliques de chlorure d'étain.

Certaines études sur les propriétés physicochimiques de l'électrode du type support/ SnO_2 ont été développées dans le groupe de recherche "Electrocatalyse et Electrochimie des Polymères" du Département de chimie physique de l'Université

d'Alicante [4,11,13-16]. Parmi les conclusions les plus importantes tirées de ces études, il est noté que :

- ❖ Les électrodes de SnO_2 ont un potentiel élevé pour la réaction de production d'oxygène (jusqu'à 3 V/ ERH dans un milieu acide) et une faible conductivité qui empêche le processus de transfert de charge (système $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) [13,14];
- ❖ L'introduction de 1-13% de l'antimoine Sb améliore considérablement la réponse voltammétrique du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ et, par conséquent, le transfert de charge sur l'électrode [13, 14] ;
- ❖ Les électrodes de SnO_2 dopé ou non avec Sb, ont une faible stabilité sous polarisation anodique [4,13-14]. Dans le cas de l'électrode SnO_2 -Sb (13%), la durée de vie à 10 mA.cm^{-2} , à $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, est de 5-10 heures ;
- ❖ Lorsqu'on introduit 3% de platine Pt, on observe une augmentation significative de la stabilité de l'électrode, qui arrive à avoir une durée de vie de 60-80 h travaillant à 40 mA.cm^{-2} . Si on augmente la concentration de platine jusqu'à 13%, la durée de vie de l'électrode augmente de façon significative de 500-800h à 40 mA.cm^{-2} . Une nouvelle augmentation de la concentration de platine dans la solution de précurseur n'améliore pas la stabilité du dépôt, mais modifie essentiellement les propriétés électro-catalytiques du dépôt de SnO_2 [15-16].
- ❖ L'introduction de 3% Pt, bien que la diminution du potentiel de la dégradation de l'oxygène (Oxygen Evolution Reaction, OER) améliore l'activité catalytique de l'électrode dans l'oxydation du phénol et que son efficacité aggrave la dégradation des sous-produits d'oxydation du phénol [11]. Cependant, des quantités plus élevées de Pt (13%) diminue son activité catalytique pour ces réactions, ce qui est en accord avec une diminution du potentiel de l'OER.

En outre, le comportement de ces matériaux dépend largement de la forme et de la taille des particules qui les composent. Étant donné que la composition et la structure des oxydes métalliques sont déterminées par le procédé de préparation,

l'étape de fabrication devient un processus critique qui détermine la réponse électrochimique de l'électrode.

Une des techniques les plus courantes pour obtenir les électrodes d'oxydes métallique est la décomposition thermique (DT) [4,17-20]. Dans la méthode standard de la décomposition thermique, des quantités appropriées de sels de métaux sont dissous dans une solution aqueuse ou non, pour former une solution de précurseur (de réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction) qui est appliquée sur un métal de base (support) par immersion (dip-coating) [17,18], par imprégnation avec une brosse (brossage) [19,20] ou par une pulvérisation (spray pyrolyse) [4]. Le solvant est évaporé à basse température et les oxydes sont formés à une température élevée (typiquement entre 350 et 600 °C).

La méthode de décomposition thermique est utilisée par le laboratoire d'Alicante [4] est constituée de plusieurs étapes :

La préparation commence par le choix du métal support, le Ti dans notre cas est sélectionné pour sa bonne conductivité électrique, son coût, sa bonne résistance à la corrosion électrochimique, sa faible densité)

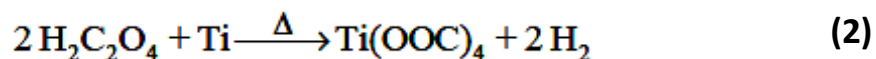
Ainsi, dans ce travail, le support métallique utilisé dans la préparation des électrodes est le titane métallique en forme de plaques, Goodfellow (1 x 1 x 0,05 cm d'épaisseur et 99,6% de pureté), ou sous forme de treillis métallique, fournie par INAGASA (Barcelone).

Un prétraitement est nécessaire pour le métal de base, avant le dépôt catalytique. Ceci est dans le but d'enlever la couche d'oxyde formé sur la surface de Ti en contact avec l'air (TiO_2). Ainsi que pour augmenter sa rugosité afin d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde sur le substrat.

Ce prétraitement est commencé par un rinçage avec l'acétone suivi d'une attaque chimique de la surface de titane par une solution aqueuse d'acide oxalique (10% en poids) pendant une heure en ébullition.

Ce procédé permet d'éliminer la couche superficielle d'oxyde de titane augmente la rugosité de surface du métal par un procédé de corrosion par piqûres, qui fournit une meilleure adhérence des oxydes électrocatalytiques. L'acide oxalique réagit

à chaud avec le titane pour produire des oxalates de titane (Ti^{4+}) de rouge-brun, selon la réaction :



Ensuite, les supports sont rincés abondamment avec de l'eau distillée et laissés sécher. A ce moment-là, on peut commencer le dépôt d'oxyde. Les réactifs utilisés dans le prétraitement sont l'acide oxalique dihydraté Normapur Prolabo, l'acétone et l'eau distillée.

Les électrodes utilisées dans cette thèse sont préparées à base de SnO_2 ou de RuO_2 .

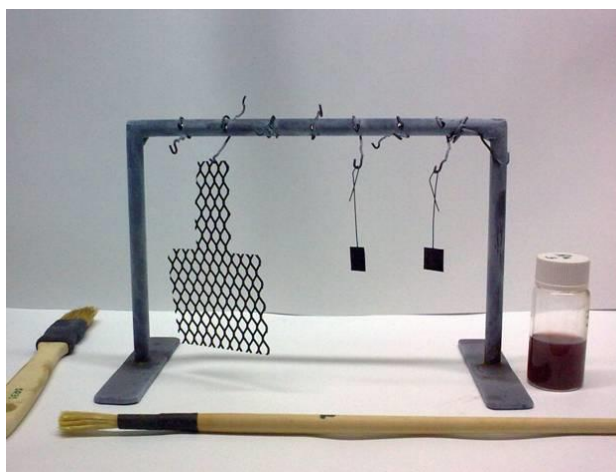


Figure 6 : support d'électrode et mailles de Ti utilisés pour supporter les oxydes [4].

Les solutions utilisées à partir de ces réactifs, selon le besoin, ont été appliquées sur la surface des plaques de Ti par le biais d'une brosse et mis dans une étuve à 70°C pendant 3 à 5mn (figure 6).

A ce moment, les électrodes sèches, sont introduites dans un moule à moufle pendant 10mn à une température de calcination définies selon l'oxyde à former.

Le traitement thermique dans l'air provoque la réaction de décomposition qui conduit à la formation d'oxydes métalliques. Ces étapes de séchage et de calcination sont répétées plusieurs fois jusqu'à atteindre la charge d'oxyde désiré.

IV.3. CARACTERISATION DES ELECTRODES :

La composition des électrodes en oxyde métalliques influe sur leurs propriétés physico-chimiques qui déterminent leurs activités, leurs durées de vie et leurs rendements.

Ces propriétés sont vérifiées dans le laboratoire de chimie physique à l'université d'Alicante par analyses physicochimiques et électrochimiques par moi-même.

IV.3.1. Caractérisation physicochimique des électrodes DSA :

La caractérisation des oxydes métalliques, préparés par décomposition thermiques, est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la taille des particules par microscopie électronique à transmission (MET). Ces équipements sont couplés à un détecteur de rayon X pour déterminer la composition atomique des échantillons par microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX). Ainsi qu'une analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et une analyse par diffraction par rayon X (DRX) qui sont aussi attribuées aux électrodes d'oxydes métalliques.

En outre, les électrodes ont été soumises à des essais pour déterminer la durée de vie de leur stabilité lors de la production d'oxygène électrochimique anodique dans des solutions alcalines (NaOH 1,0 M).

IV.3.1. 1. Expérimental :

La morphologie de la surface des oxydes métalliques est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la taille des particules par microscopie électronique à transmission (MET). Ces appareils sont couplés à un détecteur de rayon X pour déterminer la composition atomique des échantillons par microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX).

Pour effectuer l'analyse MET des électrodes en oxyde métalliques supportés sur le Ti, elles ont été grattées avec une spatule pour détacher et récupérer les dépôts plaques de Ti. La préparation des échantillons consiste à une dispersion, dans l'acétone, des différents oxydes détachés, sur une grille de charbon en bois, qui est introduit directement dans le microscope.

Les caractérisations des électrodes par DRX, XPS sont réalisées directement sur les plaques de Ti revêtues avec des oxydes. Dans le cas de la DRX, les balayages sont effectués entre 20° et 80° , avec des mesures chaque $0,05^\circ$ et un temps d'accumulation de 100 secondes, pour chaque cas. Les spectres XPS ont été enregistrés entre 0 et 1200 eV.

Les tests de stabilité sont effectués par polarisation anodique galvanostatique à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ dans une solution de NaOH 1M, après avoir subi une désactivation. Les électrodes sont lavées abondamment avec de l'eau distillée et séchées à la température ambiante dans un dessiccateur pour les soumettre aux différentes techniques de caractérisation. Les solutions électrolytiques finales sont filtrées sous vide pour éliminer les solides insolubles. Ces solutions sont analysées par la technique de spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) pour déterminer la présence et la quantité d'ions métalliques détachés des électrodes.

IV.3.1. 2. Résultats et discussion :

IV.3.1. 2. a. Essais de stabilité anodique (durée de vie) :

Les valeurs du potentiel pour les différentes d'électrodes, mesurée en fonction du temps de polarisation anodique, sont représentées dans la figure 7. On observe que le potentiel reste à peu près stable sur une période de temps, qui est appelé un temps de vie. En ce temps, spécifique pour chaque type électrode, on remarque une augmentation brusque du potentiel qui désactive l'électrode.

Il est considéré que la désactivation de l'électrode est indiquée lorsque le potentiel de l'électrode dépasse 5V à partir de sa valeur initiale.

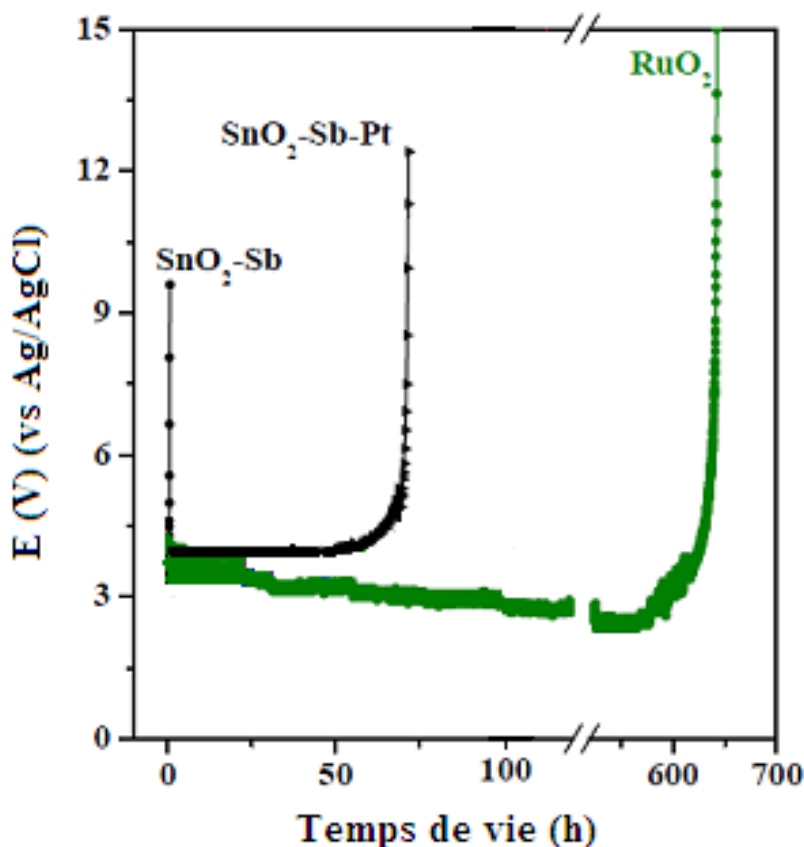


Figure 7 : Courbes de potentiel en fonction de temps au cours des essais stabilité anodique des électrodes de Ti/Sb-SnO_2 ; Ti/RuO_2 et $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{-Pt}$ dans une solution 1,0 M NaOH, à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ [4].

Les valeurs obtenues, pour les trois d'électrodes d'oxydes métalliques utilisés dans cette thèse, sont regroupées dans le tableau 1. Ces valeurs représentent le temps de vie exprimé en heures (h) et l'efficacité (Ah.mg^{-1}) qui est la charge totale transmise par un milligramme d'oxyde déposé.

La durée de vie des électrodes $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ en milieu basique est très faible (environ 36 min), encore plus faible des valeurs entre 2 et 8 h obtenus par Montilla et al. [19] pour la désactivation de ces électrodes (même technique de préparation et même composition) dans 0,5 M de H_2SO_4 à une densité de courant plus élevée (1 A.cm^{-2}) ou ceux obtenus par d'autres auteurs pour des électrodes semblables préparés par la technique de pyrolyse par pulvérisation [13,21].

Tableau 1 : Temps de vie des électrodes (h) et leurs efficacités (Ah.mg^{-1}) au cours des essais stabilité anodique dans une solution 1,0 M NaOH, à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$.

Electrode	Charge de dépôt mg.cm^{-2}	Temps de vie	
		(h)	(Ah.mg^{-1})
Ti/SnO ₂ -Sb (13%)	1.65	0.6	0.2
Ti/SnO ₂ -Sb (13%)-Pt (3%)	1.60	72	22
Ti/RuO ₂	1.77	640	181

L'introduction de 3% de platine (de masse atomique) dans la couche d'oxyde augmente sa durée de vie dans le milieu basique, ce qui produit un effet stabilisant significatif. Cependant, la stabilité de l'électrode de Pt dans un milieu basique reste très inférieure à celle décrite pour le milieu acide : Pour 3% de Pt et une masse spécifique de $1,80 \text{ mg.cm}^{-2}$, la durée de vie obtenue est entre 160 et 280 Ah mg^{-1} .

Tandis qu'une électrode de RuO₂ représente, dans les mêmes conditions, une durée de vie plus longue, en raison de la forte activité.

IV.3.1. 2. b. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX) :

Électrodes Ti / SnO₂-Sb et Ti / SnO₂-Sb-Pt :

La figure 8 montre les images MEB des électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt nouvelle, respectivement. Il est constaté que les dépôts ont une morphologie fissurée de type de boue, caractéristique de différentes électrodes de type DSA préparées par décomposition thermique (RuO₂, IrO₂, SnO₂ ...) [4,19,22,23].

La taille des plaques de dépôt (5-10 μm) sont similaires à ceux obtenus par d'autres auteurs en utilisant une méthode de préparation similaire d'électrodes en oxyde mixte Ru-Sn, Sn-Ti-Ru et Ir-Ti [4,23]. Cette fissuration est caractéristique des couches épaisses d'oxydes métalliques qui se produit pendant le refroidissement, lors de la préparation, à partir de 400°C à la température ambiante et est indépendante du support utilisé [4].

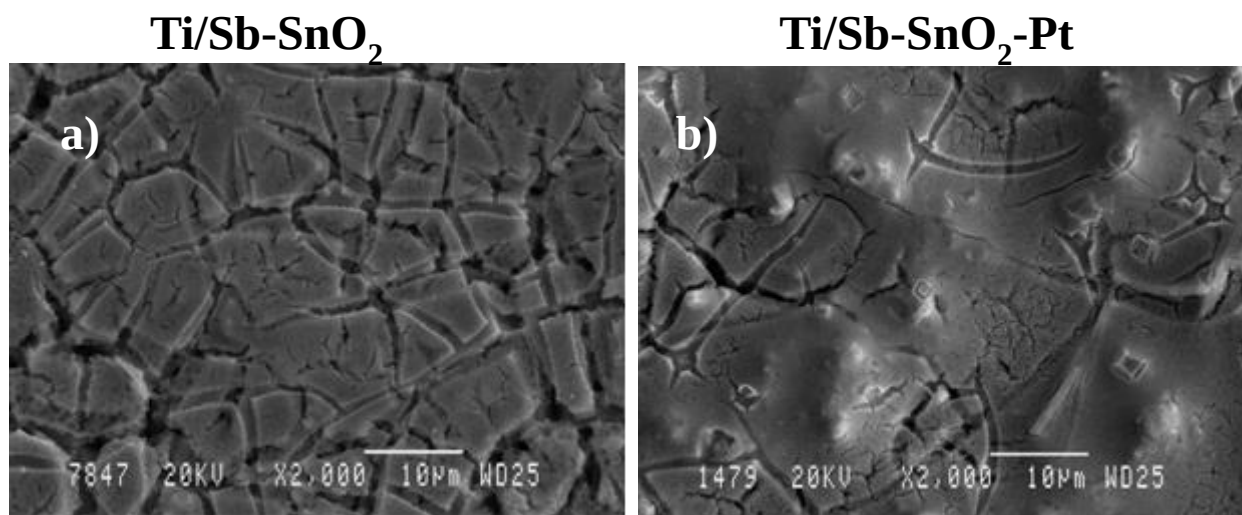


Figure 8 : les images MEB des électrodes nouvelle de :

a)Ti / SnO_2 -Sb et b) Ti / SnO_2 -Sb-Pt. [4]

La comparaison entre les deux figures (a et b) montre que la surface est moins fissurée et moins poreuse que l'électrode sans platine. Le Pt produit in effet compact et liants sur la surface de l'électrode de Sb- SnO_2 [4,19]. Ce qui explique la stabilité de ce type d'électrode de platine.

Les spectres EDX (figure 9) sont obtenus par un agrandissement 500 fois des électrodes nouvelles. Dans les spectres apparait des pics correspondant aux éléments constitutifs des oxydes déposés Sn, Sb, O, Pt. L'absence du pic correspondant à Ti dans le spectre (valeur inférieur à 1%) confirme que le support est bien revêtu [21].

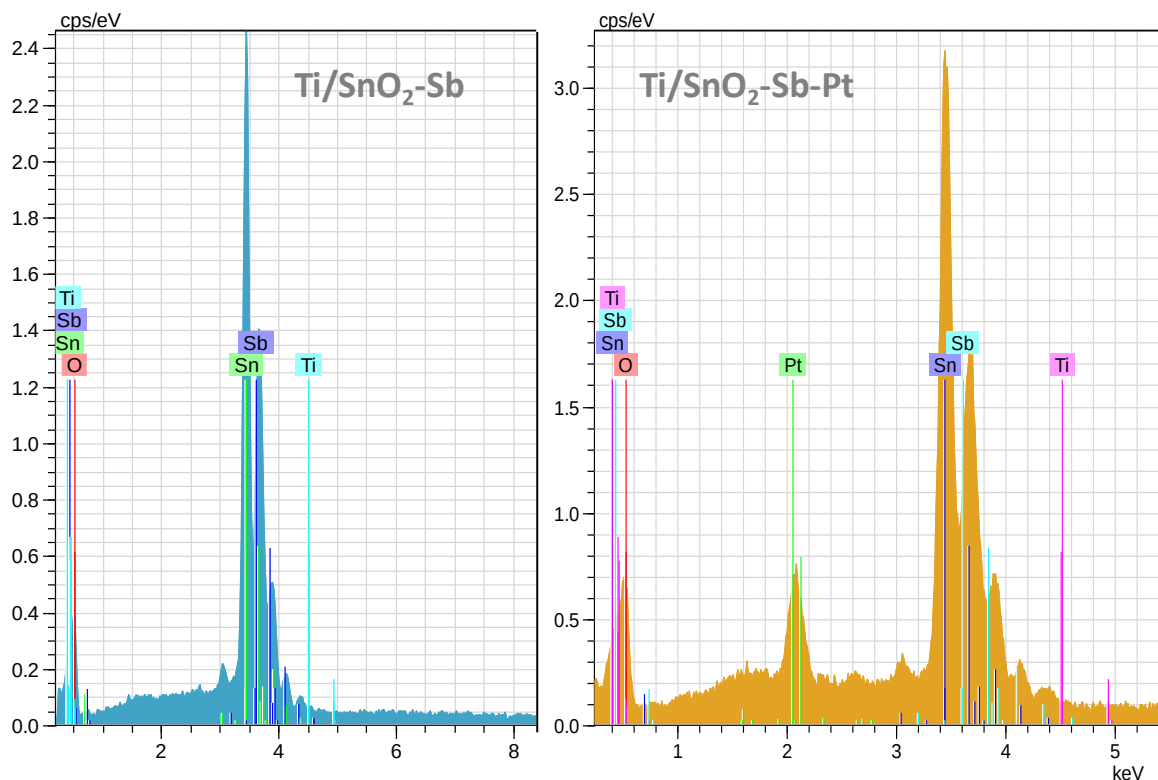


Figure 9 : Les spectres EDX est obtenu par un agrandissement 500 fois des électrodes nouvelles de Ti / SnO₂-Sb et Ti / SnO₂-Sb-Pt. [4]

Les électrodes Ti / RuO₂ :

L'oxyde de ruthénium préparé par décomposition thermique a présenté aussi, par une analyse MEB, une morphologie fissurée de boue [24,25] (figure 10), mais avec des plaques plus grandes et avec moins de fissures ce qui donnent une surface beaucoup plus compacte que dans le cas d'électrodes SnO₂ dopée.

Ainsi que la composition de l'électrode déterminée par microanalyse EDX (figure 11) qui confirme que l'oxyde préparé est un oxyde de ruthénium pur.

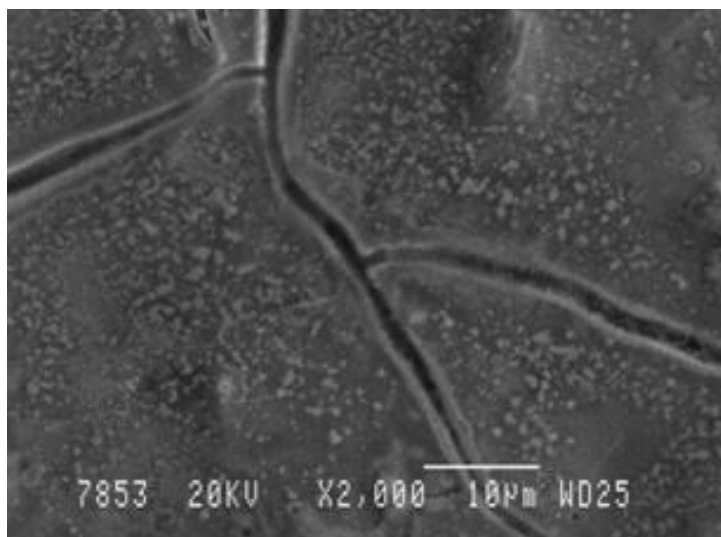


Figure 10 : Image MEB d'une électrode de Ti/RuO₂ nouvelle [4]

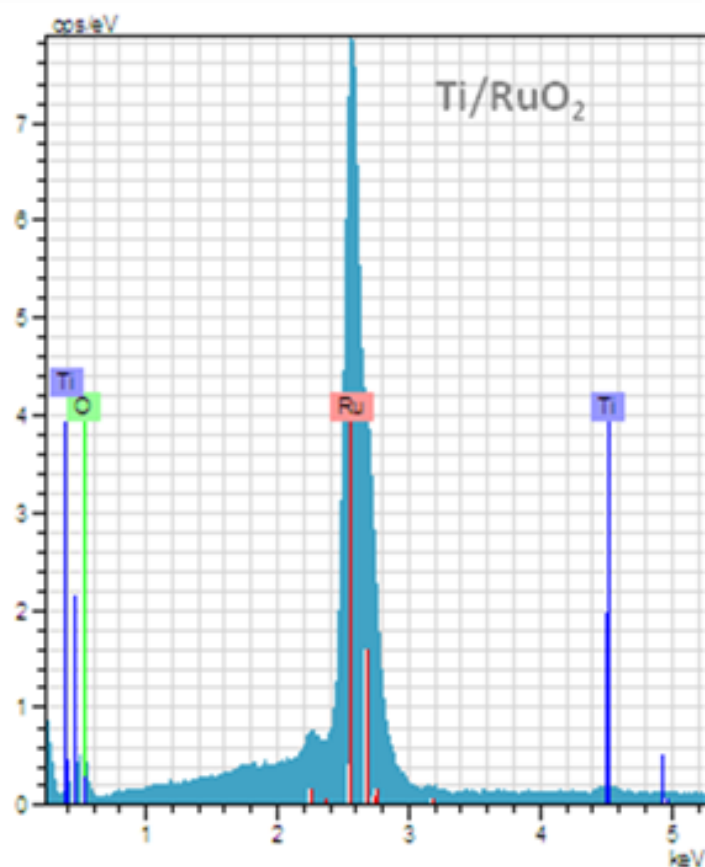


Figure 11 : Les spectres EDX est obtenu par un agrandissement 500 fois des électrodes nouvelles de Ti / RuO₂ [4]

IV.3.1. 2. c. Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) :

L'activité et la sélectivité des électrodes d'oxydes métallique, dépendent principalement de l'état d'oxydation des métaux qui constituent la surface de ces oxydes.

Dans ce but, la spectroscopie photoélectronique à rayons X, est présenté comme une technique puissante pour déterminer la nature et l'état chimique des éléments de surface. Ceci est dû à l'épaisseur faible de l'échantillon (1-3 nm), qui est sélective seulement aux couches atomiques externes.

La figure 12 montre le spectre XPS complet de l'électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt. Des pics caractéristiques, des différents atomes dans la surface, ont été distingués : Sn, Sb, Pt, O. Le spectre XPS de l'électrode de Ti/SnO₂-Sb, non représenté, montre les mêmes pics caractéristiques, sans les pics caractéristiques de Pt.

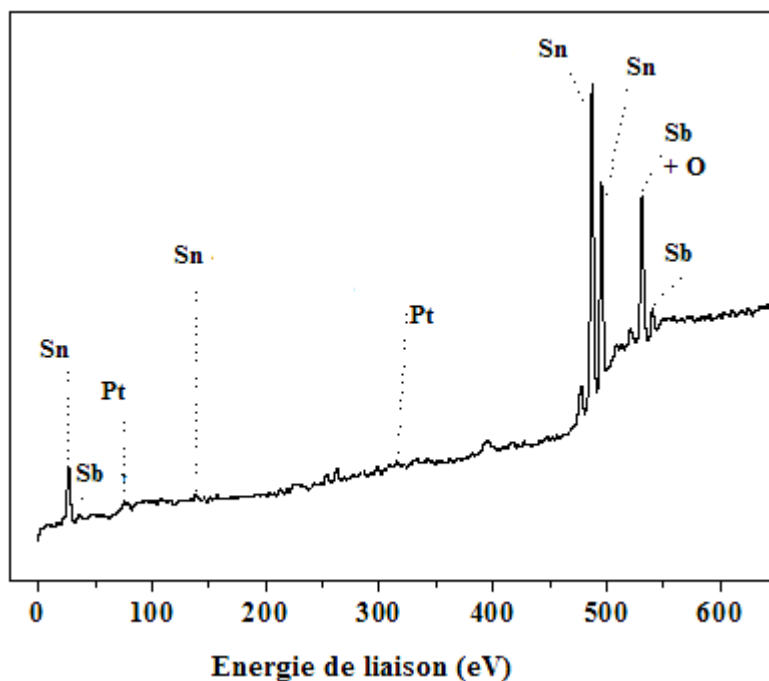


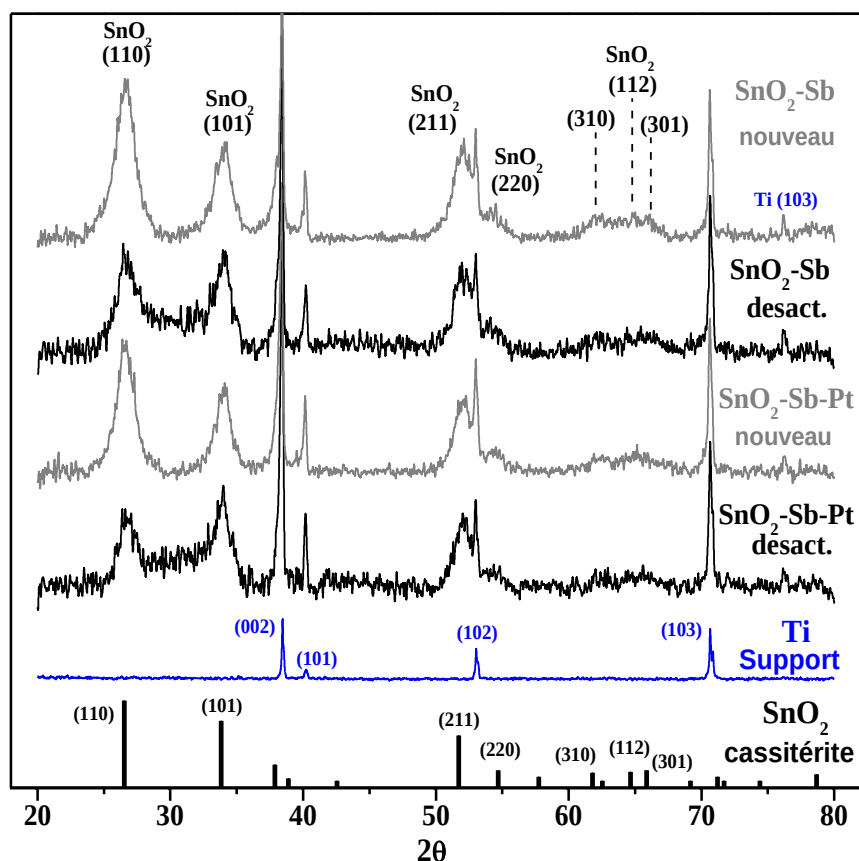
Figure 12 : Spectre XPS complet de l'électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt [4]

IV.3.1. 2. d. Diffraction de rayons X (DRX) :Électrodes Ti / SnO₂-Sb et Ti / SnO₂-Sb-Pt :

Les diffractogrammes des électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/Pt-Sb-SnO₂, nouvelles et désactivées, sont représentés dans la figure 13. Dans ces diffractogrammes apparaît aussi le support Ti traité chimiquement avec de l'acide oxalique. Il est remarqué que la position et l'intensité relative des pics de diffraction des électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt nouvelles coïncident avec les plans correspondants à la cassitérite (minéral de SnO₂) avec une structure rutile, de sorte que les oxydes synthétisés présente cette structure cristalline. Les diffractogrammes obtenus sont similaires à ceux rapportés par d'autres auteurs pour les oxydes SnO₂-Sb préparés par décomposition thermique [26].

En outre, la figure montre que l'introduction de Pt dans l'électrode de Ti/SnO₂-Sb ne produit pas de changements significatifs dans les pics de diffraction attribuée à SnO₂.

En plus des pics caractéristiques de la cassitérite, il y a aussi les pics du support métallique de titane qui, dans certains cas peut faire l'interprétation des résultats des pics. En outre, les diffractogrammes ne détectent pas de pics supplémentaires attribuables à la présence d'autres phases métalliques tels que le métal Sn, d'oxydes d'antimoine Sb ou de platine Pt. L'absence de ces pics peut être due à la bonne répartition ou à la faible proportion d'oxydes métalliques.



Fig

ure 13 : Diffractogrammes RX des électrodes de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ et $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ (nouvelles et désactivées), du support Ti et de la cassitérite SnO_2 [4]

Électrodes Ti / RuO_2 :

Les diffractogrammes des électrodes de Ti/RuO_2 nouvelles et désactivées, du support de Ti non revêtu et l'échantillon de diffraction sont représentées dans la figure 14 pour un minéral de RuO_2 avec une structure de type rutile [27].

La figure montre que la position et l'intensité relative des pics de diffraction de la nouvelle électrode de RuO_2 correspondant au motif de RuO_2 de référence, représenté en bas de cette figure. Ceci indique, par conséquent, que l'oxyde de ruthénium utilisé dans ce document présente la structure cristalline de type rutile caractéristique de RuO_2 pure.

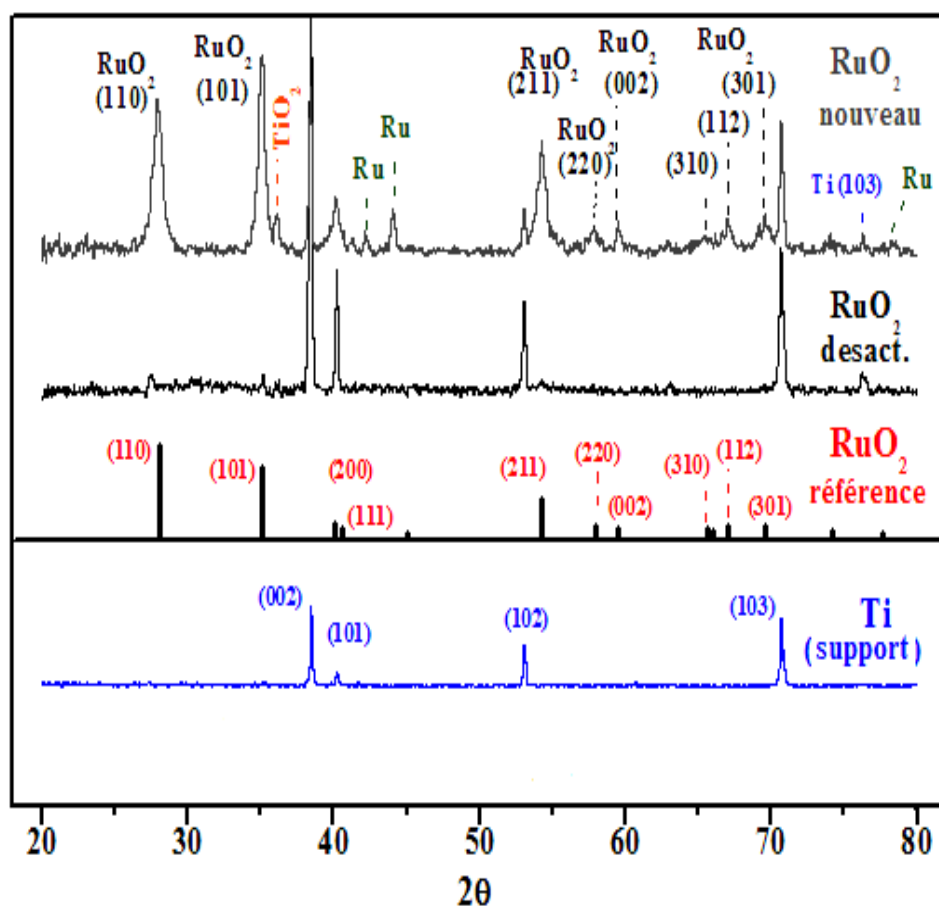


Figure 14 : Diffractogrammes RX des électrodes de Ti/RuO₂-Sb (nouvelle et désactivée), du support Ti et de RuO₂ théorique [4]

IV.3.1. 2. e. Microscopie électronique de transmission (MET) :

Électrodes Ti / SnO₂-Sb et Ti / SnO₂-Sb-Pt :

La figure 15 représente les images par MET des oxydes de SnO₂-Sb et SnO₂-Sb-Pt recueillies sous forme de poudre après avoir gratté les plaques de Ti avec les oxydes supportés. Les particules sont interconnectés les uns avec les autres de sorte qu'il est difficile de distinguer les limites de chacune d'entre elles. Cela est peut-être dû aux frittages (qui est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion) des particules d'oxyde aux cours de la décomposition thermique.

Le frittage des particules rend leurs dispersions difficiles et, par conséquent, l'identification de leurs formes et leurs tailles. Ainsi, de grandes portions d'agglomération de particules sont observées et représentés dans la figure. Sur les limites de ces agglomérations sont représentés de façon plus détaillée des particules ou des groupes de particules plus petites, dont on remarque un manque d'uniformité dans la taille et dans la forme. Une estimation de la taille moyenne des particules à partir des images agrandies indique que les arêtes, comprises entre environ 7,5 et 10nm, présentent une forme ellipsoïdale.

D'autre part, des images plus grandes ont permis de bien visualiser les plans cristallographiques de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$. Ceci confirme que les nanoparticules sont bien cristallisées.

La taille moyenne de particule estimée à partir des images MET est supérieurs à celle déterminées par DRX.

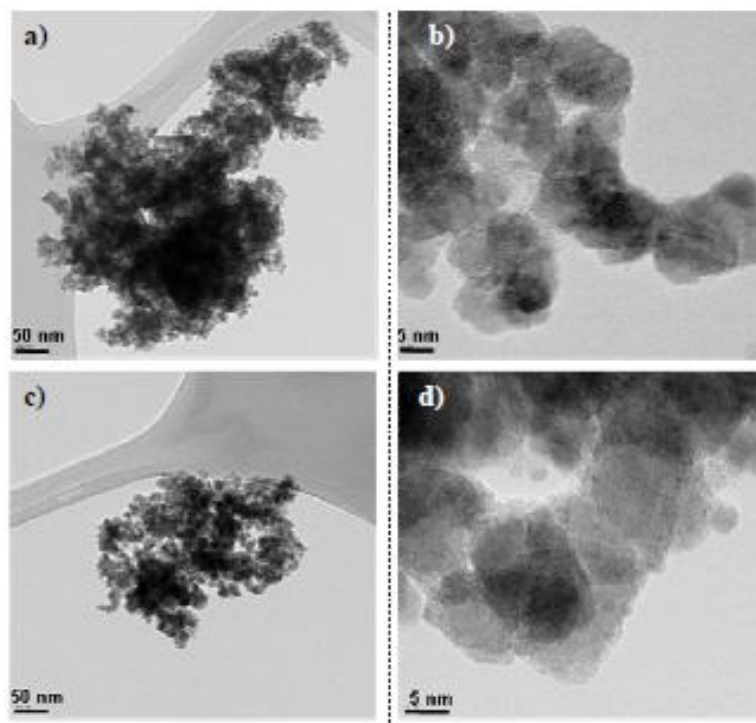


Figure 15 : image MET des électrodes d'oxydes de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ et $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ [4]

Électrodes Ti / RuO₂ :

Les images MET d'oxyde de RuO₂ (Figure16) Montre que cette électrode est également nanostructurée. Elles montrent que les particules sont beaucoup plus frittées et ainsi, l'identification et l'analyse sont encore plus compliquées. Toutefois, les parties les plus distinguables suggèrent que sont plus allongée et sont entre 15 et environ 22 nm de longueur et 7 à 13 nm de largeur.

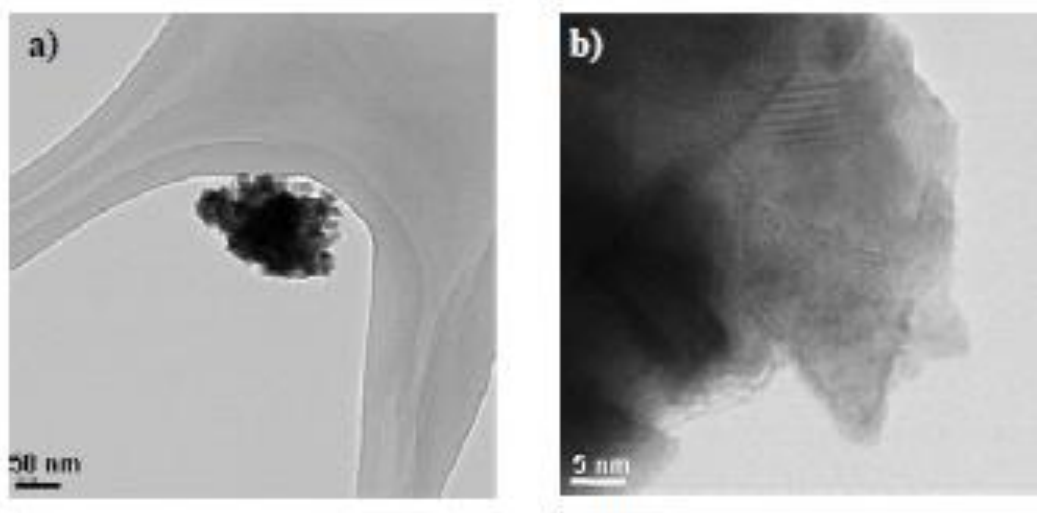


Figure 16 : image MET d'une électrode de RuO₂ [4]

IV.3.2. Caractérisation électrochimique des électrodes :

Il est nécessaire d'évaluer le comportement électrochimique des électrodes, avant l'évaluation de leurs performances dans diverses applications électrochimiques. Ainsi que pour identifier leurs processus redox caractéristiques, déterminant leur capacité. L'électrode de platine et les électrodes d'oxydes métalliques sont caractérisées électro-chimiquement par la voltammétrie cycliques.

La voltammétrie cyclique est une technique expérimentale très puissante dans les processus électrochimiques et dans l'identification et la caractérisation des électrodes. Elle permet également de calculer la capacité et la charge, qui peuvent être reliée à la surface réelle et à l'activité des électrodes définissant les caractéristiques dans la plupart des applications électrochimiques.

Par ailleurs, l'étude de l'activité électrocatalytique des différentes électrodes sur la réaction de dégagement d'oxygène (OER) est à prendre en considération, car c'est une réaction parallèle inévitable lors de l'oxydation électrochimique de la matière organique.

Cependant, presque toutes les études électrochimiques des oxydes à base de SnO_2 ou Ru, ont été réalisées pour fonctionner dans un milieu acide, par contre leurs performances en milieu basique ont reçu moins d'attention.

L'objectif de cette partie est de procéder à une caractérisation électrochimique des électrodes décrites précédemment : les électrodes d'oxyde métallique et l'électrode de platine.

IV.3.2. 1. Expérimental :

Toutes les réactions électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique contenant trois électrodes. On utilise une contre électrode en fil de platine et les potentiels de référence se référant à une électrode réversible à hydrogène (ERH) immergé dans la même solution. Les voltammogrammes présentés sont des voltammogrammes stable obtenu après 20 balayages à 50mV.s^{-1} entre les limites anodiques et cathodiques, à moins qu'un traitement différent soit indiqué.

Dans toutes nos expériences, les solutions aqueuses sont désoxygénées précédemment par barbotage avec N_2 . Les densités de courants sont calculées en employant la surface géométrique apparente des électrodes (2 cm^2).

On a appliqué des balayages de potentiel aller-retour répétitifs avec une vitesse élevé ($v = 50\text{ mV.sec}^{-1}$) dans une solution d'acide sulfurique 0.5M et une solution d'hydroxyde de sodium 0.5M. La vitesse de balayage permet d'améliorer la reproductibilité des résultats en diminuant les fluctuations dues à des contaminations.

IV.3.2.2. Résultats et discussion :

IV.3.2.2.a. Caractérisation électrochimique des électrodes dans un milieu acide :

Electrode de platine :

On obtient les voltammogrammes cycliques de l'électrode de platine dans la solution de H_2SO_4 (figure 17).

Dans ce genre de voltammogramme, on a une oxydation de l'eau à des potentiels hauts et à des potentiels faibles, on a une réduction de proton.

Dans ce voltammogrammes, on observe deux zones bien définis : la première entre **0.05V et 0.3V**, où apparaît des pics caractéristiques associé au processus d'adsorption-désorption de l'hydrogène et des anions réversiblement adsorbés. La seconde englobe les processus qui ont lieu à des potentiels supérieurs à **0.3V**.

Dans laquelle apparaît, dans le balayage vers un potentiel positif, une augmentation de l'intensité de courant relationnelle en général avec le processus électrochimique associé avec OH^- et H_2O , essentiellement dû au dégagement d'oxygène.

Cette augmentation de l'intensité de courant correspond à l'oxydation de la surface de l'électrode, elle atteint une valeur maximale au environ **1V** dans le cas de l'acide sulfurique. Cette valeur est légèrement inférieure dans le cas de l'hydroxyde de sodium. Au cours du balayage inverse vers les valeurs négatifs, on observe un pic entre **0.7V et 0.8V**, associé à la réduction des oxydes créé sur la surface. L'intégration du courant qui correspond à chaque phénomène permet de mesurer la charge électrique qui lui est associée.

Ce voltammogramme cyclique de l'électrode de platine dans une solution d'acide sulfurique 0.5M est identique à ceux trouvés dans les travaux précédents [16, 28-29]

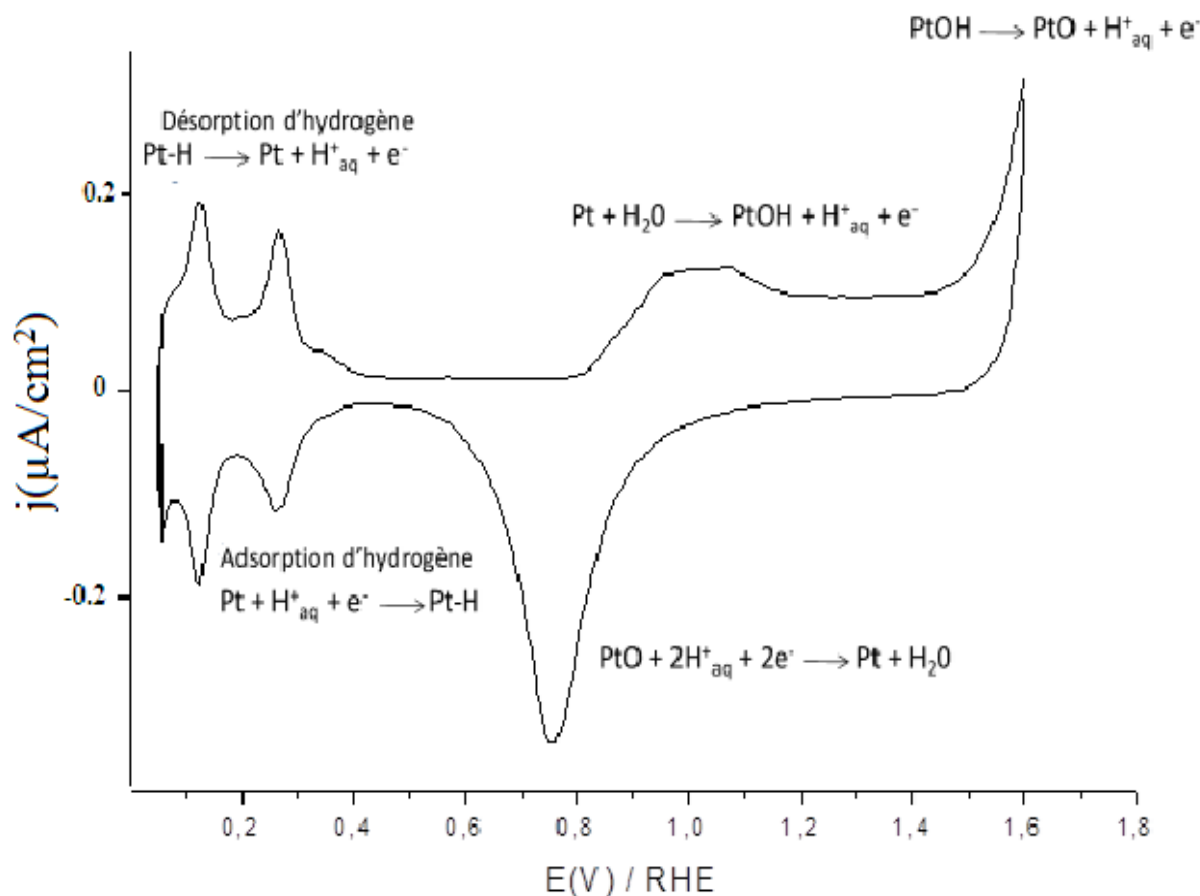


Figure 17 : voltammogramme cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution de H_2SO_4 0.5M

Électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt

La figure 18 montre le voltammogramme cyclique stable, entre 0.5 et 1.95V, d'une électrode de Ti/SnO₂-Sb dans une solution de H_2SO_4 0.5M. Le voltammogramme ne présente pas de caractéristiques ou de pics voltamétriques remarquables entre 0.65 et 1.75V. Parce que dans cet intervalle de potentiels, les courants observés sont d'origine capacitive [4]. A un potentiel plus positive que 1,8 V, le courant anodique augmente brusquement cela est dû à la réaction d'oxydation de l'eau avec génération/libération de l'oxygène (OER).

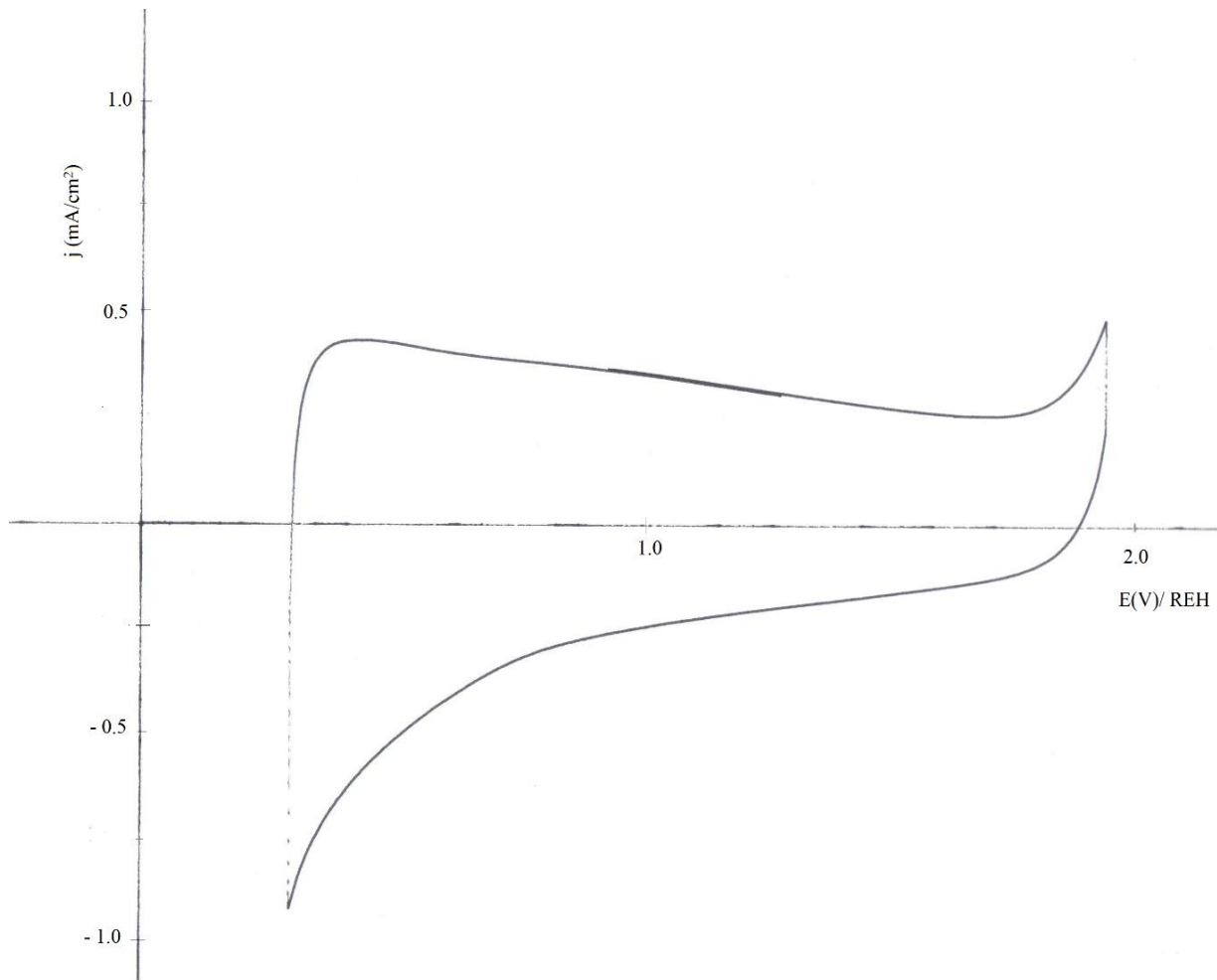
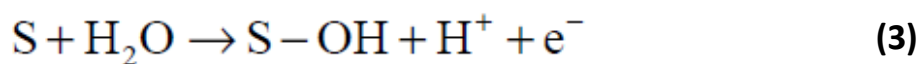
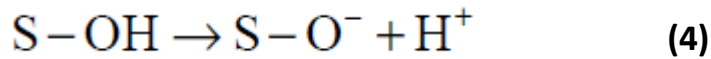


Figure 18 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/SnO₂-Sb immergée dans une solution de H₂SO₄ 0.5M

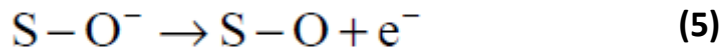
Cette réaction est un processus consistant à générer de l'oxygène moléculaire à partir d'une réaction électrochimique. Selon un mécanisme généralisé, la réaction de dégagement d'oxygène passe par plusieurs étapes, en commençant par la décharge de la molécule d'eau (dans un milieu acide) avec une oxydation du site active de la surface (S) :



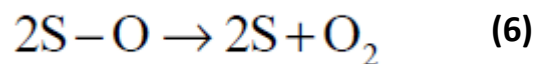
Puis, le complexe formé sur la surface est convertis en un autre intermédiaire :



Suivi de son oxydation :



Et enfin, l'O₂ est libéré à partir de la décomposition de l'oxyde intermédiaire à un état d'oxydation plus élevé :



Aussi, une réduction de courant est observée lors d'une réduction de potentiel à une valeur moins positive que 0.65V. Cette réduction de courant est observée même lorsque la limite anodique supérieure est fixée avant la génération anodique d'oxygène.

Certain auteurs ont attribué ce courant cathodique à la réduction irréversible de la couche d'oxydes d'étain et d'antimoine [4,13,21]. Ainsi, afin d'éviter la réduction électrochimique de l'oxyde créé thermiquement [13,21], il est préférable de ne pas réaliser des voltammogrammes avec une limite inférieure de 0,3 V. Une électrode de Ti/SnO₂ polarisée cathodiquement subit des dégâts graves et ses dépôts poudreux risque de se détacher facilement du support. [4].

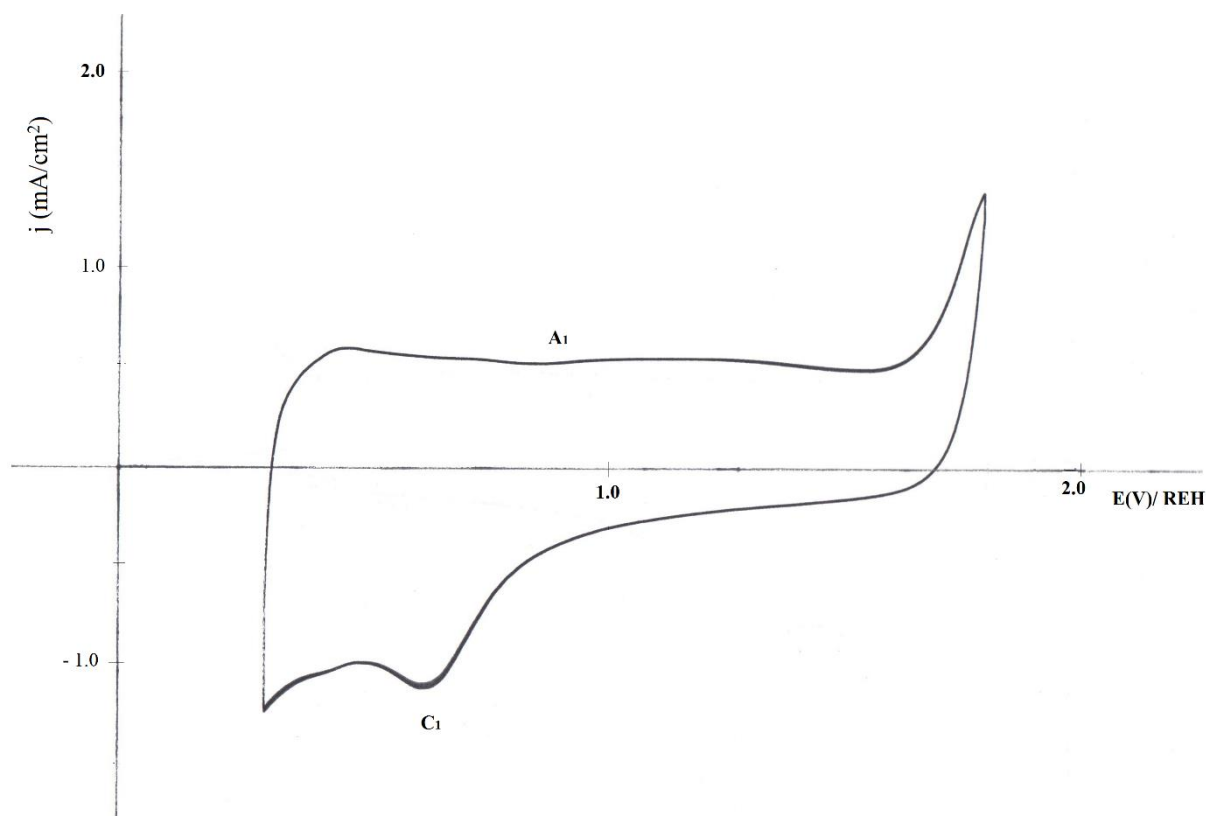


Figure 19 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ immergée dans une solution de H_2SO_4 0.5M

La réponse électrochimique lors de l'introduction du platine dans l'électrode de Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ est représentée sur la figure 19. Cette dernière montre un voltammogramme cyclique stable entre 0,3 et 1,8 V, d'une électrode de Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ dont on remarque a un potentiel plus positif que 0,9V, un courant d'oxydation (A_1), attribué à l'oxydation et à la formation d'oxyde de platine sur la surface [16].

A des potentiels supérieurs à 1.6V, le courant anodique augmente brusquement en conséquence de l'OER. On remarque que la présence du platine dans l'électrode diminue la valeur du potentiel de l'OER, montrant son effet électrocatalytique dans cette réaction [4].

Aussi à un balayage vers des potentiels moins positifs, apparait un pic cathodique (C_1), entre 0,6 à 0,7 V, qui peut être attribué à la réduction des oxydes de platine générée dans le balayage anodique (A_1) [16].

On remarque aussi, dans les deux cas, l'absence des pics les caractéristiques électrochimiques attribuées SnO_2 ou au SbO_5 . Ceci est caractéristique de ses oxydes « non actives ».

En plus, il y apparition du courant cathodique à 0.3V due à la réduction d'oxyde d'étain qui peut provoquer une destruction de l'électrode si on descend encore à une valeur plus inférieure.

Electrode de Ti/RuO₂ :

La figure 20 montre un voltammogramme cyclique stable, entre 0.5V et 1.46V, d'une électrode de Ti/RuO₂ dans une solution de 0.5M H₂SO₄. Le profil voltammétrique obtenu est de type de RuO₂ dans un milieu acide qui se caractérise par la présence de divers processus d'oxydoréduction réversibles. Ce voltammogramme est similaire à ceux obtenu par divers auteurs pour des électrodes de RuO₂ préparés par décomposition thermique [4,30-32] est qui est caractéristique d'un oxyde « active ».

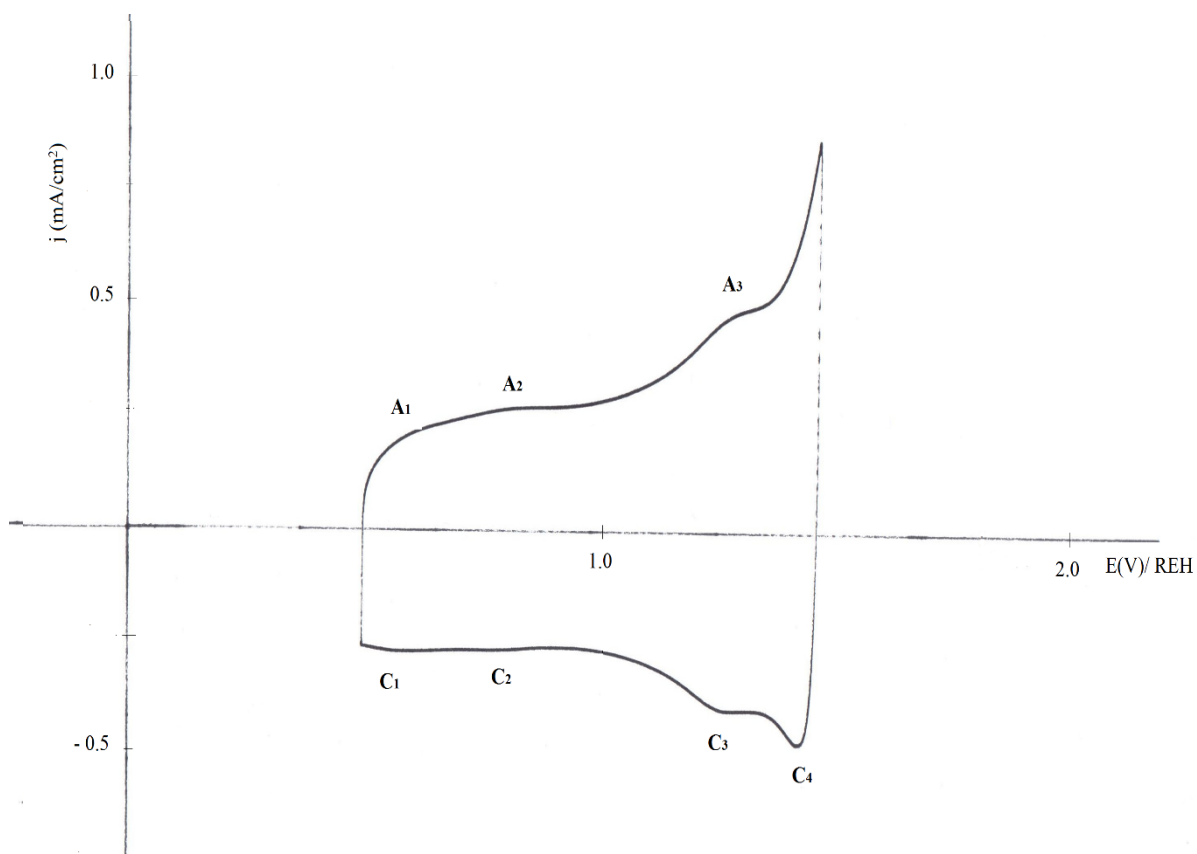
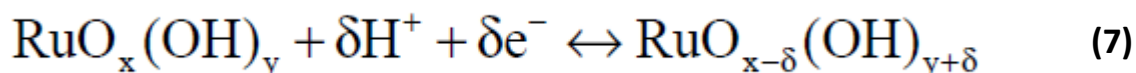


Figure 20 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/RuO₂
immergée dans une solution de H₂SO₄ 0.5M

Les pics observés à 0.6 et 0.8V sont attribués à des transformations superficielles de Ru(II) ↔ Ru(III) (A₁/C₁) et Ru(III) ↔ Ru(IV) (A₂/C₂), respectivement. Tandis que le pic à 1.27V correspond à la paire Ru(IV) ↔ Ru(VI) (A₃/C₃) [4,31,33-34].

Dans ce cas, le mécanisme proposé pour ces transformations se base sur que tout le long des cycles voltammétriques l'électrode, dans l'état solide, est réversiblement oxydée et réduite à travers diverses transitions redox à la surface impliquant l'échange de protons entre les espèces d'oxyde de ruthénium, suivant l'équation [4,30,31] :



L'augmentation remarquée du courant anodique juste après le pic A₃ correspondant à l'OER. Ce dernier apparaît avant que dans le cas de l'électrode Ti/SnO₂-Sb-Pt et indique une activité électrocatalytiques élevée de l'électrode de RuO₂ dans cette réaction.

Le pic cathodique situé aux allants tours de 1.4V (C₄), dans le balayage retour, peut être attribué à la réduction des espèces d'oxydes de ruthénium très oxydés (Ru(VII)), formé durant l'OER. La présence de ce pic n'est pas très fréquente dans les voltammogrammes cycliques de l'électrode de Ti/RuO₂, dans le milieu acide, préparé par décomposition thermique. Par contre, comme on le verra plus loin dans la caractérisation de cette électrode dans une solution de NaOH, ce pic apparaît comme un pic réversible important dans le milieu alcalin, car elle augmente la stabilité de l'état d'oxydation élevé de Ru [31].

IV.3.2.2.b.Caractérisation électrochimique des électrodes dans un milieu basique :

Electrode de platine :

Pour cela, On a appliqué des balayages de potentiel aller-retour répétitifs avec une vitesse élevé ($v = 50 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$) dans une solution d'hydroxyde de sodium 0.5M. La vitesse de balayage permet d'améliorer la reproductibilité des résultats en diminuant les fluctuations dues à des contaminations.

On obtient le voltammogramme cycliques de l'électrode de platine dans la solution de NaOH (figure 21) entre les limites d'adsorption-désorption de l'hydrogène.

Dans ce voltammogramme, on observe deux zones bien définies : la première entre **0.05V et 0.3V**, où apparaît des pics caractéristiques associés au processus d'adsorption-désorption de l'hydrogène et des anions réversiblement adsorbés. La seconde englobe les processus qui ont lieu à des potentiels supérieurs à **0.3V**.

Dans laquelle apparaît, dans le balayage vers un potentiel positif, une augmentation de l'intensité de courant relationnelle en général avec le processus électrochimique associé avec OH^- et H_2O , essentiellement dû au dégagement d'oxygène.

Cette augmentation de l'intensité de courant correspond à l'oxydation de la surface de l'électrode, elle atteint une valeur maximale au environ **1V** dans le cas de l'acide sulfurique. Cette valeur est légèrement inférieure dans le cas de l'hydroxyde de sodium. Au cours du balayage inverse vers les valeurs négatifs, on observe un pic entre **0.7V et 0.8V**, associé à la réduction des oxydes créés sur la surface. L'intégration du courant qui correspond à chaque phénomène permet de mesurer la charge électrique qui lui est associée.

Ce voltammogramme cyclique de l'électrode de platine dans une solution d'hydroxyde de sodium 0.5M est identique à ceux trouvés dans les travaux précédents [16, 28-29]

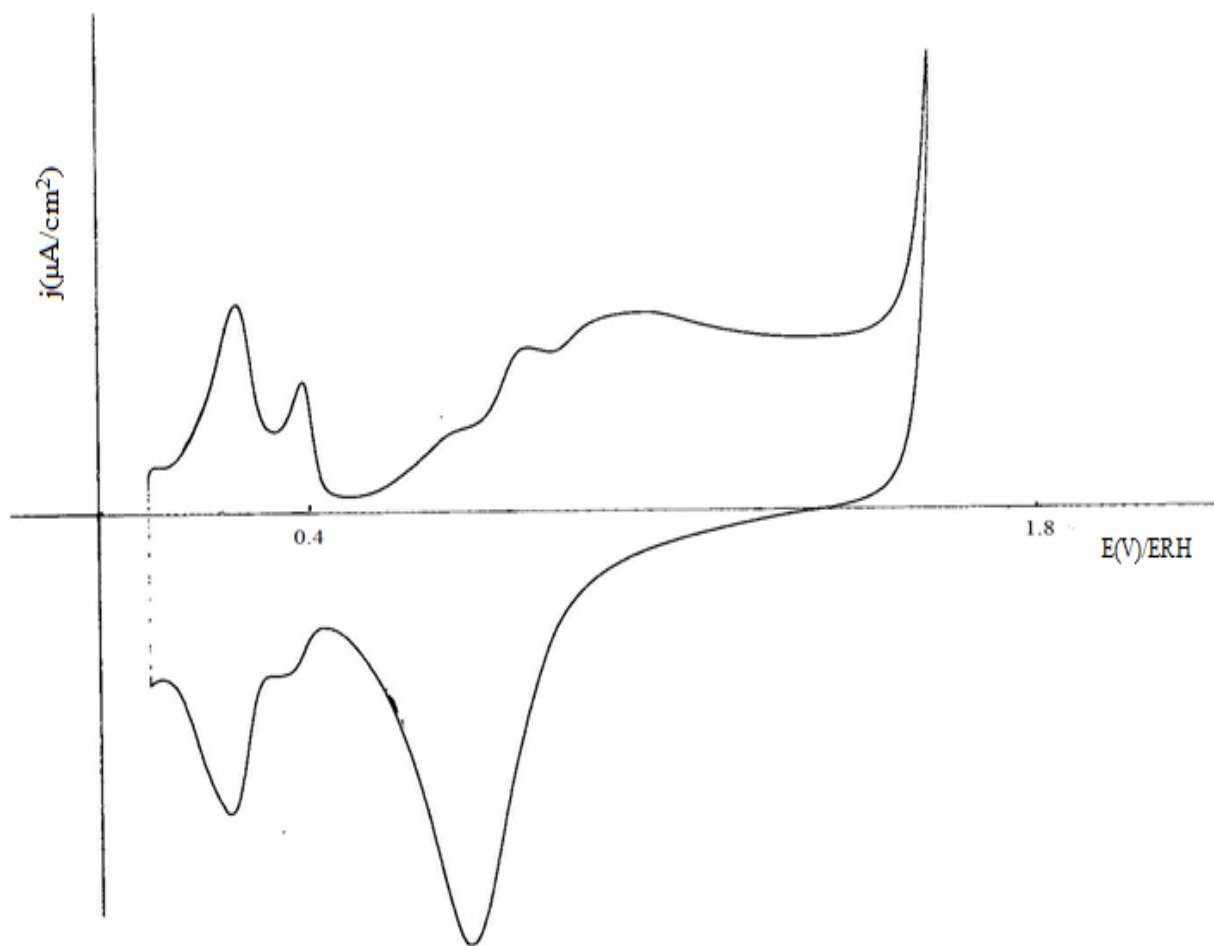


Figure 21 : voltammogramme cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution de NaOH 0.5M

Electrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt

La figure 22 et 23 représente les voltammogrammes cycliques stables, de 0.5V à 1.9 et de 0.5V à 1.8V, des électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt, respectivement. Les voltammogrammes sont enregistré dans une solution de NaOH 0.5M. Ils représentent une réponse électrochimique similaire à celle du milieu acide (figure18 et 19) :

L'électrode de Ti/SnO₂-Sb, dans un milieu basique, ne présente pas de pics voltamétriques remarquable à cause de son caractère non actif, qui est due dans ce cas à l'influence de l'électrolyte et/ou pH.

Si on ajoute le platine à l'électrode de Ti/SnO₂-Sb, le voltammogramme montre, dans ce cas, les deux processus attribué à la formation et à la réduction des oxydes de platine sur la surface (A₁/C₁).

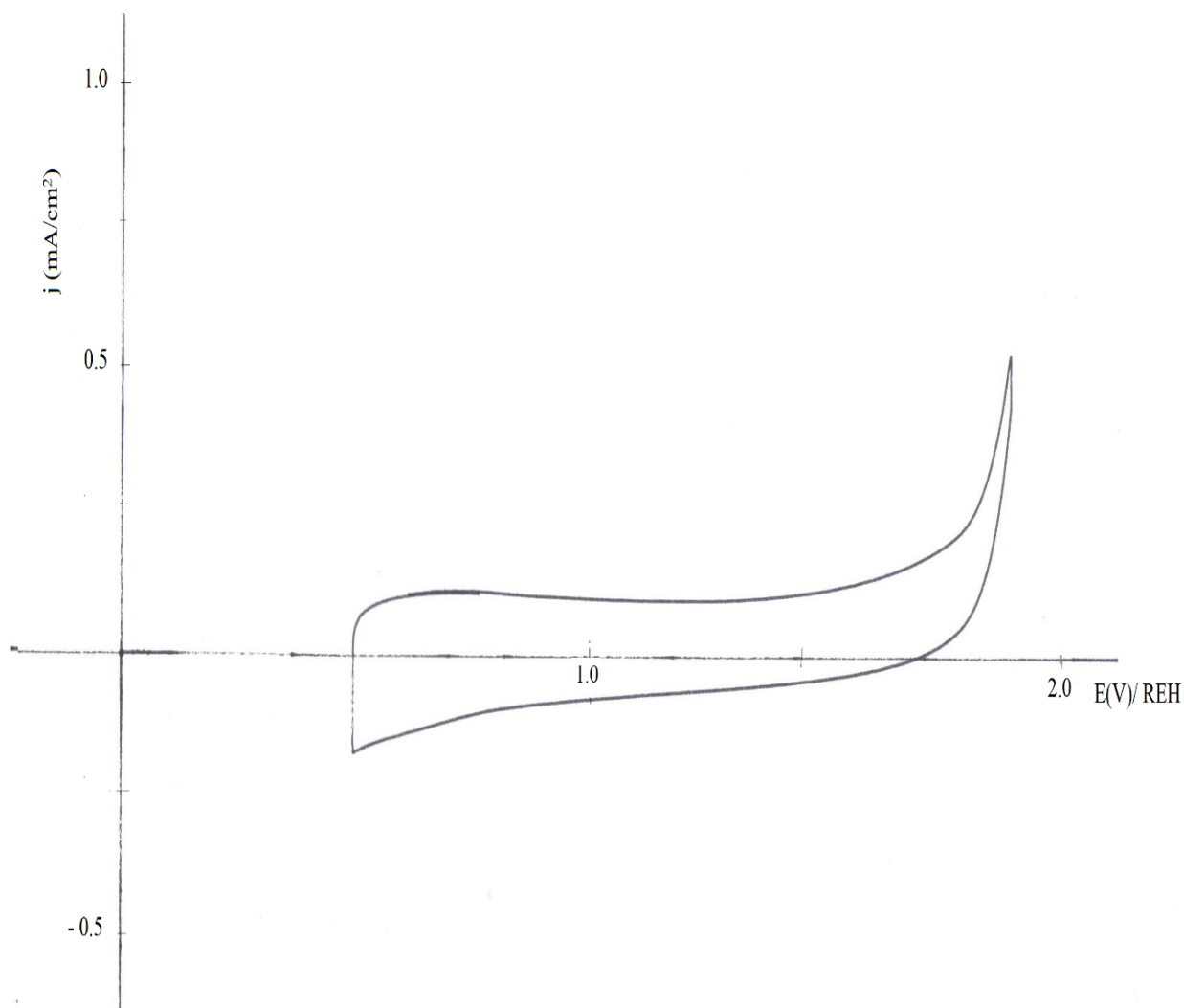


Figure 22 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/ SnO₂-Sb
immergée dans une solution de NaOH 0.5M

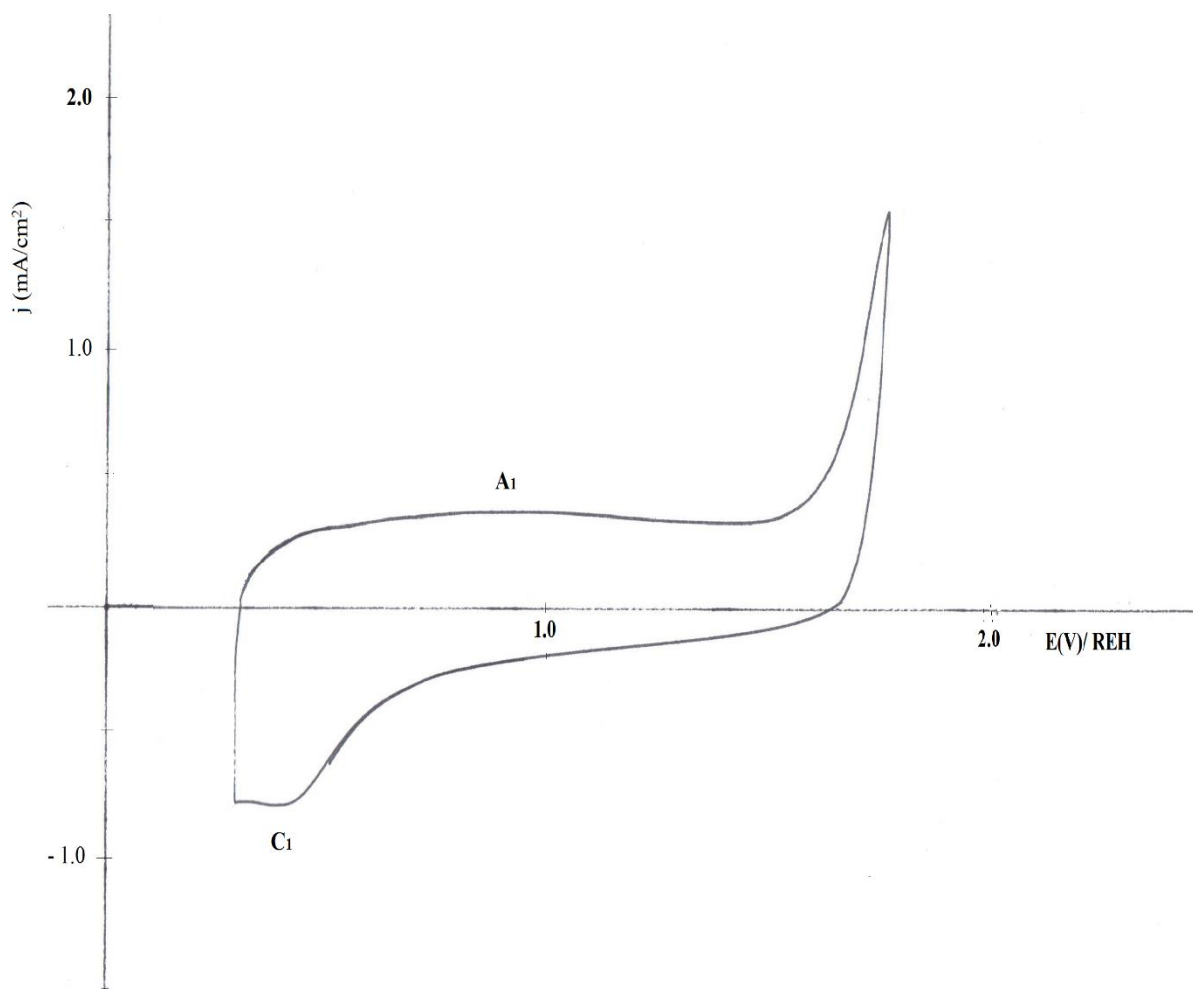


Figure 23 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ immergée dans une solution de NaOH 0.5M

Electrodes de RuO_2 :

La figure 24 présente un voltammogramme cyclique stable, entre 0,3 y 1,55V, d'une électrode de Ti/ RuO_2 dans une solution de NaOH 0.5M. Comme on peut observer, le profil voltammétrique obtenu présente divers processus redox réversibles (oxyde « active »), caractéristique de RuO_2 dans le milieu basique [4,30-31]

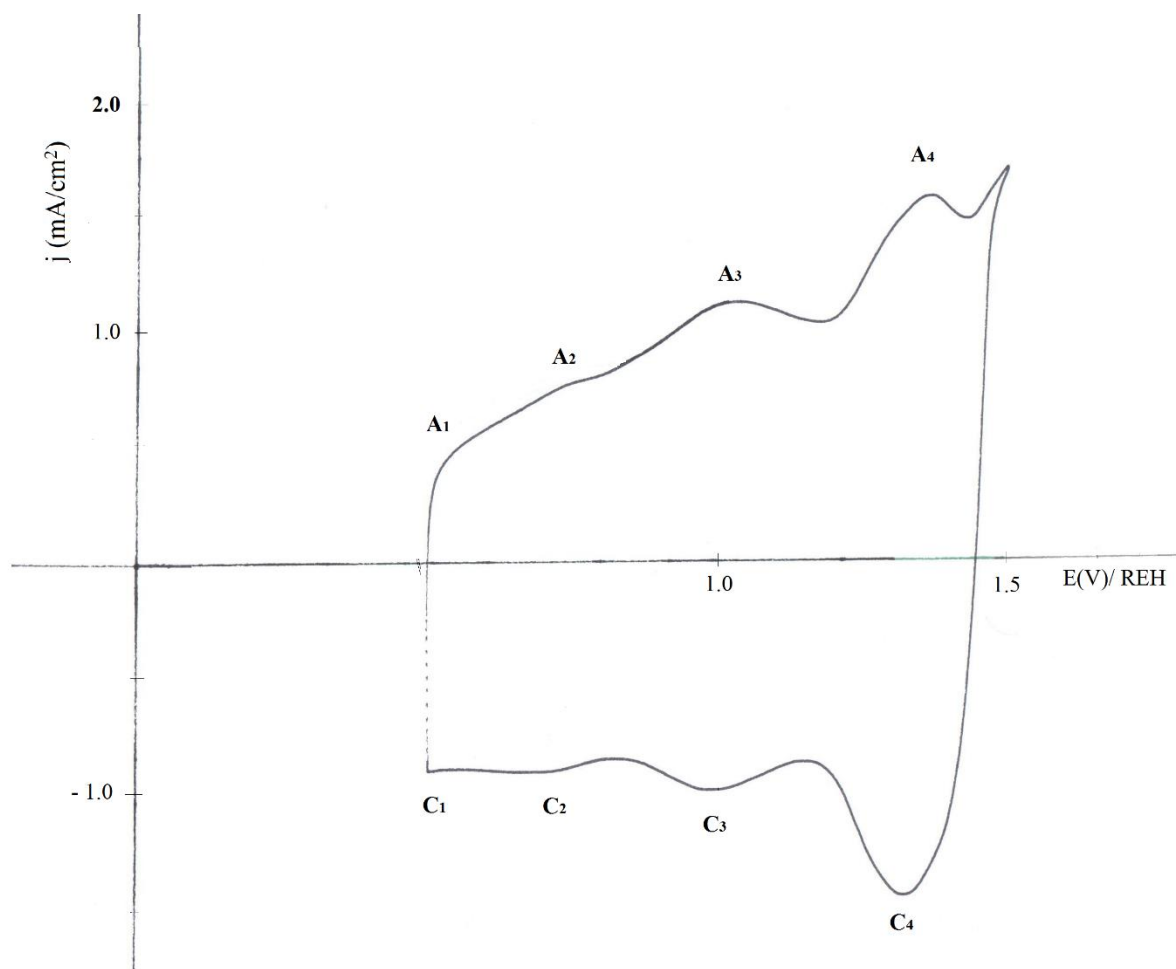


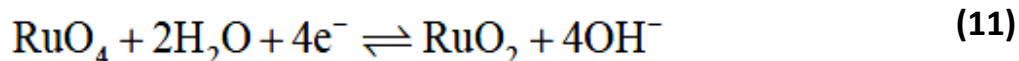
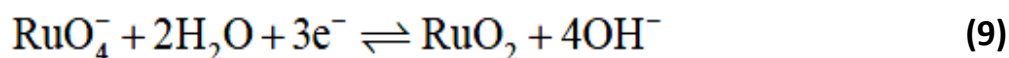
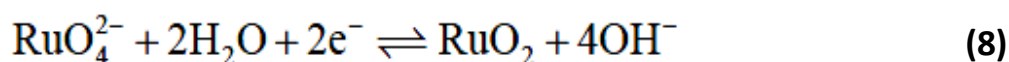
Figure 24 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/ RuO₂
immergée dans une solution de NaOH 0.5M

Par rapport au voltammogramme cyclique obtenu dans le milieu acide, on remarque ici (figure 24) une apparition d'un pic réversible important (pic A₄) juste avant la réaction de dégagement d'oxygène à un potentiel de 1,34 V. Tandis que le pic A₃ devient plus étroit et plus distincts, les pics A₁ et A₂ s'élargissent et deviennent moins visible ; et le pic A₃ s'est déplacé à un potentiel moins positif. Ces caractéristiques voltamétriques montrent une activité élevée, dans le milieu basique, des processus d'oxydoréduction de la surface de Ru.

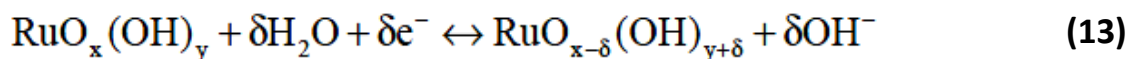
Dans un milieu basique, les pics sont attribués à la transformation, à la surface de Ru(II) $\leftrightarrow$ Ru(III) (A_1/C_1) et Ru(III) $\leftrightarrow$ Ru(IV) (A_2/C_2) qui apparaissent à 0,55 et 0,75V, respectivement. Tandis que le processus correspondant à Ru(IV) $\leftrightarrow$ Ru(VI) (A_3/C_3) apparaît à 1.03V.

Le pic A_4 situé aux allants tours de 1.4V (A_4/C_4) sera attribué à la formation et à la réduction des espèces d'oxyde de ruthénium plus oxydé comme Ru(VII) et/ou Ru(VIII) [4,30-31].

Parmi les réactions électrochimiques impliquées, on peut citer :

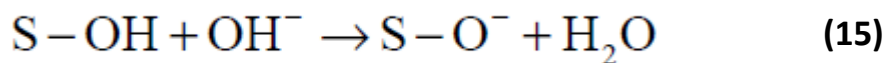
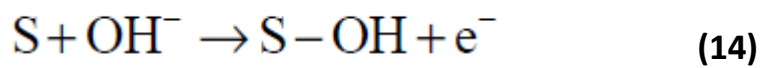


Bien que les transitions A_1 - A_4 (*figure 24.*) sont réalisées dans un milieu basique, le mécanisme proposé pour les solutions à pH plus élevés implique aussi l'échange de protons entre les espèces de ruthénium oxydées et, par conséquent, comparé à celui de l'équation présentée dans le milieu acide, mais au lieu de l'échange des protons (H^+) dans un milieu acide, c'est les protons OH^- et l'eau, qui agissent comme une espèce de donnanse de protons [4].

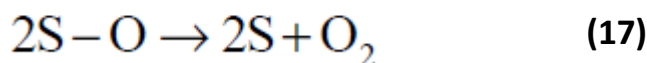
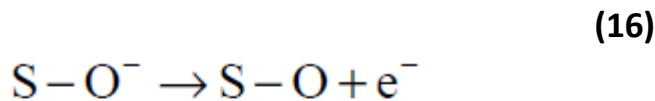


Comme dans un milieu acide, on peut également générer les espèces de Ru à un état d'oxydation élevé mais en raison de cette instabilité dans le milieu et à que sa formation peut être impliquée et / ou chevauchée avec l'OER, on le distingue seulement à la réduction (voir *figure 20*)

Cependant, le mécanisme généralisé de dégagement d'oxygène dans un milieu basique présente quelques différences par rapport au milieu acide. Au lieu de l'intervention des molécules d'eau dans la première et la seconde étape de dégagement de l'oxygène. Dans un milieu basique intervient les groupes hydroxyle (OH^-) :



Les autres étapes sont similaires à celles proposées pour un milieu basique :



IV.4. CARACTERISATION PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

L'adsorption irréversible est une chimisorption. Elle est caractérisée par le fait que la liaison qui s'établit entre le substrat et l'adsorbat aboutit à la formation de composés superficiels stables dans un large domaine de conditions physico-chimiques.

Ainsi le solide à la surface duquel ces composés ont été formés peut être extrait du milieu qui les a vus prendre naissance sans qu'ils ne s'altèrent.

Une attention toute particulière doit être portée à la propreté du système. Une mauvaise électrode et/ou un système impropre rendront quasi-impossible la reproductibilité des résultats. Il est donc important de mentionner la façon dont se sont déroulées les expériences présentées dans le présent document.

IV.4. 1. Nettoyage des cellules électrochimiques :

En tenant compte de la présence de petite quantité d'impuretés, spécialement de type organique, qui affecte de manière décisive le comportement électrochimique de l'électrode de travail. Il est nécessaire de réaliser un rinçage méticuleux de la cellule préalablement à la réalisation de n'importe quelle expérience.

Avant chaque expérience, la verrerie est plongée dans une solution acide de permanganate de potassium (0,1M) pendant 24 heures. Suivit d'un rinçage avec une solution acide diluée de peroxyde d'hydrogène pour enlever l'excédent de permanganate. Par la suite, elle est rincée abondamment et plongée dans l'eau ultra-pure et, finalement, la cellule est remplis l'eau ultra pure et bouilli, sur une plaque chauffante, pendant 20 minutes environ à plusieurs reprises, avec un rinçage après chaque fois.

IV.4. 2. Nettoyage des électrodes :

L'électrode de référence, est rincée plusieurs fois avec l'eau ultra pure. La contre-électrode et les électrodes de travail en platine sont soumises à une technique de nettoyage développée par Clavilier et col [16] (traitement thermique) avant leurs introductions dans la cellule. La méthode se base sur l'utilisation des propriétés catalytiques du platine pour l'oxydation de la matière organique à des températures très hautes, la production fondamentale est le CO₂ et consiste à :

- 1- Rincer l'électrode avec l'eau ultra pure.

- 2- Chauffé avec une flamme gaz-oxygène à environ 1300°C.
- 3- Laisser refroidir à l'air libre jusqu'à une température de 300°C.
- 4- Rincer à nouveau avec l'eau ultra-pure, de manière qu'une goutte reste sur la surface évitant l'adsorption des impuretés que pourrait contenir l'atmosphère.

Pour les autres électrodes de travail qu'on a utilisées, leurs surfaces aussi doit être parfaitement propre. Pour cela, une mesure galvanostatique qui consiste à imposer un courant constant spécifique, selon la stabilité de chaque électrode *figure 7*, afin d'éliminer les résidus adsorbés souvent dans le cas de polymérisation de composés. Le protocole de nettoyage sera toujours le même selon le Tableau 1.



Figure 25 : protocole de nettoyage des électrodes d'oxyde métallique.

Tableau 2 : protocole de nettoyage des électrodes d'oxyde métallique

électrode	Intensité de courant (mA)		Temps (min)
	H ₂ SO ₄ 0.5M	NaOH 0.5M	
Ti/RuO ₂	10	20	5
Ti/SnO ₂ -Sb (13%)-Pt (3%)	20	20	5
Ti/SnO ₂ -Sb (13%)	10	20	5

IV.4. 3. Procédure analytique :

Il est nécessaire d'éliminer aussi l'oxygène présent dans la solution avant n'importe quelle expérience comme il peut interférer sur les mesures. Cette élimination est obtenue en faisant glisser un courant d'azote durant 30mn avant de commencer. Et, au cours de toutes nos expériences, on le maintien à l'intérieur de la cellule.

Pour vérifier que la cellule est propre, on réalise une voltammétrie dans un électrolyte support (la solution acide de H_2SO_4 ou basique de $NaOH$) en utilisant pour cela l'électrode de travail qui nous intéresse sensible à la présence de petites quantités des impuretés. Si la cellule est propre, les voltammogrammes cycliques entre les limites d'adsorption-désorption de l'hydrogène doit être identique à ceux obtenues dans les même conditions lors des recherches précédentes.

La répétition des cycles voltamétriques laisse inchangée leurs formes. Dans ce cas, on peut continuer la procédure expérimentale.

Une fois cette vérification est réalisée, on continue de la manière suivante :

- 1- Les électrodes sont soumises aux traitements antérieurs déjà indiqués et transféré le plus rapidement possible à la cellule qui contient l'électrolyte avec laquelle nous allons réaliser les expériences.
- 2- On continue à introduire à la solution un air d'azote contrôlé.
- 3- On enregistre dans un premier moment le voltammogramme entre les limites d'adsorption-désorption de l'hydrogène.
- 4- Maintenant que l'électrode de travail est propre, on continue dans les limites que nous voulons étudier.

Ces électrodes doivent subir ce traitement avant et après chaque expérience électrochimique.

IV. CONCLUSION :

Les principales conclusions tirées des résultats présentés dans cette partie sont :

- La technique de voltammétrie cyclique a montré que les oxydes de SnO_2 -Sb et RuO_2 utilisés dans cette étude présente un caractère "inactif" et "actif", respectivement, typique de ces électrodes ; et le platine Pt dans l'électrode de Ti/ SnO_2 -Sb (13%)-Pt (3%) sont les composants actifs qui déterminent la réponse voltamétrique dans les deux cas H_2SO_4 , NaOH. Cette technique a également confirmé la dissolution et/ou la perte de la couche d'oxyde, avec formation d'une couche intermédiaire de TiO_2 comme causes possibles de la désactivation des deux électrodes.

- D'autres techniques ont été utilisées aussi dans cette partie pour une caractérisation physico-chimique de l'électrode telle que la Microscopie Electronique à balayage (MEB) et microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX), la Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS), la Diffraction de Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique de Transmission (MET).

Ces techniques ont permis de confirmer la composition et les propriétés des électrodes qu'on va utiliser pour l'électro-adsorption de l'o-crésol.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Alina Maria Anghel, Thèse de doctorat, Nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique, Université du Québec (2009).
2. Abdelhafid Zahhaf, Thèse de doctorat, Etude d'adsorption et d'électroadSORPTION des métaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbants. Université de Sidi Bel Abbès (2012).
3. J.M. Pingarrón, P. Sánchez, Química Electroanalítica: Fundamentos y Aplicaciones. Editorial Síntesis (1999).
4. Raúl Berenguer Betrián, Thèse de Doctorat, Nuevos Métodos Electroquímicos De Regeneración De Carbón Activado Y Tratamiento De Fenol En Aguas Residuales Industriales, Université d'Alicante (2010).
5. Emilia Morallón, Thèse de Doctorat, Comportamiento electroquímico de electrodos monocristalinos de platino (Pt(111), Pt(110) y Pt(100)) en medio alcalino. Adsorption irreversible y oxidation de metanol y formaldehído, Université d'Alicante (1993).
6. Cesar Quijada, Thèse de Doctorat, Reactividad electroquímica en medio ácido de SO₂ sobre electrodos de carbon y metales nobles (Pt, Au, Pd)-Estudio por voltametría cíclica y espectroscopia FT-IRRAS in situ, Université d'Alicante (1997).
7. J. Clavilier, thèse de doctorat, Université de Paris (1968).
8. D. Aberdam, D.R. Durand, R. Faurey, F. El-Omar, Structural changes of a Pt(III) electrode induced by electrosorption of oxygen in acidic solutions : A coupled voltammetry, LEED and AES study. Surf. Sci. 171(2), 303-330 (1986).
9. R.O. Lezna, N.R. de Tacconi, Centeno S.A and Arvia. A.J. Langmuir 7, 1241 (1991).
10. V.K.F. Chia, M.P. Soriaga and A.T.J. Hubbard, Electroanal Chem. 167, 97 (1984).
11. F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, Evaluation of the electrocatalytic activity of antimony-doped tin dioxide anodes toward the oxidation of phenol in aqueous solutions. J. Electrochem. Soc. 152(10), B421-B427 (2005).
12. M. Ferreira, H. Varela, R.M. Torresi, G. Tremiliosi, Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. Electrochim. Acta. 52, 434-442 (2006).
13. F. Vicent, E. Morallon, C. Quijada, J.L. Vazquez, A. Aldaz, F. Cases, Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. J. Appl. Electrochem. 28(6), 607-612 (1998).

14. F. Vicent, Mémoire de licence, Fabricacion y comportamiento electroquímico de ánodos de SnO_2 , Université d'Alicante (1995).
15. F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, J.L. Vázquez Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization. *J.Phys. Chem. B*, 108, 5036-5043 (2004).
16. Montilla Francisco Jimenez, Thèse de Doctorat, Fabricacion y caracterisation de nuevos materiales electroquímicos para la transformación-eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa, Université d'Alicante (2003).
17. Y. Takasu, Y. Murakami, Design of oxide electrodes with large surface area. *Electrochim. Acta*. 45 (25-26), 4135-4141 (2000).
18. M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagemoto, Preparation and properties of Sb-doped SnO_2 /metal substrates by sol-gel and dip coating. *Ceramics International*. 33(4), 625-629 (2007).
19. F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, J.L. Vázquez, Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization. *J.Phys. Chem. B*, 108, 5036-5043 (2004).
20. A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, Preparation and Characterization of Copper-Doped Cobalt Oxide Electrodes. *J. Phys.Chem. B*. 110, 24021-24029 (2006).
21. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, A. De Battisti, Service life of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ anodes *J. Appl. Electrochem*. 27, 970-974 (1997).
22. B. Adams, M. Tian, A. Chen, Design and electrochemical study of SnO_2 -based mixed oxide electrodes. *Electrochim. Acta*. 54, 1491-1498 (2009).
23. J.C. Forti, P. Olivi, A.R. de Andrade, Characterisation of DSA((R))-Type Coatings With Nominal Composition $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ Prepared Via a Polymeric Precursor. *Electrochim. Acta*. 47, 913-920 (2001).
24. S. Trasatti, G. Lodi, Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A. S. Trasatti, (Ed.), Elsevier, Amsterdam. (1980).
25. R.F. Savinell, R.L. Zeller, J.A. Adams Electrochemically Active Surface Area. Voltammetric Charge Correlations for ruthenium and Iridium Dioxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 137(2), 489-494 (1990).
26. F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, A. Benedetti, H. Yamashita, J.L. Vázquez Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 2. XRD and EXAFS Characterization. *J. Phys. Chem. B*, 108, 5044-5050 (2004).
27. JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

28. K. Morakchi, Thèse de Doctorat, Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode en platine modifiée par une membrane polymérique destinée à la détection ionique, Université Badji Mokhtar (Annaba) (2010).
29. Rocío LAPUENTE ARAGÓ, thèse de doctorat, Estudio Voltamétrico Y Espectroscópico De Los Polímeros Creados Por Oxidación Electroquímica De Fenol Sobre Electrodo Metálicos, Université d'Alicante (2000).
30. S. Ardizzzone, G. Fregonara, S. Trasatti, "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochim. Acta.* 35(1), 263 (1990).
31. T.C. Wen., C.C. Hu, Hydrogen and Oxygen Evolutions on Ru-Ir Binary Oxides *J. Electrochem. Soc.* 139, 2158 (1992).
32. I.M. Kodintsev, S. Trasatti, M. Rubel, A. Wieckowski, N. Kaufer, X-ray Photoelectron spectroscopy and Electrochemical Surface Characterization of IrO₂+RuO₂ Electrodes. *Langmuir.* 8,283-290 (1992).
33. K.W. Kim, E.H. Lee, J.S. Kim, K.H. Shin, K.H. Kim, Study on the electro-activity and nonstoichiometry of a Ru-based mixed oxide electrode. *Electrochimica Acta.* 46, 915-921 (2001).
34. F.I. Mattos-Costa, P.de Lima-Neto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochim. Acta.* 44,1515-1523 (1998).

CHAPITRE V
OXYDATION ELECTROCHIMIQUE
DE L'O-CRESOL PAR UNE ELECTRODE
DE PLATINE

INTRODUCTION :

Ce chapitre porte sur l'application de l'oxydation électrochimique du crésol sur une électrode de platine. Cette étude est nécessaire pour comprendre le processus d'électro-oxydation-élimination et de trouver ainsi les conditions idéales pour la transformation et/ou l'élimination partielle ou totale du crésol. La méthode utilisée est une méthode électrochimique qui permettra une faible consommation d'énergie et une haute efficacité dans ces réactions. Les produits obtenus seront caractérisés, en plus de la voltammétrie cyclique, par spectroscopie infrarouge (ATR et in situ) et par spectroscopie UV-vis in situ.

V.1. LE CRESOL :

Le crésol est phénol méthylé. Les phénols dans façon générale sont considérés comme des molécules modèles des effluents contenant des cycles aromatiques. En effet, il se retrouve dans la pétrochimie, les industries pour les textiles, les peintures, les pesticides, les colorants, en pharmacie....

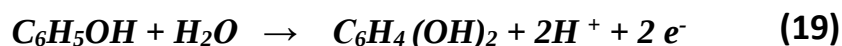
C'est un produit très toxique qui doit être éliminé des milieux aquatiques. Mais au-delà d'une concentration de 5ppm [1], les méthodes biologiques sont inefficaces. Aussi à une concentration inférieure à 4000ppm [1], il rend les traitements économiques tels que l'extraction liquide-liquide inefficaces.

D'où la nécessité des autres méthodes plus complexe pour sa dégradation totale ou partielle donnant des intermédiaire moins toxiques et facilement éliminable par un traitement biologique.

Weiss a cité dans sa thèse en 2006, que la minéralisation électrochimique du phénol se fait selon l'équation suivante : [1]



C'est une réaction qui nécessite 28 électrons mais il suffit de 2 électrons seulement pour modifier sa structure moléculaire et le transformer en hydroquinone. Ce qui mène à dire qu'on a besoin que d'un électron ou deux pour initier l'électro-oxydation des phénols.



V.2. LE PLATINE :

Le platine est un métal noble, choisi et utilisé traditionnellement en électrochimie pour ses propriétés de stabilité chimique dans la plupart des électrolytes, ainsi que pour ses propriétés structurale et mécanique. Les principales caractéristiques du platine sont :

- 1- Une conductivité électrique élevée à haute température [2] ;
- 2- Un point de fusion élevé (1769°C) [3] ;
- 3- Une bonne stabilité chimique (résistance à l'oxydation) à haute température.
- 4- Le platine cristallise dans le système cubique (réseau F). Le paramètre de la maille cubique est $a = 0,3923 \text{ nm}$.

Le platine est connu, par son activité catalytique liée à la présence d'oxydes de surface qui apparaissent en fonction du potentiel de travail utilisé et qui sont impliqués dans de nombreux processus d'oxydo-réduction des composés organiques.

V.3. SUIVI DE L'ELECTROADSORPTION DU CRESOL PAR VOLATAMMETRIE CYCLIQUE :

V.3. 1. Expérimental :

Le montage expérimental employé dans la voltammétrie cyclique contient deux cellules électrochimiques à trois électrodes, connecté à un potentiostat Standard Potentiostat Wenking ST 72. Le potentiostat est contrôlé par un générateur de signales EG&G PARC (mod 175).

Sauf indication contraire, le potentiel appliqué varie à une vitesse constante de 50mV/s. Les voltammogrammes obtenue sont enregistrés sur X-Y Philips PM 8133.

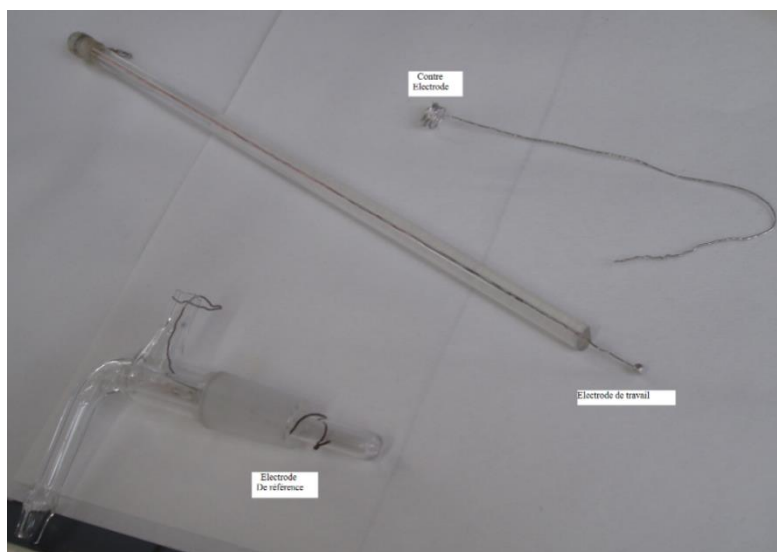


Figure 1 : photos prise des trois électrodes utilisées dans la partie expérimentales

L'électrode de travail, en platine polyorienté, se présente sous forme d'une sphère d'environ 2 mm de diamètre (*figure 1*). L'électrode de référence de type électrode réversible à hydrogène ERH en platine platinisé, mise en contact avec la solution de travail par l'intermédiaire du capillaire « Luggin».

Tandis que la contre électrode est en fil de platine (pur à 99,98 %) dont l'extrémité intérieure est enroulée en forme de spirale.

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré. Les plus utilisés sont l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium qu'on a pris comme exemples dans notre étude.

La solution est préparée dans une cellule permettant l'introduction de l'électrode de travail, de la contre-électrode et de l'électrode de référence.

La deuxième cellule ajoutée ne doit contenir que l'électrolyte support (H_2SO_4 ou NaOH). Contrairement à la première qui contient, en plus, une concentration de crésol à étudier (*figure 2*). Une zone balayage est fixée entre 0.06V et 1.6V.

Les cellules et leurs électrodes doivent être nettoyées méticuleusement, par la méthode décrite précédemment (*chapitre 3*).

Ainsi que l'électrode de travail qui est thermiquement nettoyée et protégée par la suite de l'atmosphère du laboratoire par une goutte d'eau ultra-pure. Puis, elle est transférée à la solution de travail. Les voltammogrammes cycliques sont enregistrés à une fréquence de balayage constante de 50 mV.s^{-1} , à la température de salle. Au cours de ces expériences on maintient à l'intérieur de la cellule une atmosphère d'azote.



Figure 2 : Montage de deux cellules de travail qui contiennent une solution de H_2SO_4 0.5M et dans la deuxième on ajoute 10^{-3}M de crésol.

Lors des mesures, l'électrode est mise en contact avec la solution électrolytique par un ménisque. L'électrode est d'abord plongée dans l'électrolyte pour être ensuite délicatement retirée pour former le ménisque. Les bords du ménisque doivent être parfaitement perpendiculaires à la surface de l'électrode : si elle n'est pas assez élevée, il y a de l'électrolyte sur les bords de l'électrode et un comportement polycristallin est observé ; si elle est trop élevée, il y a un manque d'électrolyte à la surface, ce qui entraîne des courants beaucoup plus petits que prévus. Un bon ménisque permet d'obtenir un bon cycle voltammétrique.

A cette étape, on vérifie d'abord que la cellule est propre et que l'électrode bien nettoyée. Pour cela on a réalisé une voltammétrie cyclique dans les deux électrolytes support déjà choisi. Si c'est le cas, les voltammogrammes cycliques entre les limites d'adsorption-désorption de l'hydrogène doit être identique à ceux obtenues et décrit précédemment dans les même conditions.

Pour procéder à l'électro-oxydation, il est important de déterminer la concentration du crésol utilisé pour l'étude et pour établir la gamme du potentiel de travail dans laquelle on applique un programme de variation du potentiel.

Il s'agit de prendre compte les valeurs de potentiels dans lesquelles se présente les pics. Celles-ci dépendent du milieu et de la concentration du crésol utilisé et, de même, varie aussi la valeur maximale de la Intensité de courant (I) et la largeur des pics.

Des travaux antérieurs effectués sur le phénol [4] ont montré que sa concentration influe sur l'allure des voltammogrammes cycliques. Une concentration élevée du polluant bloquerai la surface de l'électrode. Suite aux résultats décrits dans ces études, nous avons choisi, après quelques tests avec différentes concentration, de travailler avec une concentration de 10^{-3}M de crésol.

En ce qui concerne le choix des valeurs limites de potentiels, on doit prendre en compte les valeurs de potentiel de ces pics. Ces valeurs dépendent du milieu et de la concentration du crésol. Ceci influe sur l'intensité de courant maximale et sur la largeur du pic.

Donc les réactions électrochimiques peuvent être inhibées par l'adsorption de faible quantité de produits sur la surface de l'électrode. Ce phénomène est utilisé aussi pour protéger les métaux contre la corrosion. Il s'agit donc d'une étude qualitative et elle loin d'être quantitative.

Dans notre étude, une vingtaine de spectres ont été enregistrés dans chaque cas. Mais la répétition des cycles voltamétriques laisse inchangée la forme du voltammogramme tant que la limite supérieure du balayage ne franchit pas un seuil placé à un potentiel situé au-dessus de la réaction.

Tout d'abord, l'électrode de platine polycristallin est introduite dans une solution de l'électrolyte sélectionné en présence de l'o-crésol à une concentration de 10^{-3}M . Le potentiel de la double couche d'oxydation de platine doit être contrôlé à 0,3V pour l'acide sulfurique et 0.4V pour l'hydroxyde de sodium.

Ensuite, l'électrode est soumise à une variation de potentiel de balayage de la valeur minimales choisit à 0.06V jusqu'à une valeur maximale de 1.6V et inversement de 1.6V à 0.06V. Ceci donne un voltammogramme cyclique complet et le cycle est répété plusieurs fois selon la nécessité. Tous les voltammogrammes sont enregistrés à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} et à une température ambiante de laboratoire.

V.3. 2. Résultats et discussion :

Nous obtenons les voltammogrammes cycliques montrés dans la *figure 3* et la *figure 4*. Les figures représentent les réponses voltamétriques obtenu dans les différents cycles dans les deux cas des électrolytes support utilisés, avec 10^{-3}M de crésol, dans notre étude H_2SO_4 et NaOH respectivement.

Les deux voltammogrammes cycliques se caractérisent, dans le premier balayage, dans la zone entre 0.06V et 0.5V, par un verrouillage partiel de la réponse caractéristique du platine comme conséquence de la présence du crésol de cette concentration.

Avec l'augmentation du potentiel au-delà de 0.5V, on peut voir l'augmentation de la densité de courant comme preuve de l'oxydation de crésol. Ceci se remarque clairement par la présence d'un pic intense et irréversible qui apparait à 1.36V dans le milieu acide et à 1.48V dans le milieu basique.

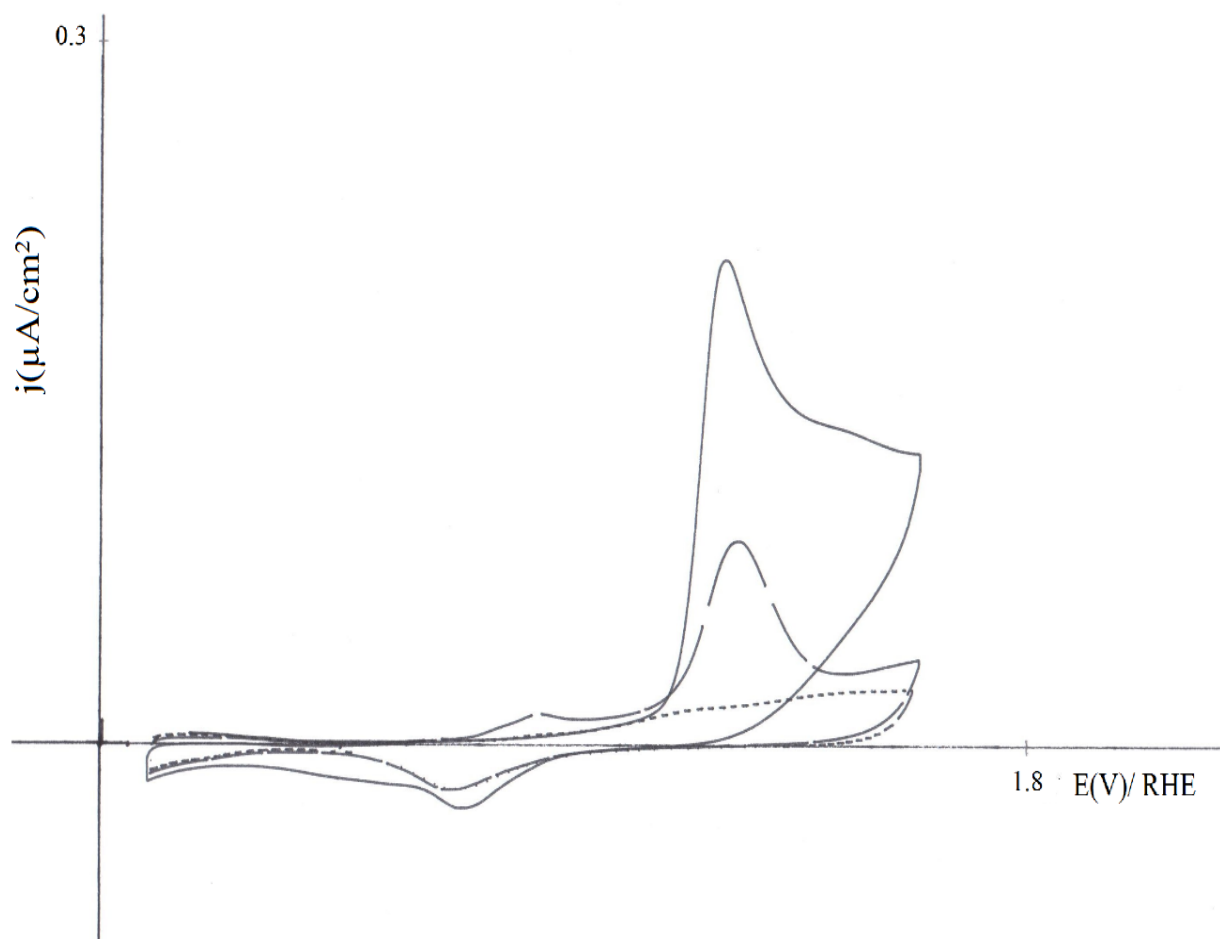


Figure 3 : voltammogramme cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution de 0.5M de H_2SO_4 + $10^{-3}M$ o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second et (---) cinquième cycle.

La densité de courant de ce processus d'oxydation diminue progressivement pour tous les processus, dans le second cycle. Au cours des cycles qui suivent, l'oxydation de l'o-crésol est progressivement empêchée, jusqu'à un voltammogramme d'équilibre atteint au bout de plusieurs cycles successifs.

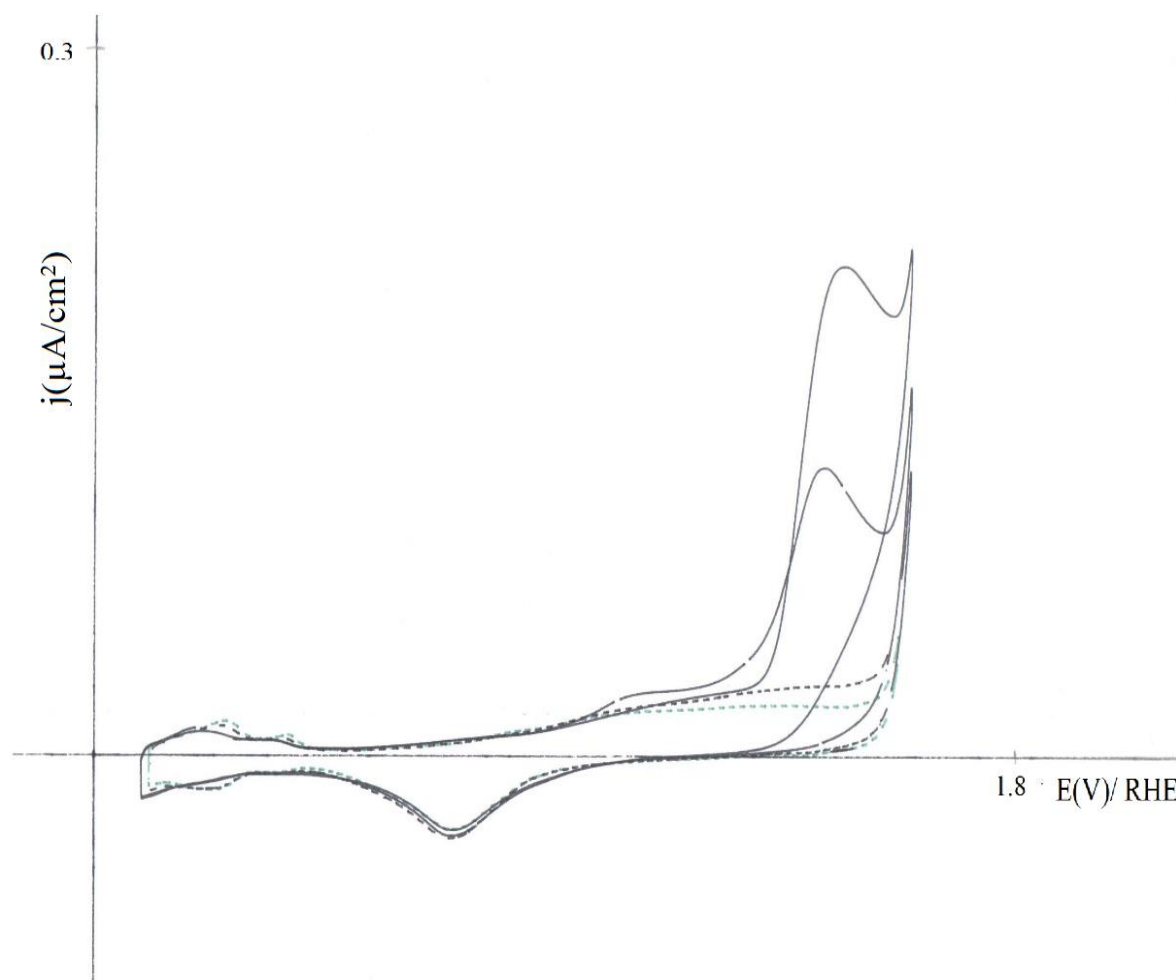


Figure 4 : voltammogramme cyclique d'une électrode de platine immergée dans une solution de 0.5M de NaOH + 10^{-3} M o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième et (-.-) dixième cycle.

Toutefois, dans l'électrolyte basique, les espèces obtenues lors de l'oxydation du crésol sont oxydées à des potentiels positifs plus élevés comme il est indiqué par l'augmentation du courant à des potentiels inférieurs (entre 0,05 et 0,45V) après le premier cycle d'oxydation.

Les pics d'oxydations de crésol sont les seules valeurs qui représentent un comportement différent. Dans le voltammogramme cyclique de la *figure 3*, le pic d'oxydation de crésol qui apparaît à 1.36V, dans une solution de H_2SO_4 , au cours du premier cycle, diminue de 41% dans le second cycle et continue pour diminuer de 82% dans le cinquième cycle.

Tandis que le pic d'oxydation de crésol dans une solution électrolyte d'hydroxyde de sodium (*figure 4*) et qui a apparu à 1.48V, diminue de 22% dans le second cycle, continue jusqu'à 85% dans le cinquième cycle pour atteindre une diminution de 90% au bout du dixième cycle de balayage. Ces résultats sont résumés dans la *figure 5*.

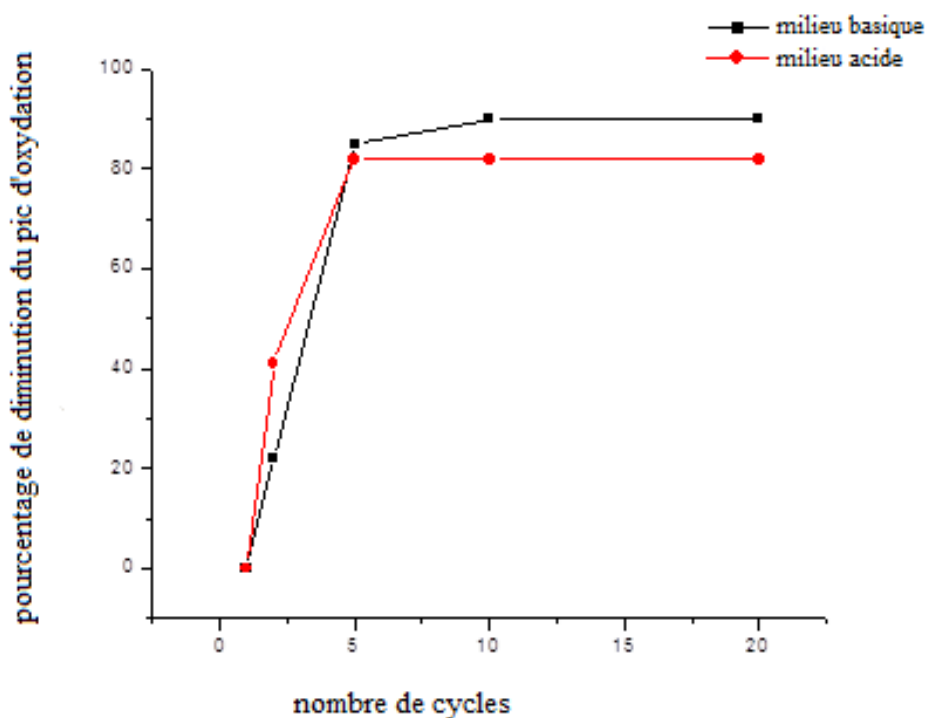


Figure 5 : pourcentage de diminution du pic d'oxydation dans le milieu acide et dans le milieu basique en fonction du nombre de cycles

De ce comportement voltammétriques, on peut affirmer que les produits d'oxydation d'o-crésol bloquent la surface de l'électrode, ce qui empêche l'oxydation de nouvelles molécules de crésol.

Dans le balayage retour (inverse) de potentiels apparaît un pic, entre 0.7V et 0.8V, associé à des processus de réduction des oxydes créés sur la surface de platine dans le balayage positif (aller).

C'est une adsorption chimique irréversible. Elle est caractérisée par le fait que la liaison qui s'établit entre le substrat et l'adsorbat aboutit à la formation de composés superficiels stables dans un large domaine de conditions physico-chimiques. Ainsi le solide qui est formé sur la surface de l'électrode peut être extrait du milieu sans qu'il ne s'altère.

Donc, le comportement observé dans les deux cas peut être associée également, en plus de l'oxydation du crésol, à l'oxydation de la surface d'électrode et à la formation d'un film polymère non conducteur sur la surface de cette électrode.

Puisque lors de l'oxydation anodique du crésol, un film de polymères jaunemarron, de consistance pâteuse se dépose à la surface de l'électrode de platine. Sa formation dépend des conditions d'électrolyses ainsi qu'à la température, le milieu, la concentration et la densité de courant qui favorisent son apparition.

Le polymère formé possède une excellente adhésion à la surface, puisque même un fort dégagement d'oxygène ne permet pas son décollement. Ce film de polymère ralentit la réaction d'oxydation du crésol en perturbant le comportement de l'électrode et en formant une couche isolante sur sa surface, comme conséquence de sa faible conductivité électrique. Autrement dit, l'apparition du polymère provoque la passivation de l'électrode.

Pour confirmer l'existence du polymère sur la surface de l'électrode, l'électrode de platine recouverte (modifiée par le polymère), obtenue après cinq balayages dans la solution d'acide sulfurique allant jusqu'à un potentiel égal à 1.6V est retirée de la cellule électrochimique et lavée soigneusement à plusieurs reprises avec de l'eau ultrapure. Ensuite, l'électrode est transférée dans la cellule électrochimique qui ne contient que l'électrolyte de base (sans l'o-crésol). La zone du potentiel est fixée entre 0.06V et 1.6V.

Le voltammogramme enregistré dans ce cas a fourni la réponse de notre électrode modifiée par le film de polymère dans ce milieu acide, et a servi à le comparer avec les caractéristiques de la réponse de platine dans les mêmes conditions.

Le voltammogramme cyclique obtenu dans ce cas (*figure 6*) est nettement différent de celui de l'électrode de platine propre montré dans la même figure pour faciliter la comparaison. La plupart des sites actifs d'adsorption de la surface de platine sont bloqués, ceci est indiqué par la charge électrique faible enregistrée dans la zone de potentiel entre 0.06V et 0.4V.

L'intensité de courant associé à l'oxyde de surface est plus petite que celle obtenu pour l'électrode de platine propre.

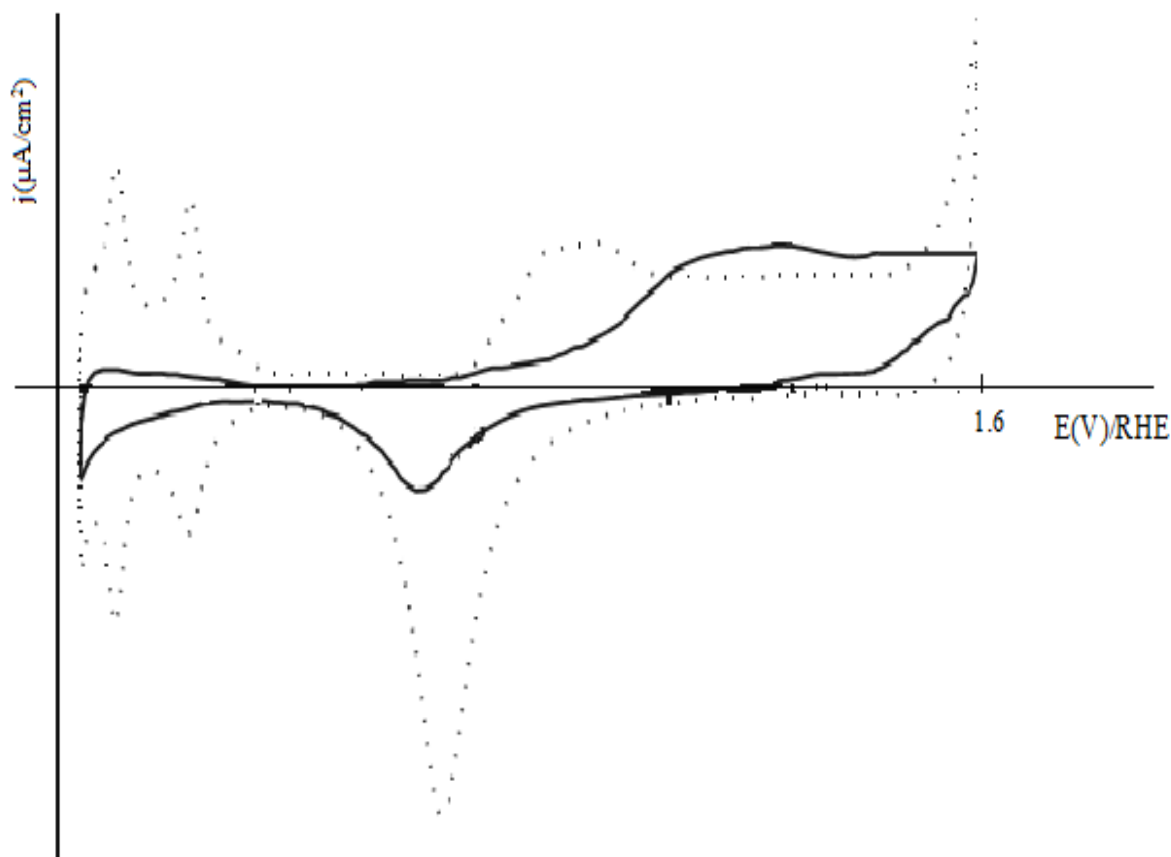


Figure 6 : voltammogramme cyclique d'une électrode de platine modifiée par le crésol (—) et une électrode propre (.....) immergée dans une solution de H_2SO_4 0.5M.

De la même façon, on a transféré l'électrode de platine recouverte (modifiée par le polymère), obtenu après dix balayages dans la solution d'hydroxyde de sodium de la cellule électrochimique en la lavant soigneusement à plusieurs reprises avec de l'eau ultrapure. La deuxième cellule électrochimique ne contient que l'électrolyte de base (NaOH 0,5 M sans l'*o*-crésol) comme montré dans la *figure 2*. Une zone le balayage est fixée entre 0.06V et 1.5V.

Le voltammogramme enregistré dans ce cas a fourni la réponse à notre électrode modifiée par le film de polymère dans ce milieu basique, et a servi à le comparer avec les caractéristiques de la réponse de platine dans les mêmes conditions.

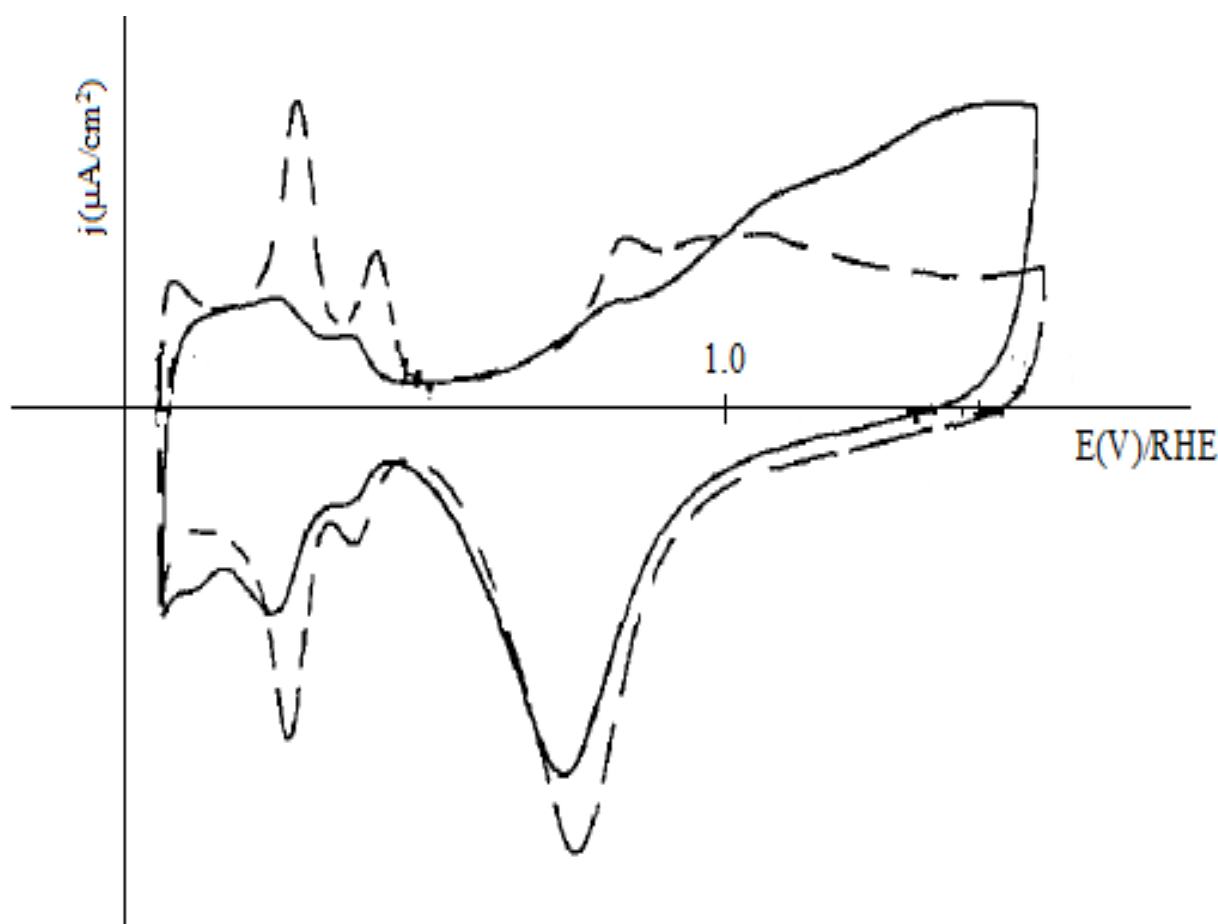


Figure 7 : voltammogramme cyclique d'une électrode de platine modifiée par le crésol (—) et une électrode propre (----) immergée dans une solution de NaOH 0.5M

Le voltammogramme cyclique obtenu dans ce cas (figure 7) est nettement différent de celui de l'électrode de platine propre montré dans la même figure. La plupart des sites actifs d'adsorption de la surface de platine sont bloqués, ceci est indiqué par la charge électrique faible enregistrée dans la zone de potentiel entre 0.06V et 0.5V.

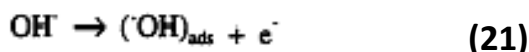
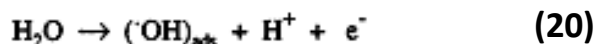
La densité de courant associé à l'oxyde de surface a diminué par rapport à celle obtenu pour l'électrode de platine propre.

En conclusion, L'oxydation de crésol est favorisée dans le milieu acide : oxydation après 5 balayages contre 10 dans NaOH. Ceci confirme les résultats montrés dans d'autres études.

Dans le milieu basique, pour le cas des phénols de façon générale, la concentration des phénates est maximale et les réactions conduisent à la formation des phénates radicalaires. Cette condition limite l'oxydation des phénols en quinones [5]. Ceci est favorisé dans Le milieu acide par la présence de plusieurs réactions de couplage -CC-. [4]

En réalité, la première étape avant l'oxydation de l'o-crésol est celle de l'électrolyse de l'eau. Elle se produit avant le dégagement d'oxygène. Cette étape produise des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ adsorbés directement sur la surface de l'électrode. Ces radicaux, supposés les intermédiaires lors des mécanismes anodiques de transfert d'oxygène pour les espèces organiques, sont formés selon la réaction spécifique du milieu :

- Acide :

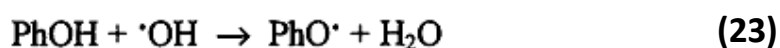


- Basique :



Dans ce cas, on prend en considération la décharge du milieu.

Notant que la réaction d'oxydation de l'o-crésol ne dépend pas du type d'électrode à condition qu'elle soit polarisée anodiquement. C.à.d. que les caractères catalytiques des électrodes n'ont pas beaucoup d'importance. Ceci facilite la formation des radicaux phénoxy dans le milieu basique et la réaction de transfert électronique entre le phénate et l'électrode est directe. Tandis que dans le milieu acide, les radicaux hydroxyles ne font que participer à l'oxydation des phénols, donc c'est une réaction indirecte avec l'électrode. Dans ce cas, il y a d'abord une réaction chimique avec les radicaux hydroxyles avant la formation des radicaux phénoxy :



Pour mieux comprendre ce qui se passe vraiment pour le crésol et en se basant sur le mécanisme d'oxydation électrochimique du phénol, proposée par Gattrel [6] en 1990 et repris par Schaller [5] en 1996, et le mécanisme de d'oxydation des crésols, dans un milieu acide et dans un milieu basique, proposé par Santos [7], on a pu proposer un mécanisme d'oxydation électrochimique de l'o-crésol.

Le mécanisme représenté dans la *figure 8* confirme la polymérisation de l'o-crésol sur la surface de l'électrode (*voie A*) inhibé par les radicaux hydroxyles déjà formé par électrolyse de l'eau. L'oxydation peut provoquer aussi la formation des intermédiaires (*voie B*) comme le méthylhydroquinone et le méthylbenzoquinone. Cette oxydation peut continuer ou attribuer, selon les conditions opératoires, à l'ouverture des cycles aromatiques et à la formation des acides carboxyliques qui peuvent aussi s'oxyder à leur tour. Ce qu'on appelle la combustion en CO₂.

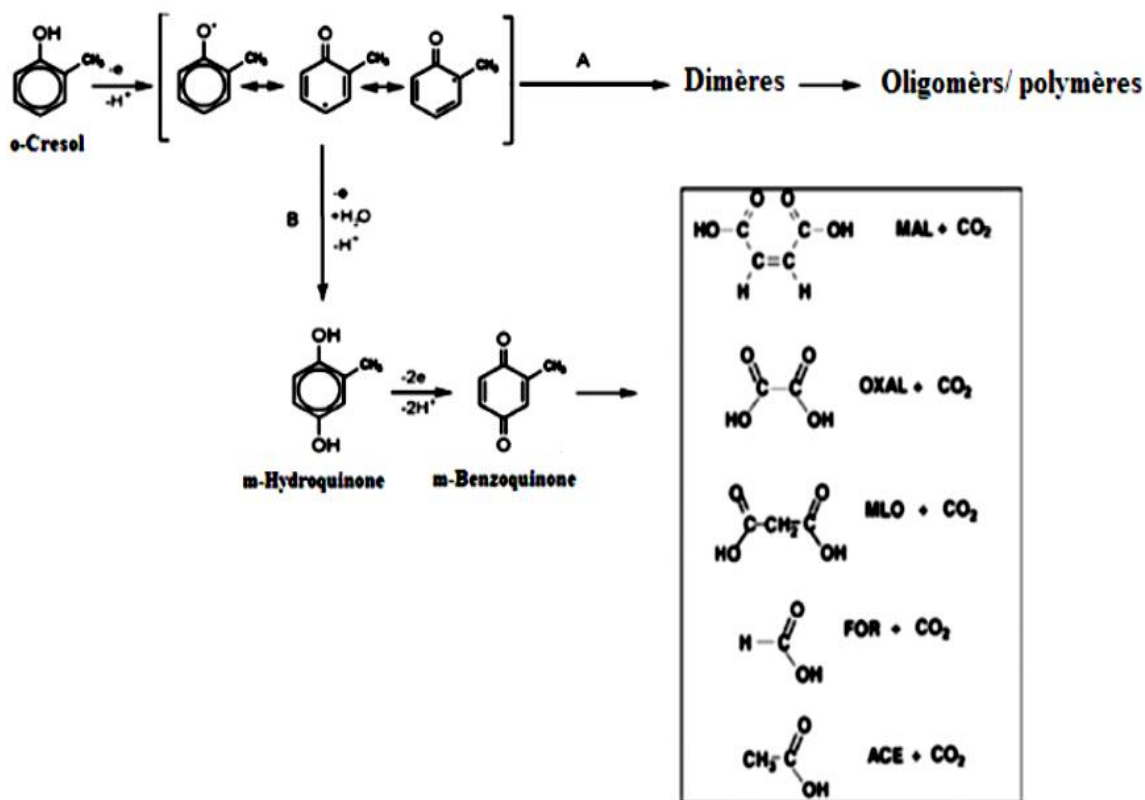


Figure 8 : mécanisme d'oxydation électrochimique de l'*o*-crésol

A l'aide de la voltammétrie cyclique, on a pu prouver la formation d'un polymère sur l'électrode de platine en conséquence de l'oxydation électrochimique du crésol dans l'acide sulfurique et dans l'hydroxyde de sodium. Cette technique, utilisée dans ce travail spécialement pour atteindre le traitement des eaux des produits organique mais, aussi, cette méthode est utilisée pour vérifier l'existence du polymère sur la surface de l'électrode de platine et pour obtenir des informations sur les caractéristiques électrochimiques des électrodes modifiées.

Pour confirmer ces résultats, on a choisi de travailler dans la partie suivante dans un milieu acide, dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ 0.5M. Dans cette partie ; on va essayer de comprendre ce qui se passe réellement, sur la surface de l'électrode en caractérisant le produit obtenu sur la surface de l'électrode par IR-ATR et les produits de la solution en utilisant l'IR-in situ et l'UV-Vis-in situ.

V.4. ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR FTIR-ATR DANS UN MILIEU ACIDE

V.4. 1. Expérimental :

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ATR est utilisé pour analyser la structure du polymère obtenu lors de l'oxydation électrochimique du crésol sur une électrode de platine dans une solution de 0,5 M d'acide sulfurique.

Les expériences de FTIR-ATR (*ex situ*) ont été réalisées sur un Nicolet 5700 équipé d'un détecteur MCT (Mercure-Cadmium-Telluride), refroidi à l'azote liquide et muni d'un cristal ATR de type ZnSe (*figure 9*).

L'électrode de travail utilisée est un disque de platine polycristallin 8 mm de diamètre provenant de Goodfellow Metals (pureté 99,99%). Le disque a été installé sur un tube en verre et sa surface est polie à l'aide de poudre d'alumine de différentes tailles (1, 0,3 et 0,05 μm) avant le traitement thermique.

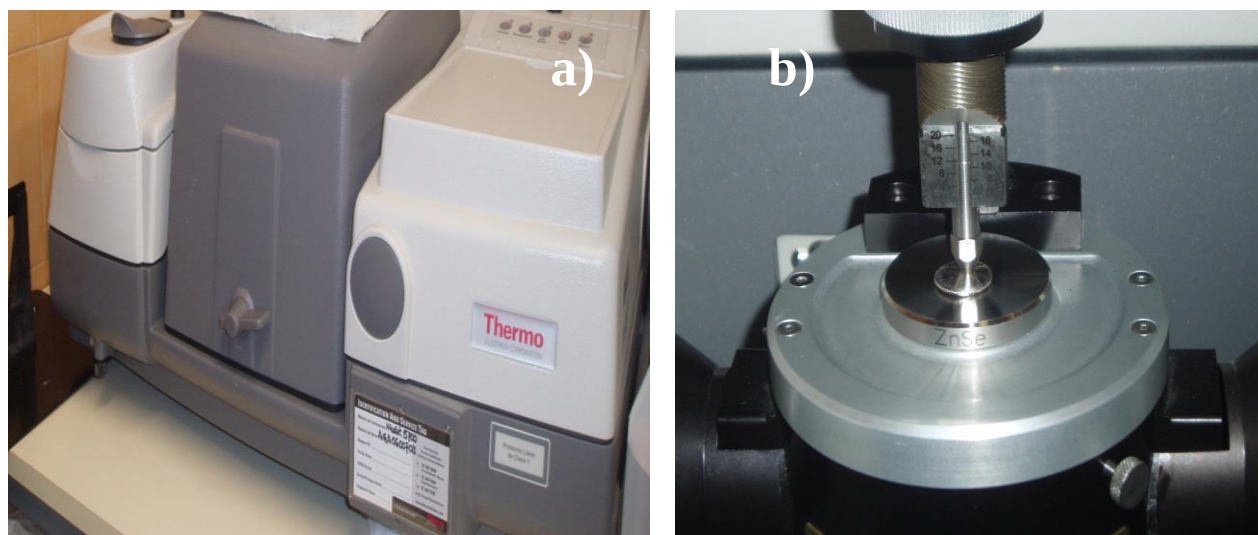


Figure 9 : **a)** Spectrophotomètre FTIR de type Nicolet 5700 équipé d'un détecteur MCT et, **b)** muni d'un cristal ATR de type ZnSe sur lequel on a placé l'électrode de platine modifiée.

Pour réaliser cette analyse, on a fait d'abord subir à l'électrode de travail les traitements de voltammétries décrits précédemment. Commenant par les mêmes traitements thermiques de l'électrode de travail et de la contre électrode.



Figure 10 : cellule électrochimique contenant une électrode de platine immergée à 50% dans une solution de de crésol dans H_2SO_4 0.5M

Par la suite, on a vérifié la propreté de l'électrode de travail. Pour cela, on immerge seulement 50% de cette électrode (*figure 10*) dans une cellule qui ne contient que l'acide sulfurique 0,5 M (l'électrolyte support). Le voltammogramme cyclique obtenu dans ce cas garde la même allure du VC d'une électrode de platine propre dans un milieu acide représenté précédemment dans la *figure 6*.

A ce stade, on a retiré l'électrode de travail de cette première cellule et on l'a immergé, seulement 50% de sa surface, dans une deuxième cellule qui contient une solution de 10^{-3} M de crésol + 0.5M d'acide sulfurique. Pendant 2h, le potentiel est fixé entre 0.06V et 1.8V à une vitesse de balayage fixée à 50 mV.s^{-1} .

Après ça, l'électrode de travail est retirée de la cellule et lavée abondamment avec de l'eau ultrapure pour éliminer l'excès de la solution qui reste en dessus. Ensuite on l'a installée dans un dessiccateur, sous vide dynamique, pendant 24 heures pour assurer un bon séchage.

Ensuite, l'électrode modifiée, par le polymère, est placée sur un cristal en ZnSe tout en exerçant une pression suffisante pour avoir un contact maximal entre le cristal et l'électrode.

Le spectre acquis est composé de 100 interférogrammes et avec une résolution de 8 cm^{-1} . Les spectres obtenus par cette technique de spectroscopie infrarouge fournissent des informations sur l'état dans lequel se trouve le polymère synthétisé au moment de la réalisation de l'expérience par apparition de tous les modes de vibrations possible.

V.4.2. Résultats et discussion :

Le spectre FTIR-ATR du polymère produit par électro-oxydation de 10^{-3}M de crésol dans une solution de $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ pendant 2 heures à $1,8\text{ V}$ représenté dans la *figure 11*.

Le spectre montre plusieurs bandes dans la zone de 1400 à 1600 cm^{-1} lié à la vibration d'élongation $\text{C}=\text{C}$ aromatique. La bande intense à environ 1600 cm^{-1} indique que le film polymère formé a un squelette cyclique aromatique. La bande à 1457 cm^{-1} pourrait être associée à une vibration de valence $\text{C}=\text{C}$ de benzènes tri-substitués, bien qu'elle puisse également contribuer à une vibration de déformation asymétrique C-H des groupes méthyle.

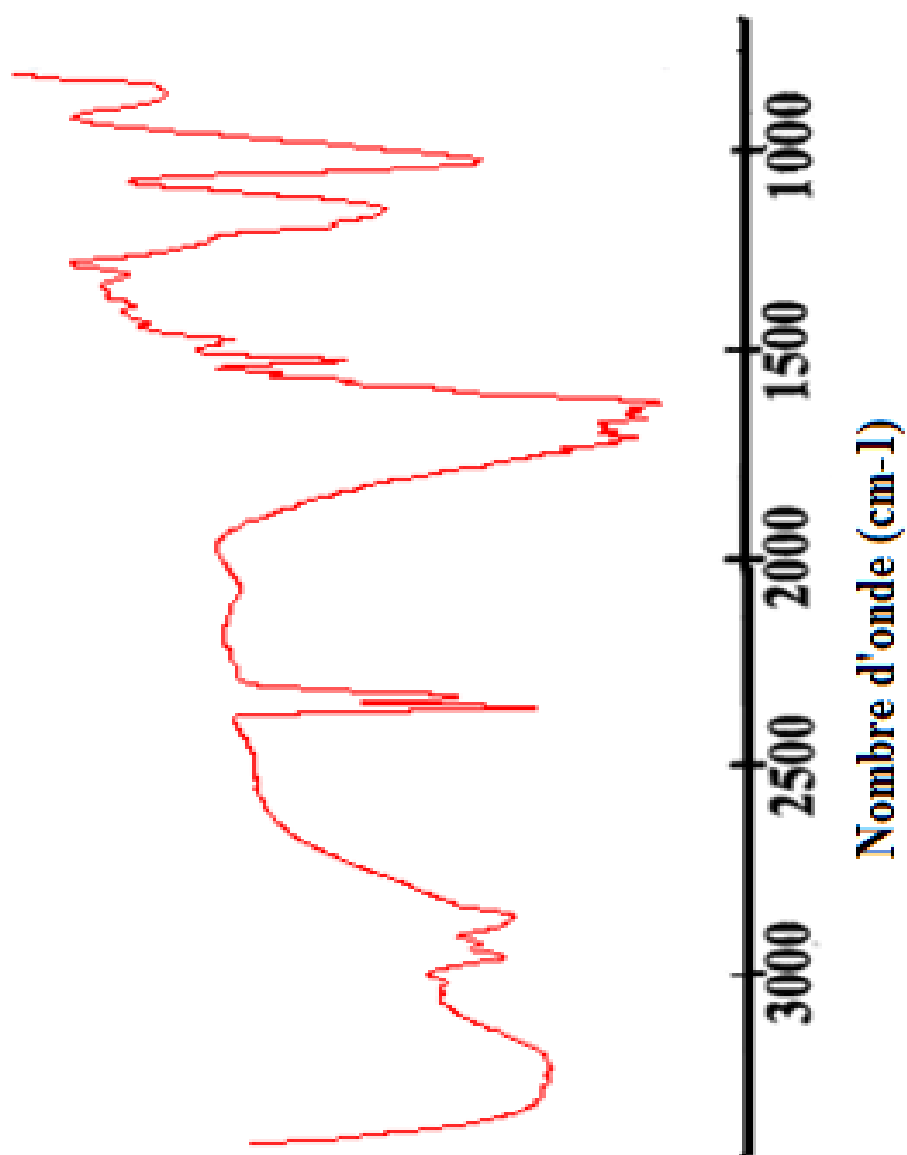


Figure 11 : Spectre FTIR-ATR du film polymère formé à partir de l'o-crésol (polycrésol) sur une électrode de platine pendant 2h. Potentiel limite 1.8V. Solution : 10^{-3}M (o-crésol) dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$.

La bande intense à 1019 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de déformation dans le plan des liaisons C-H dans les cycles aromatiques.

Les bandes larges et intense dans la région $900\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ sont associés aux liaisons symétriques C-O de l'éther et aux vibrations de valences asymétriques ($=\text{C-O}$ -cycle). Donc, le groupe de l'oxygène est maintenu dans le polymère par une liaison éther.

Les bandes de la région $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ pourrait être associé à une vibration d'élongation C-H du méthyle. Les bandes à 2976 et 2934 cm^{-1} sont typiques des vibrations de valence hors plan des liaisons C-H des aryl- CH_3 .

Tandis que la large bande centrée à 2874 cm^{-1} peut impliquer les liaisons de valence C-H en phase et une harmonique de la bande de déformation asymétrique C-H , correspondant généralement à environ 2925 , 2855 et 2740 cm^{-1} , respectivement, dans les méthyl-substitués cycles aromatiques [8-10].

Le spectre montre aussi des bandes très intenses entre 1600 et 1800 cm^{-1} . Ces bandes pourraient être associées à la vibration de valence de la liaison C=O ; la présence de ce groupe indique la formation de groupement *like*-quinone (substances humide).

Cette attribution nous ramène à penser que le polymère formé est oxydé au cours de nos conditions expérimentales. Ceci confirme les résultats trouvés par voltammétrie cyclique.

En résumé, on peut dire que le polymère formé dans nos conditions expérimentales ne présente pas une structure définie : Il comprend probablement différents oligomères de liaisons C-C ou C-O-C et certaine structures oxydé contenant des fonctions quinones.

Marystela et al [11] ont étudié les films polymères de phénol and *m*-crésol. Les spectres sont presque similaires, en dépit des différences dans les conditions de croissance entre leur travail et le nôtre.

V.5. ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR IR-IN SITU DANS UN MILIEU ACIDE

V.5. 1. Expérimental :

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier in situ est couplée à la voltammétrie cyclique afin d'obtenir des informations de l'échantillon déposé sur l'électrode.

L'application des méthodes in situ dans la caractérisation de surface permet de contrôler les conditions de la surface électrode/solution au cours de l'analyse. Elle peut donner des informations sur la nature des espèces produites dans ces processus d'oxydoréduction.

Cette technique est importante vu que le déplacement ou le transfert de l'électrode modifiée dans d'autres techniques risque de modifier ou de contaminer les espèces présentes à la surface.

Le dispositif expérimental utilisé dans nos expériences de FTIR in situ, contient à la fois un dispositif de FTIR lié à un dispositif de voltammétrie cyclique.

Les expériences de FTIR sont réalisées sur un spectrophotomètre de type Nicolet Magna 850 équipé d'un détecteur de Telluride, de Cadmium et le Mercure (MCT) refroidi par de l'azote liquide.

Pour la voltammétrie cyclique, le dispositif est le même décrit précédemment avec quelques modifications dans la cellule et dans le montage.

La cellule (*Figure 12*), contrairement à celle déjà utilisée, ne contient pas de fond. L'étanchéité est obtenue en fermant la cellule de spectro-électrochimie avec une fenêtre prismatique en CaF_2 , biseautée à un angle de 60° .

La fenêtre prismatique est pressée contre l'électrode permettant la formation d'une fine couche d'électrolyte avec une épaisseur de quelques microns. Ce dispositif expérimental améliore significativement la qualité du signal par rapport aux fenêtres traditionnelles plates. [4,12-13].



Figure 12 : Cellule spectro-électrochimique avec une fenêtre prismatique en CaF_2 installée pour un montage de FTIR in situ

L'électrode de travail utilisée est, la même utilisée pour l'FTIR-ATR, un disque de platine polycristallin 8 mm de diamètre provenant de Goodfellow Metals (pureté 99,99%). Le disque a été installé sur un tube en verre et sa surface est polie à l'aide de poudre d'alumine de différentes tailles (1, 0,3 et 0,05 μm).

Pour réaliser cette analyse, on a fait d'abord subir à l'électrode de travail le traitement thermique décrit précédemment pour la voltammétrie cyclique.

A ce moment, l'électrode de travail est introduite dans la cellule spectro-électrochimique contenant 10^{-3}M d'o-crésol dans un électrolyte support acide (0.5M H_2SO_4).

A ce point, des cycles sont réalisés dans une gamme de potentiel présélectionnée, en se basant sur nos résultats précédents, pour obtenir une réponse voltammétrique dans la cellule spectro-électrochimie. Cela nous a permis de vérifier la fiabilité de la réponse par comparaison avec les expériences de voltammétrie cyclique précédentes.

Enfin, on a arrêté le cycle de potentiel, et on a fixé ce dernier (potentiel de référence). Ce potentiel de référence a acquis un certain nombre d'interférogrammes traités donnant le spectre de référence (R_0).

A partir de là, on a sauté à un autre potentiel qui recueille la série d'interférogrammes correspondant au spectre (R). Ce processus est répété autant de fois pour obtenir un rapport signal/bruit.

Dans les expériences de cette spectroscopie IR in situ réalisées, les spectres définitifs sont toujours représentés comme une différence normalisée des spectres affichés (R) et de référence (R_0): $(R-R_0) / R_0$ obtenue avec une résolution de 8 cm^{-1} .

En général, les spectres FTIR in situ finaux sont représentés par des bandes d'absorption négatives (vers le bas) correspondent aux espèces qui apparaissent en changeant la valeur du potentiel et d'autres bandes positives (vers le haut) montrant les espèces qui disparaissent en modifiant les valeurs du potentiel.

Par le biais de l'infrarouge FTIR in situ, on analysera les espèces produites au cours de l'oxydation et de la réduction de l'o-crésol.

V.5. 2. Résultats et discussion :

Les *figures* des spectres FTIR in situ obtenus, pour une électrode de platine dans une solution 0,5 M de H_2SO_4 + 10^{-3}M d'o-crésol, sont représentées : au cours de l'oxydation (*figure 13*) et au cours de la réduction (*figure 14*) d'o-crésol. Ces expériences sont menées en utilisant avec l'eau ultrapure comme solvant.

Après le traitement thermique, l'électrode est introduite dans la solution de travail à 0,3V et le spectre de référence (R_0) est recueilli. Le potentiel est ensuite intervenu à une valeur supérieure (*oxydation*) ou inférieure (*réduction*) et 100 interférogrammes ont été recueillies à chaque étape.

Dans l'oxydation (*figure 13*), une bande forte à 2345 cm^{-1} , correspondant à la formation de CO_2 , apparaît à 0,8V. Cette bande augmente brusquement lorsqu'on continu à augmenter les valeurs du potentiel. Le début de la bande de CO_2 se produit à

un potentiel inférieur à celui observé lors de l'oxydation du benzène dans les mêmes conditions [10, 14-15].

Le changement dans les valeurs de potentiels de formation de CO₂ est dû à une déstabilisation du cycle aromatique de l'oxydation en conséquence de la présence de deux substituants actifs.

A un potentiel de 1,2 V, une bande positive supplémentaire apparaît autour de 1253 cm⁻¹ associés à une vibration de valence de la liaison C-O dans les composés phénoliques [8,10]. Ceci indique la disparition du groupement alcool.

L'oxydation du phénol en utilisant une électrode de platine dans une solution aqueuse acide a été étudiée par Gattrell et Kirk [10, 16-17]. Ces auteurs précisent que l'oxydation du phénol adsorbé implique le clivage de l'anneau. Cependant, le phénol réagit, dans la solution, par une oxydation rapide impliquant un réarrangement minimale de la molécule de réactif et la formation du benzoquinone et d'un polymère avec des structures éthers. Ces molécules sont victime aussi par la suite d'une oxydation avec un clivage de l'anneau.

Dans la *figure 14*, qui représente la réduction, à un intervalle de potentiel entre 0.25V et 0.05V, on remarque l'absence de bandes claires ou précises. Ce n'est que seulement lorsque le potentiel atteint -0.02V (début de dégagement de l'hydrogène) qu'apparaît deux bandes négatives à 2923 et 2852 cm⁻¹, ainsi que avec une petite bande à 1455 cm⁻¹ (non représenté dans les spectres de cette figure) qui est clairement observé. Ces bandes peuvent être attribuées à la liaison de valence C-H symétrique et asymétrique, respectivement, du groupe méthylène (-CH₂-).

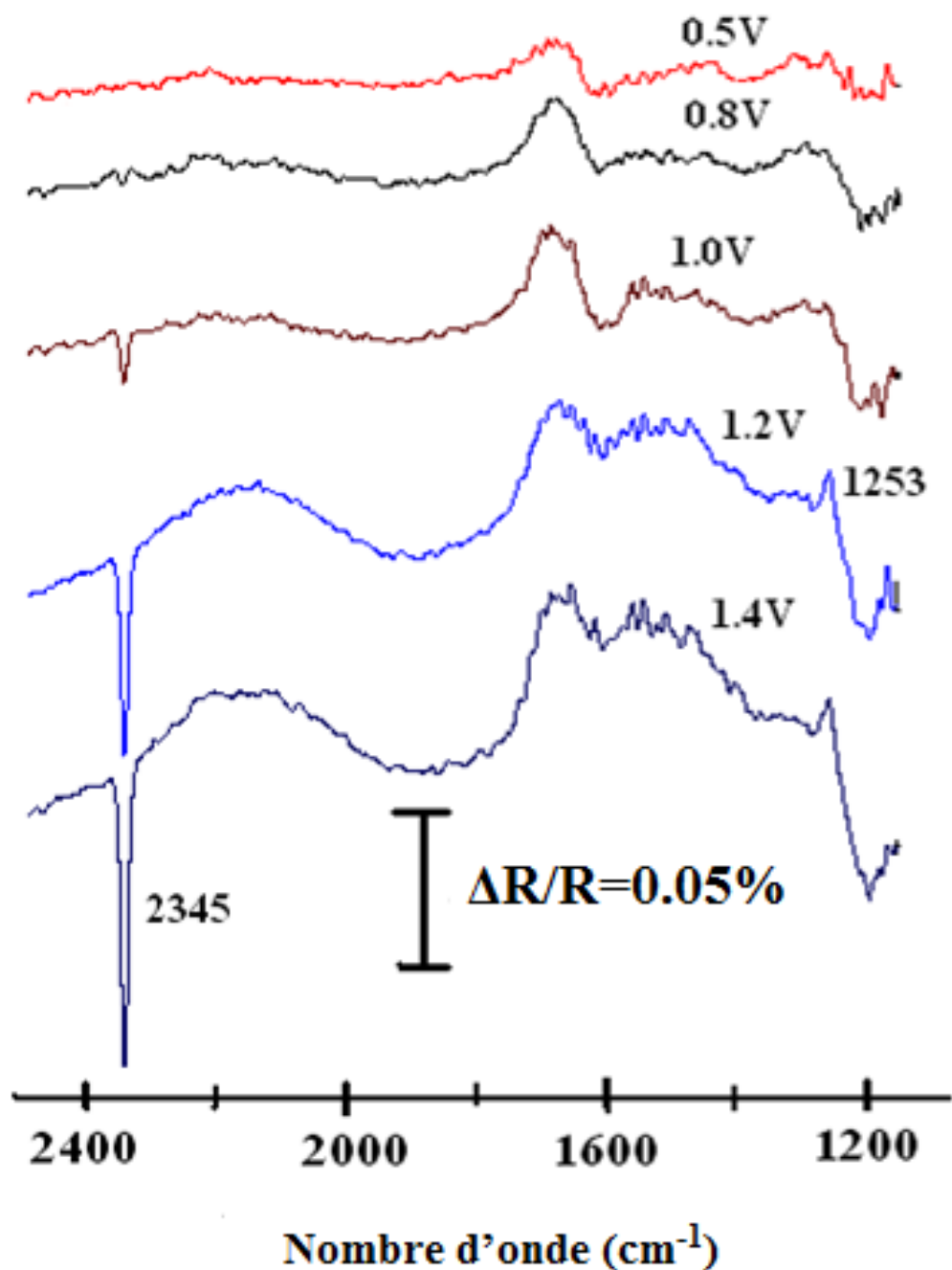


Figure 13 : Spectre FTIR in situ enregistré pour une électrode de platine immergée dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{M}$ o-crésol durant une oxydation à 1.4V, 100 interférogrammes, lumière polarisée p, potentiel de référence 0.3V, solution d'eau.

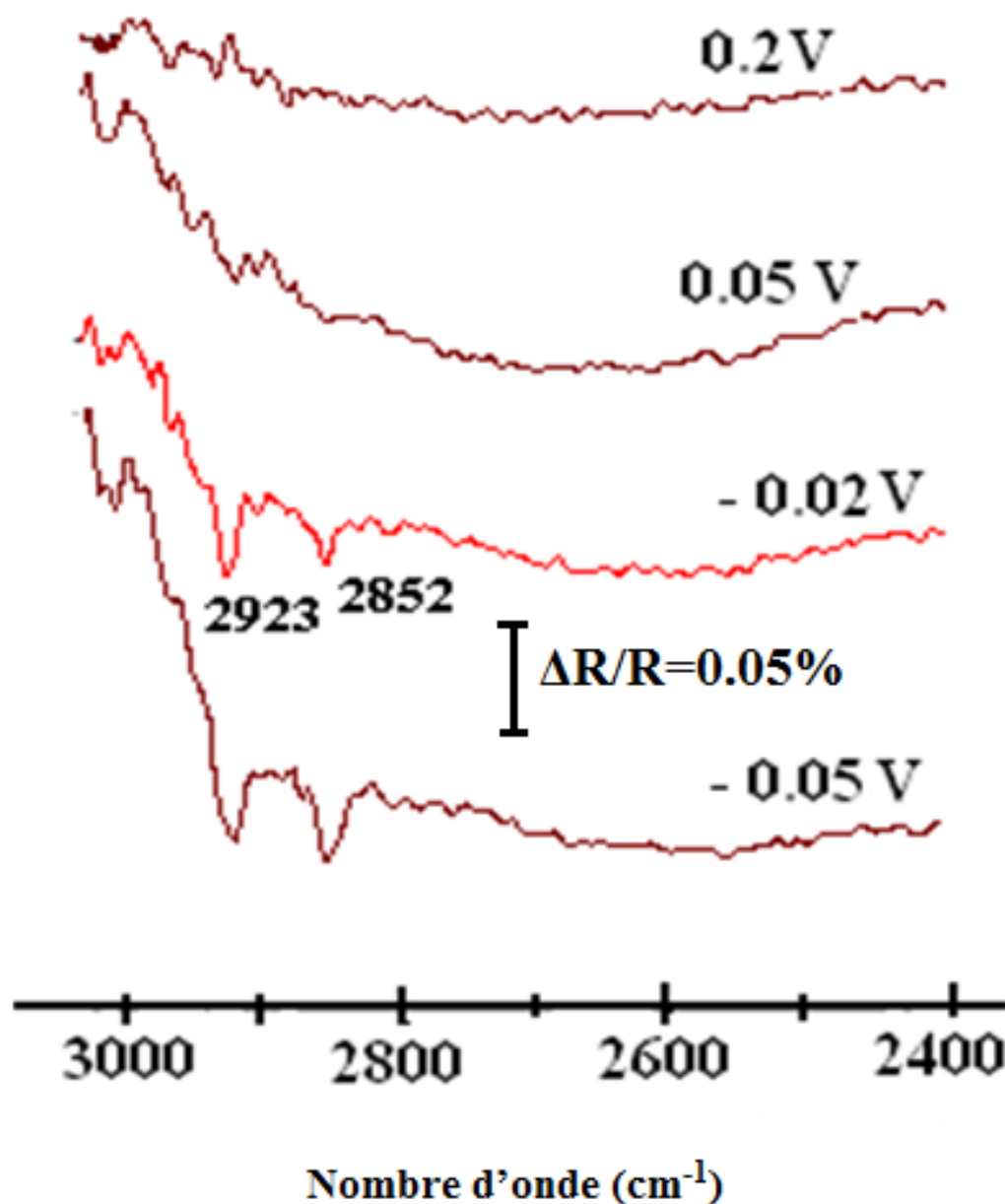


Figure 14 : Spectre FTIR in situ enregistré pour une électrode de platine immergée dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{M}$ o-crésol durant une réduction à -0.05V , 100 interférogrammes, lumière polarisée p, potentiel de référence 0.3V , solution d'eau.

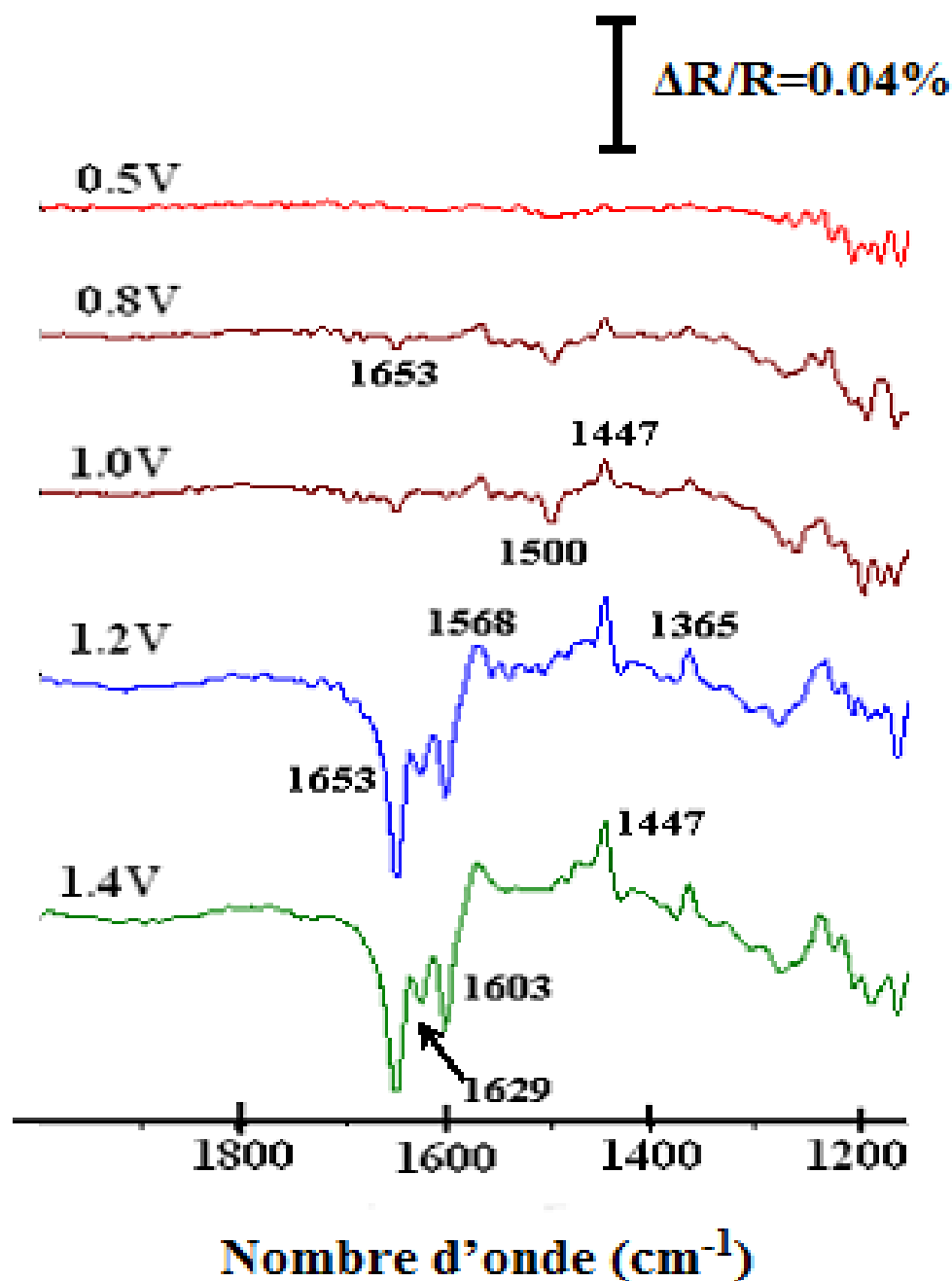


Figure 15 : Spectre FTIR in situ enregistré pour une électrode de platine immergée dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{M}$ o-crésol durant une oxydation à 1.4V, 100 interférogrammes, lumière polarisée p, potentiel de référence 0.3V, solution d'eau deutérée.

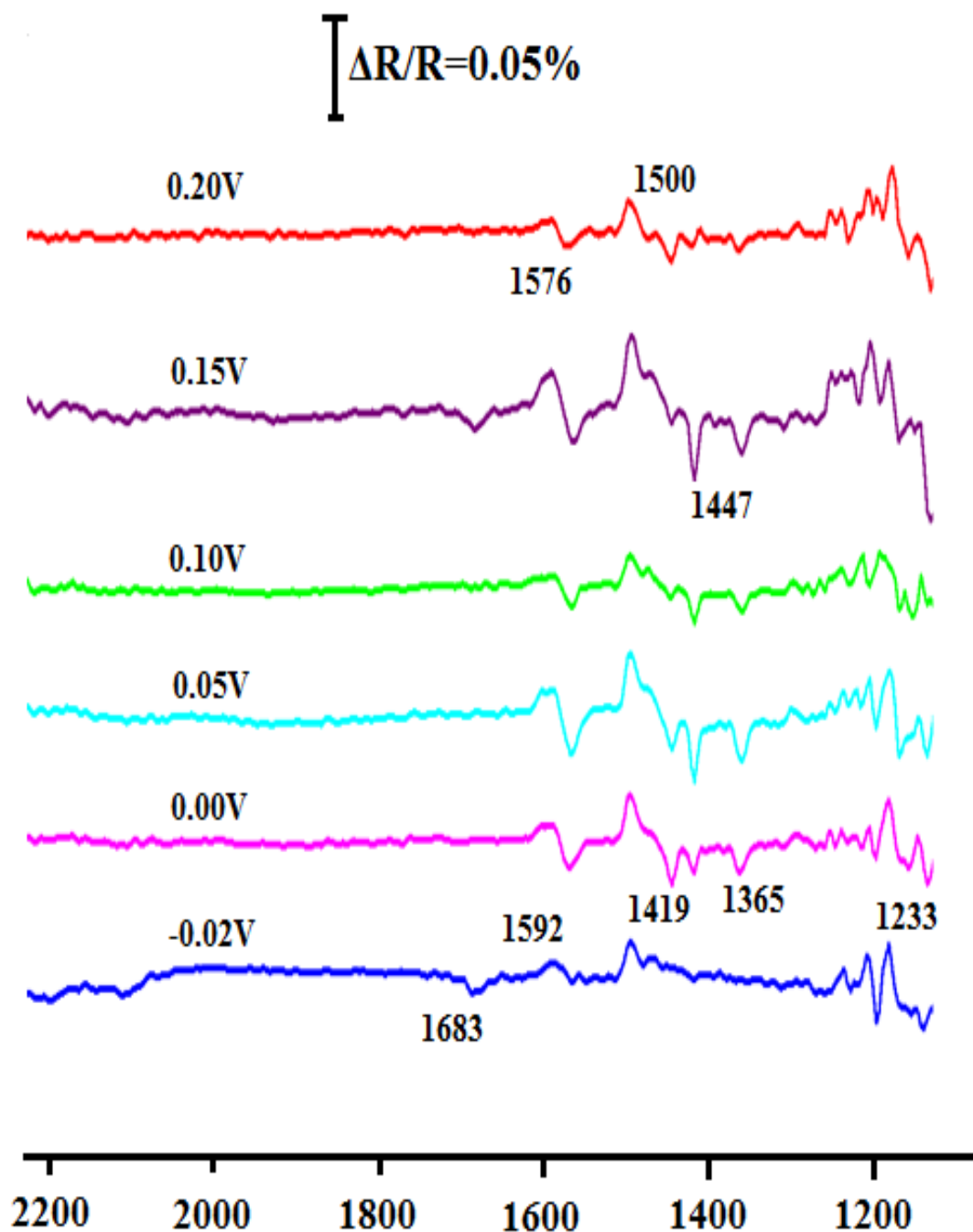


Figure 16 : Spectre FTIR in situ enregistré pour une électrode de platine immergée dans une solution de $H_2SO_4 + 10^{-3}M$ o-crésol durant une réduction à -0.02V, 100 interférogrammes, lumière polarisée p, potentiel de référence 0.3V, solution d'eau deutérée.

La bande à 1455 cm^{-1} peut être associée à la vibration ciseau $\text{-CH}_2\text{-}$ du même groupe de méthylène [8,9].

La présence de ces bandes donne fortement à penser que l'hydrogénation du noyau aromatique de la molécule d'o-crésol pour donner des anneaux aliphatiques cycliques avec une substitution méthyle.

Des bandes similaires ont été trouvées au cours de la réduction électrochimique sur des électrodes en platine de plusieurs composés aromatiques (benzène, toluène et d'acide benzoïque) dans des solutions aqueuses à différents pH [10, 15,18-19]. Il a été observé que l'hydrogénation réductrice du noyau aromatique de ces composés se produit en milieu acide en concomitance avec la réduction de l'eau en hydrogène. Cet hydrogène adsorbé à des faibles potentiels est responsable de la réduction du système aromatique qui est adsorbé sur la surface d'électrode, avec la génération d'un cycle complètement saturé.

Afin d'éviter l'interférence de la bande d'absorption de l'eau dans la zone comprise entre 1640 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} , on a refait ce travail dans l'eau deutérée, en utilisant le même potentiel de référence de 0.3V. Les spectres obtenus, dans ces conditions, sont représentés dans la *figure 15* et présentent clairement plusieurs bandes. Lorsque le potentiel augmente à une valeur de 0,8 V, des bandes négatives apparaissent, à cette valeur, à 1653 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 1273 cm^{-1} .

La bande à 1653 cm^{-1} augmente fortement à des potentiels élevés. A des potentiels au-dessus de 1.2V, deux bandes négatives supplémentaires, sont bien discerné à 1629 et 1603 cm^{-1} .

La bande à 1500 cm^{-1} est cependant absente à ces potentiels élevés. La bande négative à 1653 cm^{-1} pourrait être associée à une vibration d'élongation de la liaison C=O ce qui indique que ce groupe fonctionnel est formé lors de l'oxydation de l'o-crésol.

En fait, le spectre de méthyl-p-benzoquinone montre des bandes intenses à 1660 , 1603 et 1290 cm^{-1} [20]. Donc, on peut conclure que l'o-crésol est oxydé en méthyl-p-benzoquinone.

L'origine de la bande à 1629 cm^{-1} est incertaine mais elle correspond probablement à la présence de différents types de composés quinoniques, peut-être de nature oligomérique ou polymérique.

A un potentiel de 0.8V ou plus, apparaît aussi des bandes positives à 1568 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} et 1233 cm^{-1} . L'intensité de ces bandes augmente lors de l'augmentation du potentiel. Les deux bandes formées peuvent être liées aux liaisons de vibration de valence des $>\text{C}=\text{C}<$ aromatiques de l'o-crésol qui est désorbé de la surface de l'électrode à ces potentiels positifs.

Les bandes d'absorption à 1365 et 1233 cm^{-1} peuvent correspondre à des bandes de la combinaison de la liaison de déformation OH et aux vibrations de valence C-O dans les phénols substitués en position ortho, mais la première bande peut également être attribuée à une vibration de déformation symétrique de C—H du groupe méthyle.

Le signe de ces bandes indique que l'o-crésol est désorbé et la molécule perd le groupe alcool pour se transformer en espèces de quinones.

Les bandes à 1568 (1576 cm^{-1} dans la figure 16), 1447 et 1365 cm^{-1} apparaissent également lorsque le potentiel est abaissé en dessous de 0.3 V (figure 16) en passant de 0.25V à 0.0V, mais avec un signe opposé.

De plus, la bande à 1576 cm^{-1} est dépendante du potentiel et se déplace vers des nombres d'onde un peu plus faible lors de la diminution du potentiel dans la zone entre 0.2-0.0V.

Ce résultat est une preuve solide de l'interaction entre la surface et la molécule d'o-crésol, à savoir que les vibrations à 1576 , 1447 et 1365 cm^{-1} appartiennent aux espèces adsorbées.

L'augmentation observée de l'intensité de ces bandes peut être dû à l'augmentation à la surface de la concentration de l'o-crésol adsorbé avec un potentiel décroissant.

Conformément avec ce point de vue, les bandes à 1592 et 1500 cm^{-1} (positives dans la figure 16 peuvent être attribuées à des vibrations de valence de $>\text{C}=\text{C}<$ aromatique de l'o-crésol dissous consommé au cours du processus d'adsorption quand le potentiel a diminué.

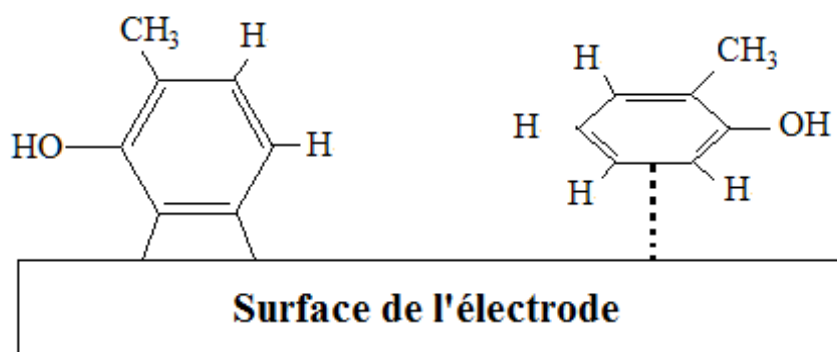


Figure 17 : orientation possible d'adsorption d'o-crésol sur une électrode de platine.

Alternativement, les bandes à $1590\text{--}1576\text{ cm}^{-1}$ et $1500\text{--}1447\text{ cm}^{-1}$ peuvent correspondre à la surface de l'o-crésol dans des configurations d'adsorption différentes (figure 17). Cette réorientation des systèmes aromatiques adsorbées a été rapporté, par plusieurs auteurs, pour plusieurs molécules sur des électrodes de platine et d'or [15, 21].

Ces études ont noté un changement dans la géométrie d'adsorption de l'orientation verticale de l'anneau cyclique, à un potentiel élevé ou une concentration élevée, à une orientation parallèle à la surface, à de faible potentiel ou faible concentration.

À des potentiels entre 0.2V et 0.0V , une nouvelle bande négative se développe à 1419 cm^{-1} dans la figure 16. Cette bande croît au détriment de la bande 1447 cm^{-1} lorsque le potentiel est réduit à 0.0V . L'attribution de cette bande n'est pas bien claire mais elle peut être apparue suite à un processus de réorientation dans l'intervalle de 0.2V et 0.0V . Ceci active le mode de 1419 cm^{-1} et désactive au même temps le mode inactive à 1447 cm^{-1} .

Lorsque le potentiel diminue à -0.02V (figure 16), le groupe de bandes à 1576 , 1447 et 1365 cm^{-1} disparaît et un nouveau groupe négatif apparaît à 1683 cm^{-1} . Cette dernière fréquence se trouve dans l'intervalle des fonctions carbonyle. Une bande négative faible apparaît à $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ qui pourrait être attribué à la vibration de valence C-D des noyaux cyclohexyle deutérés [22].

A partir de ces résultats (*figure 15* et *figure 16*), les spectres enregistrés pour une électrode de platine polycristallin, dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{M}$ *o*-crésol durant une oxydation à 1.4V et une réduction à -0.02V, 100 interférogrammes sont enregistré. La lumière utilisée est une lumière polarisée *p* (polarisations continues dans le plan d'incidence), potentiel de référence 0.3V et une solution d'eau deutérée prise en conjonction avec celles obtenue dans une solution d'eau.

On peut en déduire que le *o*-crésol adsorbé est hydrogéné par H_2 adsorbé à de faible potentiel pour donner des produits de cyclohexyle dissous. Par conséquent, nous attribuons provisoirement l'absorption à 1683 cm^{-1} au 2-méthyl-cyclohexanone soluble.

L'hydrogénation sélective des alcools aromatiques, tel que les phénols et les phénols substitués par un groupe alkyle, pour donner leur cyclohexanone correspondante est une réaction qui a fait l'objet de plusieurs études dans la catalyse hétérogène [23].

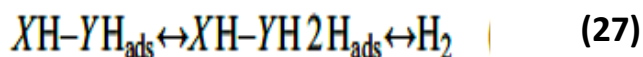
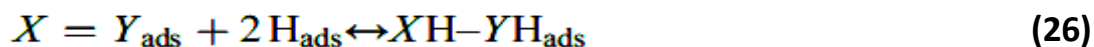
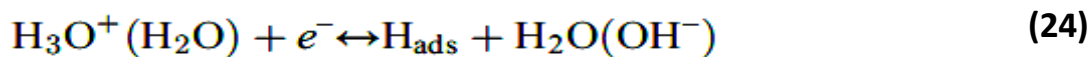
La formation de produits de cyclohexanone, conjointement avec le cyclohexanol, cyclohexène ou même le benzène, a été reportée que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide au cours de l'hydrogénation des phénols catalysés sur des électrodes de platine, de nickel et de palladium [23-25].

En outre, la réduction électrolytique de phénol et de phénols substitués par un groupe méthyl sur une électrode de platine dans les solutions d'acide sulfurique diluées a été montrée donnant un mélange de cyclohexanone et de cyclohexanol, ainsi avec le cyclohexane formée par hydrogénolyse de groupe alcool [26].

De même, des mélanges d'alkylcyclohexanone et alkyl-cyclohexanol ont été obtenus par hydrogénation électrolytique de phénols substitués par un groupe alkyl sur des cathodes de nickel de Raney (alliage de Nickel et d'aluminium), l'abondance relative de ces produits dépendant des conditions expérimentales particulières [27]. Il est largement admis que la réaction hétérogène d'hydrogénation de composés aromatiques (ou plus généralement de composés insaturés) produit entre la molécule organique adsorbée et l'hydrogène adsorbée [23].

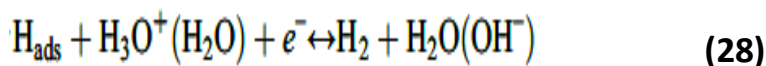
Dans les hydrogénations électrochimiques, l'hydrogène adsorbé est électrogénérés par réduction des ions hydronium (ou l'eau) à un faible potentiel [27].

Un mécanisme général a été proposé, par Tafel et par Heyrovski [27], dans lequel l'hydrogénation de composés organiques insaturés adsorbés est en compétition avec les voies ERH :



(Étape compétitive de Tafel)

Ou :



(Étape compétitive de Heyrovski)

Dans notre cas, quatre atomes d'hydrogène adsorbé doivent participer dans la réaction pour convertir l'o-crésol en méthyl-cyclohexanone.

V.6. ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR UV-VIS IN SITU DANS UN MILIEU ACIDE :

V.5. 1. Expérimental :

Comme dans le cas de la spectroscopie FTIR in situ décrites ci-dessus, la spectroscopie UV-visible peut être couplé à un dispositif électrochimique pour contrôler ce qui se passe réellement dans la solution au cours de l'électro-oxydation de l'o-crésol.

De même, cette technique contient en plus du dispositif de spectroscopie UV-Vis de type UV Jacco V-670 spectrophotometer lié à un potentiostat de type DropSens μ Stat400.

La cellule utilisée dans cette partie est en quartz avec un bouchon en silicone. Ce bouchon est troué afin de fixer la position des électrodes.

Le but est de suivre l'oxydation du crésol par UV-Vis dans la zone entre 190–400 nm, tout en analysant les produits formés.

D'après la littérature et d'après le mécanisme proposé précédemment, le méthylhydroquinone et le méthylbenzoquinone sont les principaux produits d'oxydation de l'o-crésol, avant l'ouverture de son cycle et la formation des acides carboxylique et avant sa dégradation en CO₂. [16,28-31].

L'intensité de ces bandes, nous a fourni des détails sur l'évolution des concentrations de l'o-crésol et des produits formés lors de l'oxydation électrochimique.

La formation des quinones suivie de leurs dégradations, est la preuve d'une bonne oxydation et assure le but de transformer la solution initiale en une solution biodégradable ou moins toxique. [32]

Tout d'abord, on va essayer de déterminer expérimentalement la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max}$ de l'o-crésol. Pour cela, une solution mère d'une concentration de 250 mg/l a été préparée et à partir de cette solution, 8 autres concentrations différentes ont été préparées par dilution.

La longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) a été obtenue par balayage des λ entre 200 et 400nm. Elle est obtenue à 270nm (*figure 18*).

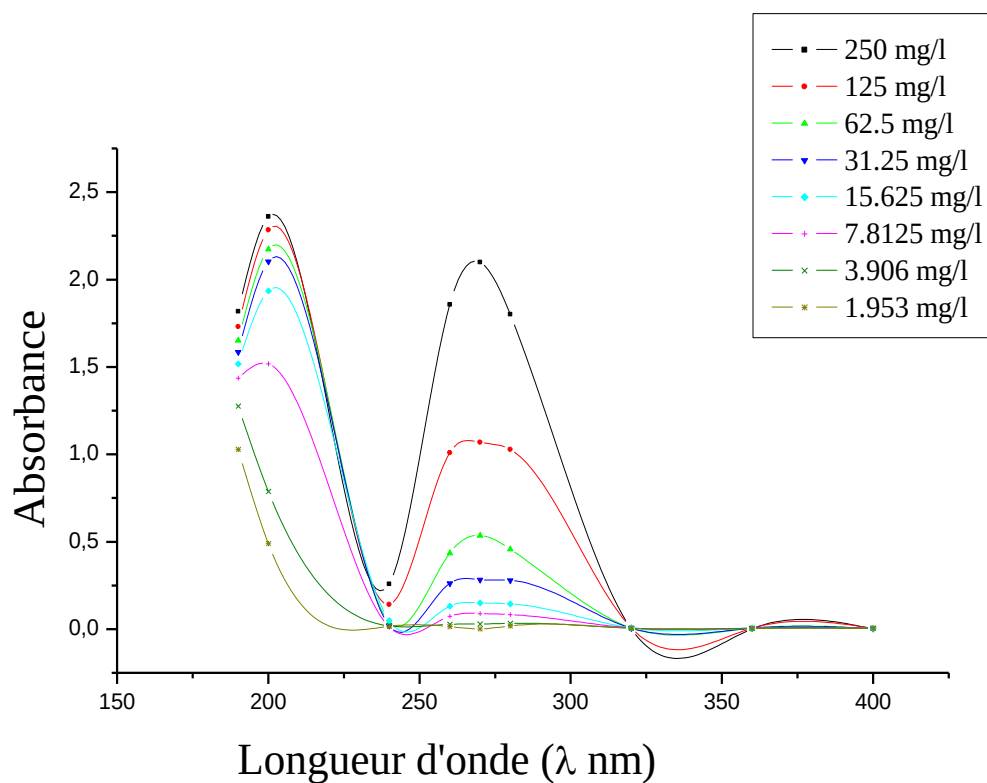


Figure 18 : Détermination de $\lambda_{\max}$ d'o-crésol (balayage 200 nm—400 nm).

Dans notre étude, on a installé un potentiostat avec le spectrophotomètre UV (figure 19). Dans la cuve de l'UV, on a installé, l'électrode de travail en platine, la contre électrode et bien sûr l'électrode de référence (voir figure 20).



Figure 19 : un spectrophotomètre UV Jacco V-670 lié à un potentiostat de type DropSens μ Stat400 et un ordinateur portable.

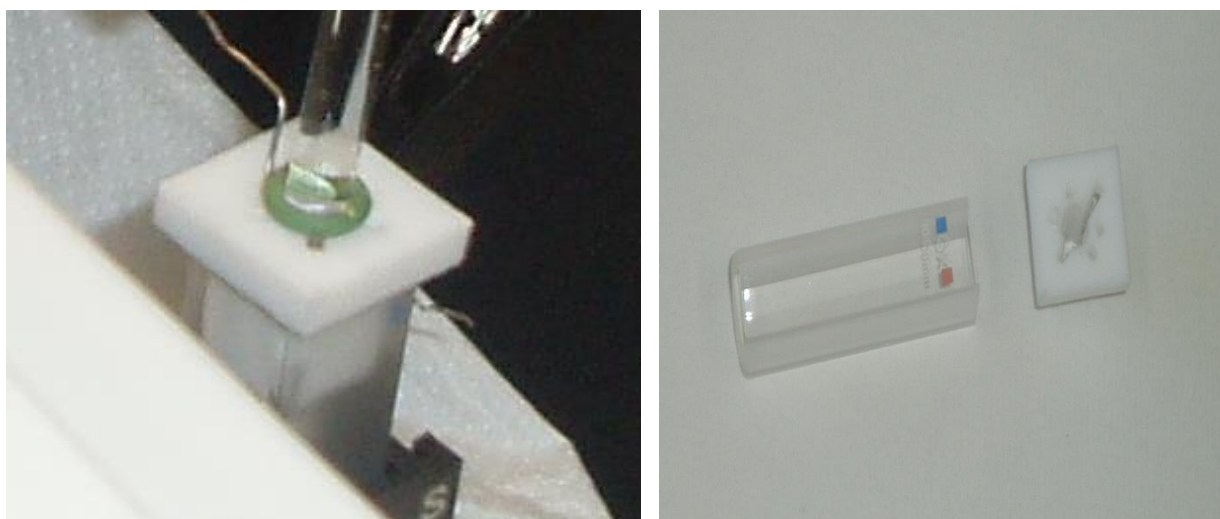


Figure 20 : une cellule spectro-électrochimique muni d'un couvercle troué dont on introduit les électrodes (électrode de travail, de référence et la contre électrode)

La réalisation des expériences d'UV-Vis in situ commence aussi par le traitement thermique, déjà décrit ultérieurement, de l'électrode de travail. Cette dernière a 2mm de diamètre vu que la cellule utilisée est petite. Ensuite, on l'a introduite dans cette cellule de travail.

Après ce traitement, on a effectué des expériences de spectroscopie d'absorption UV-visible. En prenant d'abord un spectre de référence à $t=0$ d'une solution d'o-crésol $2.5 \cdot 10^{-4}M$ dans un électrolyte support acide H_2SO_4 0.5M.

A partir de ce moment, on fait subir à l'électrode de travail un potentiel fixe égal à 1.4V et on analyse, chaque 5 minute, la solution par UV-Vis. Des spectres sont recueillis et enregistré à ces moments.

V.5. 2. Résultats et discussion :

Les graphes de la *figure 21* représentent les spectres UV-Vis obtenus in situ pendant l'électro-oxydation à un potentiel constant égal à 1.4V sur une électrode de platine, dans une cellule en quartz. Ces spectres montrent l'apparition éventuelle de ces intermédiaires et l'évolution dans le temps du spectre de la solution d'o-crésol $2.5 \cdot 10^{-4}M$ dans 0.5M H_2SO_4 pendant l'électrolyse avec une électrode de platine.

Le premier spectre, recueilli à $t=0$ minute, représente une seule bande d'absorption à $\lambda=270nm$ ce qui confirme l'efficacité de la méthode pour une solution d'o-crésol pure.

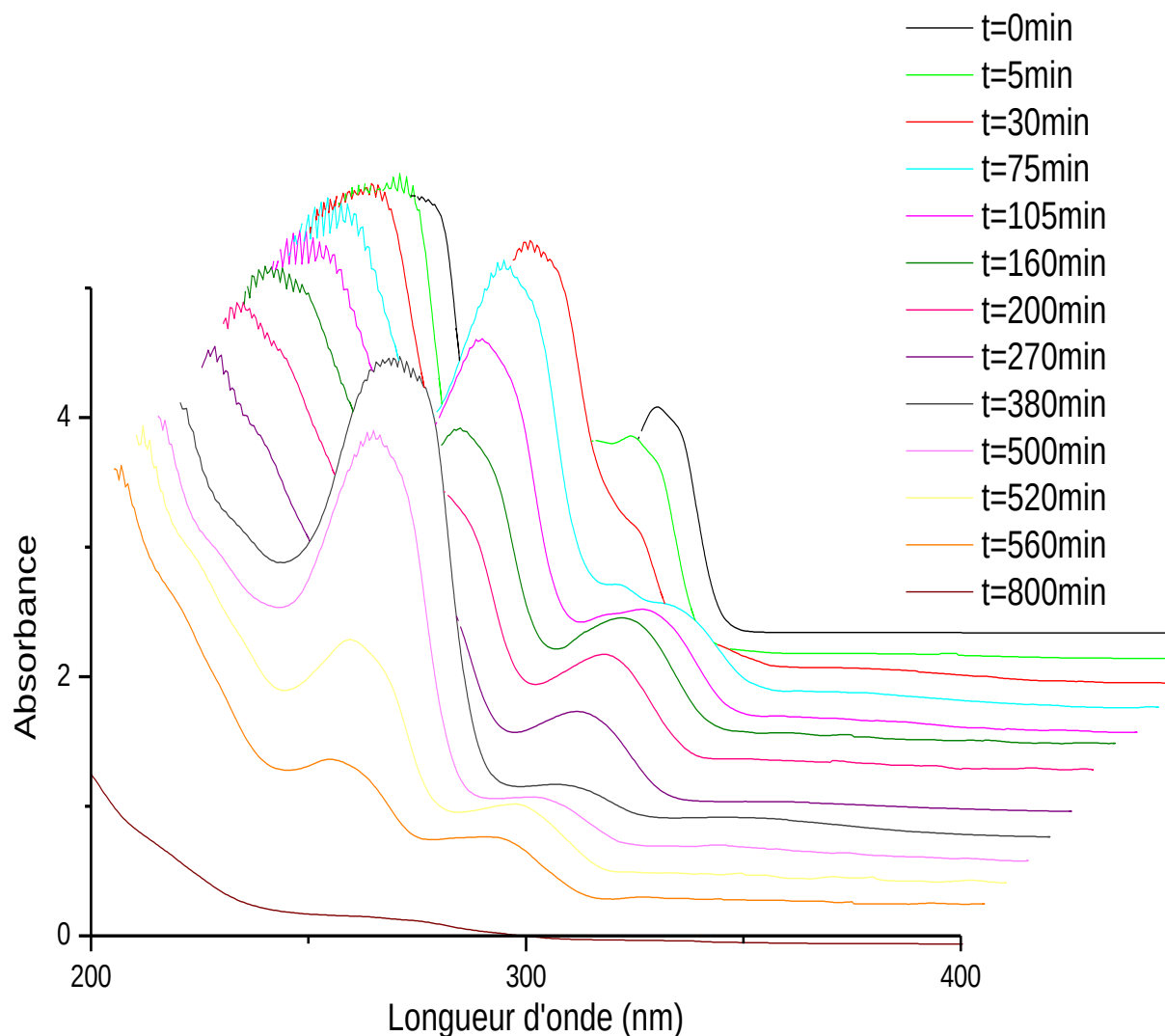


Figure 21 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ d'*o*-crésol dans $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à $E=1.4 \text{ V}$ avec une électrode de platine au cours du temps.

Au cours du temps et après 5 minutes exactement de l'électro-oxydation, on remarque la diminution de l'intensité de la première bande de l'*o*-crésol, ce qui confirme la diminution de sa concentration et sa transformation par oxydation électrochimique. En parallèle apparaît et augmente progressivement deux nouvelles bandes d'absorption à $\lambda=286 \text{ nm}$ et $\lambda=250 \text{ nm}$.

Ces bandes sont attribuées au méthylhydroquinone (mHQ) et au méthylbenzoquinone (mBQ) respectivement, en tant que produits principaux de l'oxydation de l'o-crésol.

Ces produits ont été également observés dans les spectres UV-Vis lors de l'utilisation des électrodes d'oxyde métalliques avec cette même solution étudiée.

Le mBQ atteint son maximum d'absorbance et donc de concentration, après 30 minutes d'électro-oxydation. La logique des choses fait que le mHQ apparait avant le mBQ vu que l'o-crésol s'oxyde d'abord en mHQ qui s'oxyde à son tour en mBQ. Jusqu'à présent, c'est une réaction rapide qui explique le déroulement des choses.

Mais après 75 min, l'absorbance de mBQ diminue et en parallèle, l'absorbance du mHQ augmente. Donc la concentration de ce dernier augmente. Ceci est dû à la présence dans la cellule du contre électrode aussi qui réduit les mBQ en mHQ. On peut dire dans ce cas que ces deux produits sont en concurrence dans le milieu. Cette concurrence continue mais pas avec les mêmes proportions de vitesses : une grande quantité de mHQ qui s'oxyde en mBQ par rapport à une petite quantité mBQ qui se réduit en mHQ.

C'est-à-dire que l'oxydation et la réduction ne se font pas avec la même vitesse. C'est pour ça on arrive à une oxydation totale de l'o-crésol au bout de 810 minutes.

Par la suite et on se basant sur ces résultats, on a étudié l'évolution de l'absorbance de l'o-crésol, du mHQ et du mBQ à partir de leurs longueurs d'onde de 270nm, 286nm et 250nm, respectivement, au cours du temps dans la *figure 22*.

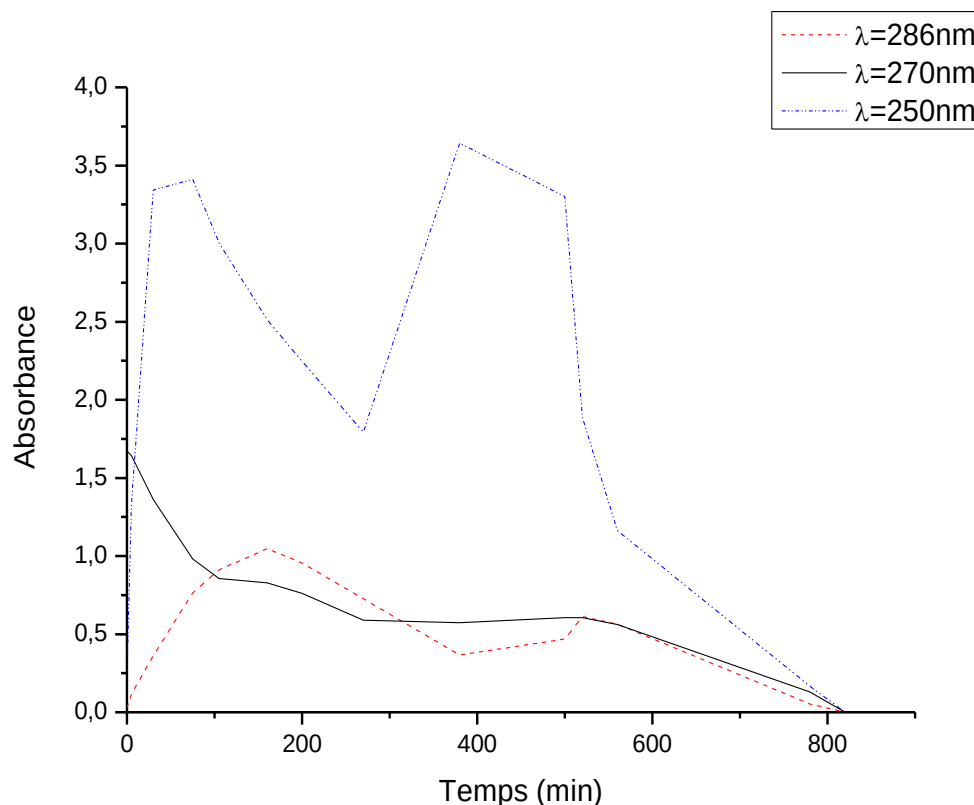


Figure 22 : Dégradation des bandes d'absorption UV-Vis des bandes d'o-crésol ($\lambda=270\text{nm}$), mHQ ($\lambda=286\text{nm}$), mBQ ($\lambda=250\text{nm}$), concentrations Initiale : $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (o-crésol) dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$. $E=1.4\text{V}$.

Le graphe montre clairement un maximum d'o-crésol seulement à $t=0\text{min}$ qui diminue au cours du temps jusqu'à son oxydation totale après 810min.

Le mHQ apparait quelques minutes avant le mBQ et depuis, ils sont en concurrence dans le milieu, l'une augmente et l'autre diminue, jusqu'à leurs éliminations totales, en CO_2 , après 820min d'électro-oxydation.

En gardant les mêmes conditions de travail, on a augmenté le potentiel de 1.4V à 1.8V. Les résultats sont regroupés dans les graphes de la *figure 23*.

Après l'analyse, dans un premier temps, de la solution (à $t=0$ minute) et l'apparition d'une seule bande d'absorption d'o-crésol à $\lambda=270\text{nm}$, on continue l'analyse par spectroscopie UV-Vis des solutions lors de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ d'o-crésol dans un électrolyte acide ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$) avec une électrode de platine.

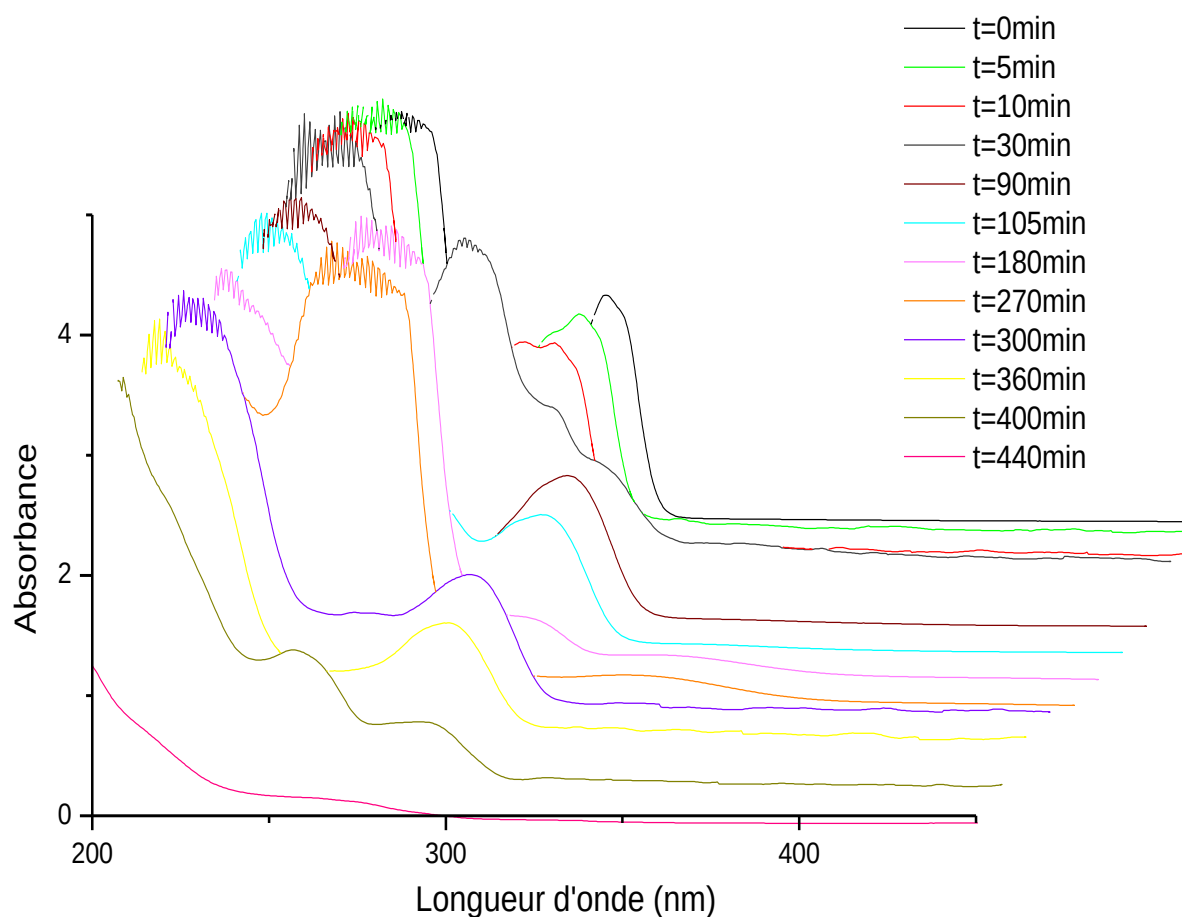


Figure 23 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ d'o-crésol dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$, $E=1.8\text{V}$ avec une électrode de platine au cours du temps.

Après 5 minutes, on remarque l'apparition d'une nouvelle bande qui continue à augmenter au cours du temps pour atteindre son maximum après 30mn d'électrolyse, entre temps la bande de l'o-crésol diminue.

Cette bande d'absorption, à partir du mécanisme d'oxydation de l'o-crésol, et se situant à 250nm, représente le mBQ, l'un des produit qui apparait lors de l'oxydation électrochimique de l'o-crésol.

En parallèle apparait et augmente progressivement une autre bande d'absorption à $\lambda=286$ nm après 30mn d'électrocatalyse. Cette bande est attribuée au mHQ.

Le mHQ et le mBQ, comme décrit précédemment sont en concurrence dans le milieu. Ceci est dû à la présence, dans le milieu, du contre électrode, en plus de l'électrode de travail. Cette contre électrode est responsable de la réduction du mBQ en mHQ mais pas de la même vitesse et pas de la même quantité dans l'oxydation du mHQ en mBQ. Ce qui explique qu'on arrive à l'oxydation totale de l'o-crésol en CO_2 après 440min de l'électrocatalyse, en utilisant ce potentiel à 1.8V.

Par la suite et on se basant sur ces résultats, on a étudié l'évolution de l'absorbance de l'o-crésol, du mHQ et du mBQ à partir de leurs maximum d'absorption à 270nm, 286nm et 250nm, respectivement, au cours du temps dans la *figure 24*.

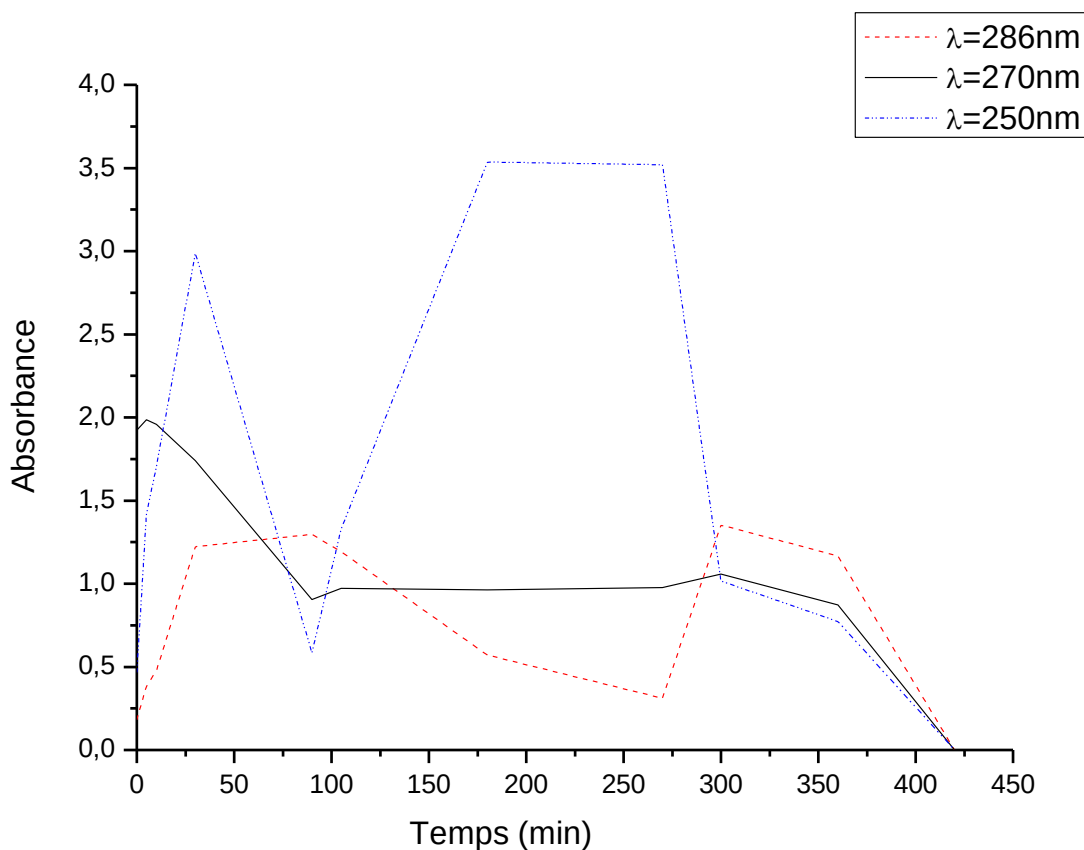


Figure 24 : Dégradation des bandes d'absorption UV-Vis des bandes d'o-crésol ($\lambda=270\text{nm}$), mHQ ($\lambda=286\text{nm}$), mBQ ($\lambda=250\text{nm}$), concentrations Initiale : $2.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (o-crésol) dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$. $E=1.8\text{V}$.

Le graphe montre clairement un maximum d'o-crésol seulement à $t=0\text{min}$ qui diminue au cours du temps jusqu'à son oxydation totale, en CO_2 , après 440min.

Le mHQ apparaît quelques minutes avant le mBQ et depuis, l'une augmente et l'autre diminue, dans le milieu, jusqu'à leurs éliminations totales après 440 minutes d'électro-oxydation.

Ces composés aromatiques s'oxydent d'abord en acides carboxyliques avant leur oxydation finale en CO_2 .

Mais ces composés ont leur maximum d'absorption dans la même région du spectre UV-Vis. Par la suite, la quantification des tous les produits présents dans le milieu est très compliqué, en utilisant seulement cette techniques, vu qu'il absorbe dans la même région du spectre UV-Vis.

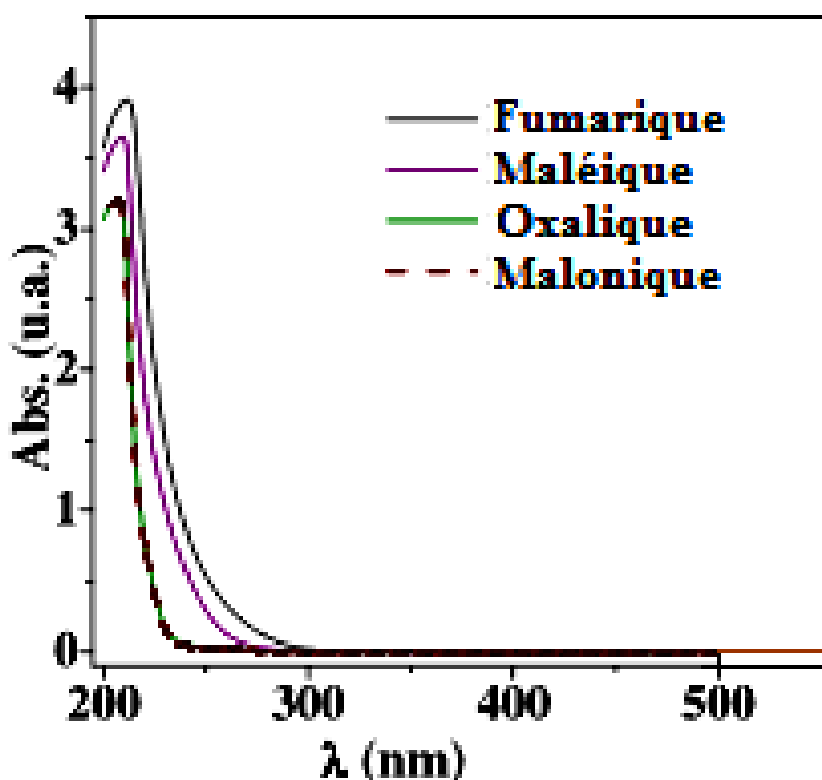


Figure 25 : Spectres UV-Vis de quelques acides carboxyliques [31]

Comme on le voit sur la *figure 25*, les acides carboxyliques [31] absorbe et présente leur maximum d'absorption dans la même région du spectre UV-Vis de l'o-crésol et ses dérivés d'oxydation d'où la difficulté de leurs quantification par UV-Vis.

A la fin, on peut dire que l'électro-oxydation de l'o-crésol produit d'autres composés intermédiaires. En général, la dégradation de l'o-crésol suit les étapes suivantes [33-35] :

- (1) l'oxydation de l'o-crésol en autres intermédiaires cycliques (mHQ et mBQ),
- (2) la réaction d'ouverture de cycle pour former des acides organiques,
- (3) la minéralisation des acides organiques en dioxyde de carbone.

V. CONCLUSION

Le comportement électrochimique de l'o-crésol sur des électrodes de platine a été étudié en utilisant la voltammétrie cyclique, la spectroscopie FTIR-ATR, la spectroscopie FTIR in situ et la spectroscopie UV-Vis in situ.

Durant l'oxydation du crésol, dans ces conditions, se crée un polymère sur l'électrode de platine de couleur jaune-marron.

Le processus d'adsorption et de désorption se produit et la densité de courant associée à l'oxydation de la surface est inférieure à celle obtenus pour une électrode de platine propre. Ce comportement confirme la formation d'un film polymère qui bloque la surface de cette électrode.

Le spectre FTIR du film, obtenu dans un milieu acide, montre des bandes à 1600, 1457 et 1019 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence de C=C aromatiques et aux vibrations de déformation C-H du cycle.

Ces bandes nous ont permis de dire que les films créés dans le milieu acide maintiennent le caractère aromatique.

Les groupements aromatiques sont liés par des liaisons éther $=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ (bande intense à $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$) et ceci indique, en conséquence, la nature du film polymère.

Le groupe de bandes 2800-3000 cm^{-1} indique que le groupe méthyle reste attaché au cycle aromatique dans le polymère. Cependant, la présence de bandes associées au groupe carbonyle peut indiquer que certaines oligomères oxydées avec des groupements quinones sont également formés.

A partir des résultats de la FTIR in situ, de l'o-crésol dans un milieu acide, on peut conclure que les principaux produits solubles formés lors de l'oxydation de l'o-crésol dans un milieu acide sont le CO_2 et le méthyl-benzoquinone.

En outre, l'o-crésol est adsorbé quand le potentiel diminue de 0,2V au 0,0V et/ou réorienté sur la surface de l'électrode de platine.

A des potentiels au-dessous de 0,0 V, l'o-crésol, donne des molécules de cyclohexyle dans la solution.

Parmi eux le méthyl-cyclohexanone qui est identifié par l'apparition d'une bande à 1683 cm^{-1} .

D'autre part, l'électro-oxydation de l'o-crésol par UV-Vis in situ, confirme à son tour la dégradation totale de ce produit organique aromatique est possible, dans un milieu acide, après 820 minutes en soumettant la solution à un potentiel de 1.4V. Ce temps, lorsqu'on a augmenté la valeur du potentiel à 1.8V, diminue à 440 minutes.

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Elsa Weiss, thèse de Doctorat, Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopé au bore : application à la dépollution d'effluents aqueux, Université Paul Sabatier- Toulouse III (2006).
2. C.Millon, C.Malhaire, D. Barbier , Sensors and Actuators A 113, pp. 376-381 (2004).
3. S. L. Kirebaugh, K. F. Jensen, and M. A. Schamidt ; Journal of microelectromechanical systems, Vol. 7, N°. pp. 128-135 (1998).
4. Rocío LAPUENTE ARAGÓ, thèse de doctorat, Estudio Voltamétrico Y Espectroscópico De Los Polímeros Creados Por Oxidación Electroquímica De Fenol Sobre Electroodos Metálicos, Université d'Alicante (2000).
5. Vincent SCHALLER, thèse de Doctorat, Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur, Ecole polytechnique de Lausanne (1996).
6. M. GATTRELL and D. W. KIRK, The Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol at a Glassy Carbon Electrode, The Canadian Journal Of Chemical Engineering, volume 68 (1990).
7. Aurora Santos, Pedro Yustos, Sergio Rodriguez, Felix Garcia-Ochoa, Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media, journal of applied catalysis (2006).
8. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E.Wiberley, Introduction to Infrared and Raman spectroscopy, 3rd edn. (Academic, San Diego) (1990).
9. G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3rd edn. (Wiley, New York) (2001).
10. Z. Taleb, F. Montilla, C. Quijad, E. Morallon, S. Taleb, Electrochemical and In Situ FTIR Study of o-Cresol on Platinum Electrode in Acid Medium, Electrocatalysis, 5,186-192 (2014).
11. A. Marystela Ferreira, A. Hamilton Varela, M. Roberto, B. Torresi, Germano Tremiliosi-Filho, Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds, Electrochimica Acta. 52, 434- 442 (2006).
12. T. Iwasita, Nart, F. C. y Vielstich, W., An Ftir Study of the Catalytic Activity of A 85-15 Pt-Ru Alloy for Methanol Oxidation; Berichte der Bunsen-Gesellschaft- Physical Chemistry Chemical Physics, 94, 1030-1034 (1990).

13. María de los Ángeles Cotarelo Méndez, thèse de Doctorat, Síntesis de Polímeros Conductores Obtenidos a partir de Dímeros de Anilina, Université d'Alicante (2008).
14. F. Montilla, F. Huerta, E. Morallón, J.L. Vázquez, *Electrochim Acta*. 45, 4271 (2000).
15. F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, *Langmuir* 19, 10241 (2003).
16. M. Gattrell, D.W. Kirk. A Study of Electrode Passivation during Aqueous Phenol Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 140(4), 903-911 (1993).
17. M. Gattrell, D.W. Kirk, *J Electrochem Soc.* 140, 1534 (1993).
18. F.Montilla, E.Morallón, J.L. Vázquez. Electrochemical behaviour of aromatic compounds on platinum electrodes in different aqueous media in «Trends in electrochemistry and corrosion at the beginning of the 21st century» Ed. Universitat de Barcelona (2004).
19. F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, *Electrochim Acta*. 47 (2002).
20. NIST Chemistry WebBook; National Institute of Standards and Technology, (2011).
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=methyl-benzoquinone&Units=SI&cIR=>
21. M.P. Soriaga, P.H.Wilson, A.T. Hubbard, C.S. Benton, *J Electroanal Chem.* 142, 317 (1982).
22. A.R. Almeida, J.A. Moulijn, G. Mul, *J Phys Chem. C* 112, 1552 (2008).
23. E. J. Shin, M.A. Keane, *J Catal* 173, 450 (1998).
24. S. Sciré, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Minicò, S. Galvagno, *Appl Surf Sci* 93, 309 (1996).
25. S. Sciré, S. Minicò, C. Crisafulli, *Appl Catal A* 235, 21 (2002).
26. L.L. Miller, L. Christensen, *J Org Chem.* 43, 2059 (1978).
27. H. Ilikti, N. Rekik, M. Thomalla, *J Appl Electrochem* 34, 127 (2004).
28. Li XY, Cui YH, Feng YJ, Xie ZM, Gu JD. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Res.* 39(10), 1972-1981 (2005).
29. Ch. Comninellis, C. Pulgarin, Electrochemical Oxidation of Phenol for Waste-Water Treatment Using SnO Anodes. *J. Appl. Electrochem.* 23,108-112 (1993).
30. Ch. Comninellis, C. Pulgarin. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 21,703-708 (1991).
31. Raúl Berenguer Betrián, thèse de Doctorat, Nuevos Métodos Electroquímicos De Regeneración De Carbón Activado Y Tratamiento De Fenol En Aguas Residuales Industriales, Université d'Alicante (2010).

32. Y. Yavuz, A.S. Koparal, Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode J. Hazardous Mat. 136(2), 296-302 (2006).
33. Cristina Flox, Pere-Lluís Cabot, Francesc Centellas, José Antonio Garrido, Rosa María Rodríguez, Conchita Arias, Enric Brillas; Applied Catalysis B: Environmental, 75, 17-28 (2007).
34. Aurora Santos, Pedro Yustos, Sergio Rodriguez, Felix Garcia-Ochoa ; Applied Catalysis B: Environmental 65 , 269- 281 (2006).
35. Hua-Wei Chen, Young Ku, Yu-Lin Kuo, Water Research, 41, 2069 - 2078 (2007).

CHAPITRE VI
OXYDATION ELECTROCHIMIQUE
DE L'O-CRESOL PAR LES ELECTRODES
D'OXYDES METALLIQUES

VI. INTRODUCTION

Comme déjà décrit précédemment, la stabilité, la sélectivité et l'activité électro-catalytique des électrodes d'oxydes métalliques, dans les différents processus électrochimique où elles sont utilisées, sont déterminés principalement par la composition et la nature des composés actifs dans le cas des oxydes, aussi par la surface spécifique active, qui dépende du processus de leurs préparations.

Il est nécessaire d'évaluer le comportement électrochimique des électrodes, avant l'évaluation de leurs performances dans diverses applications électrochimiques.

La voltammétrie cyclique est une technique expérimentale très puissante dans l'identification et dans la caractérisation des électrodes et des processus électrochimiques. Par ailleurs, l'étude de l'activité électro-catalytique des différentes électrodes sur la réaction de dégagement d'oxygène (OER) à prendre en considération est que c'est une réaction parallèle inévitable lors de l'oxydation électrochimique de la matière organique.

De cette façon, l'objectif de ce chapitre est mettre en valeurs les propriétés de ces électrodes métalliques dans l'électro-oxydation de l'o-crésol. Ce dernier est un dérivé de phénol connu par sa toxicité et sa pollution de l'environnement.

VI.1. LES OXYDES METALLIQUES :

VI.1. 1. Le dioxyde d'étain :

L'étain (Sn), extrait essentiellement d'un minéral appelé cassitérite, est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante. Son numéro atomique 50 montre qu'il appartient à la famille du carbone et il possède plusieurs degrés d'oxydation stable : 0, II et IV. L'étain est fortement résistible à la corrosion d'où son ancienne utilisation pour la protection des vaisselles.

Tandis que l'oxyde d'étain (IV), de formule chimique SnO_2 , un solide incolore connu par son comportement diamagnétiques, ampholyte et semi-conducteur. Il cristallise dans une maille de type rutile.

Ces propriétés particulières d'oxyde d'étain, l'ont rendu beaucoup utilisé dans l'industrie, ces dernières années, comme capteur chimique [1-4]. Par exemple, l'utilisation des électrodes en couche d'oxyde dopée au fluor ou à l'antimoine, dans les cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant [1,5].

VI.1. 2. L'oxyde de ruthénium :

Le ruthénium, a été extrait à partir de minerai de platine pour la première fois en 1808 par le chimiste polonais Jendrzey Sniadecki. Le ruthénium **Ru** appartient à la famille des métaux de transition (Pt, Au, Pd, Rh). Il possède une configuration électronique $[Kr]4d^75s^1$ qui se caractérise par sept degrés d'oxydation stables : II, III, IV, V, VI, VII et VIII [6-7].

Son degré IV caractérise le dioxyde de ruthénium (RuO_2), d'une maille de type rutile (quadratique), il est stable à l'air libre et insoluble dans les acides.

Le dioxyde de ruthénium est un oxyde conducteur qui se caractérise par son comportement métallique et semi-conducteur. Il est utilisé comme électrode ou catalyseur des réactions d'oxydation ou de réduction. Il représente une bonne stabilité thermique et chimique [8] et une forte résistance à la corrosion chimique [9].

Grace à ses caractéristiques, le RuO_2 est utilisés dans divers domaines : pour la formation de thermocouples à basse température, dans le domaine des microélectroniques. Ainsi que son utilisation comme catalyseur dans des réactions différentes : CO [10], NO [11], C_2H_4 [12, 13] et CH_3OH [7,14].

Récemment, M. Gonçalves et *al.* [7,15] ont montré que le dioxyde de ruthénium est un bon candidat comme électrode de traitement des déchets organiques dans les processus anaérobies. Ainsi que dans l'électro-oxydation du phénol [16].

VI.2. SUIVI DE L'ELECTROADSORPTION DU CRESOL PAR VOLATAMMETRIE CYCLIQUE :

VI.2.1. Expérimental :

Toutes les réactions électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique conventionnelle de trois électrodes. On utilise une contre électrode en fil de platine et l'électrode de référence désignée dans ce travail est une électrode réversible à hydrogène (ERH) immergé dans la même solution (*figure 1*). Sur un potentiostat Standard Potentiostat Wenking ST 72 couplé à un générateur de signal (EG&G PARC mod. 175), l'enregistrement des signaux s'est effectué sur table tracante XY Philips mod. PM 8133.

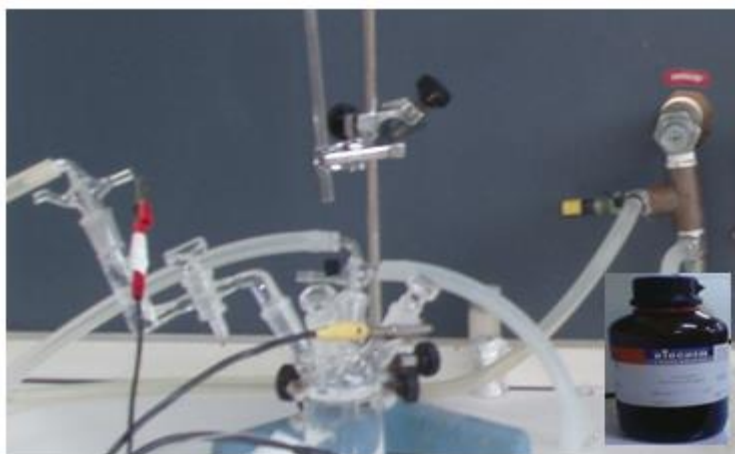


Figure 1 : Montage du traitement électrochimique

Les voltammogrammes cycliques présentés sont des voltammogrammes stable obtenu à 50mV.s^{-1} entre les limites anodiques et cathodiques, à moins qu'un traitement différent soit indiqué.

Dans toutes nos expériences, les solutions aqueuses sont désoxygénées précédemment par barbotage avec N_2 . Les densités de courants sont calculées en employant la surface géométrique apparente des électrodes (2 cm^2).

Avant de commencer, la verrerie est bien nettoyer ainsi que la surface de l'électrode qui doit être parfaitement propre. Pour cela, un maintien galvanostatique, pour un courant spécifique appliqué selon la stabilité de chaque électrode dans le but d'éliminer les résidus adsorbés souvent dans le cas de polymérisation de composés (protocole décrit précédemment dans le chapitre IV). L'électrode de référence et la contre électrode sont soigneusement nettoyés.

Puis, pour avoir les voltammogrammes cyclique caractéristiques de chaque électrode et pour vérifier leurs états, on enregistre un voltammogramme de la solution sans l'o-crésol. Les voltammogrammes obtenus dans ce cas doivent être identiques à ceux obtenus précédemment lors de la caractérisation électrochimiques des électrodes (chapitre IV).

La réponse électrochimique de l'o-crésol sur les différentes électrodes a été étudiée par voltammétrie cyclique, en utilisant, les mêmes réactifs et la même cellule électrochimique au cours de l'étude par voltammétrie cyclique. Les voltammogrammes sont représentés sur la même échelle pour faciliter la comparaison.

Les expériences de l'électro-oxydation de l'o-crésol sont réalisées dans une cellule électrolytique sans séparation de compartiments munis de trois électrodes. La solution à étudier est préparée par dissolution du substrat dans une solution aqueuse et 0.5 M l'électrolyte support (H_2SO_4 ou NaOH). La concentration en crésol est de quelques millimoles par litre et le volume de la solution est de 100 ml.

Dans nos expériences, deux cellules sont préparées, l'une contient la solution d'o-crésol à étudier et la deuxième ne contient que la même concentration de l'électrolyte support.

Un voltammogramme est enregistré sans o-crésol, dans la deuxième cellule, dans les mêmes conditions, après l'électro-oxydation de l'o-crésol, afin de pouvoir le comparer à celui obtenu en présence de substrat et même de celui obtenu avec une électrode propre.

VI.2.2. Résultats et discussions :**VI.2.2.a. Oxydation électrochimique dans un milieu acide (H_2SO_4) :**Électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt :

Les voltammogrammes cycliques des électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M et 10⁻³M de crésol, sont représentés. A titre de comparaison, on montre également le voltammogrammes cycliques des mêmes électrodes dans une solution stabilisée sans crésol, après oxydation.

Les électrodes sont soumises à un programme de variation du potentiel. Le balayage aller-retour est choisi, selon les caractéristiques de chaque électrode : entre 0.5V et 1.95V pour l'électrode de Ti/SnO₂-Sb et entre 0.5V et 1.8V pour l'électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt.

On remarque dans le premier cas de l'électrode de Ti/SnO₂-Sb (*figure 2*) que la densité de courant augmente à partir de 1.25V pour atteindre un maximum à 1.58 V. Ce pic correspond à l'oxydation de l'o-crésol. À la suite de ce pic, on observe une augmentation du courant d'oxydation qui coïncide avec le début de l'OER. En outre, l'oxydation de l'o-crésol continue.

La densité de courant de ce pic d'oxydation diminue avec le nombre de cycles et pendant le second cycle après le premier passage d'oxydation, un petit pic (A_1) est observé à 0.92V. Ce pic est maintenu même avec le recyclage et il peut être attribué aux espèces formées lors de l'oxydation de l'o-crésol.

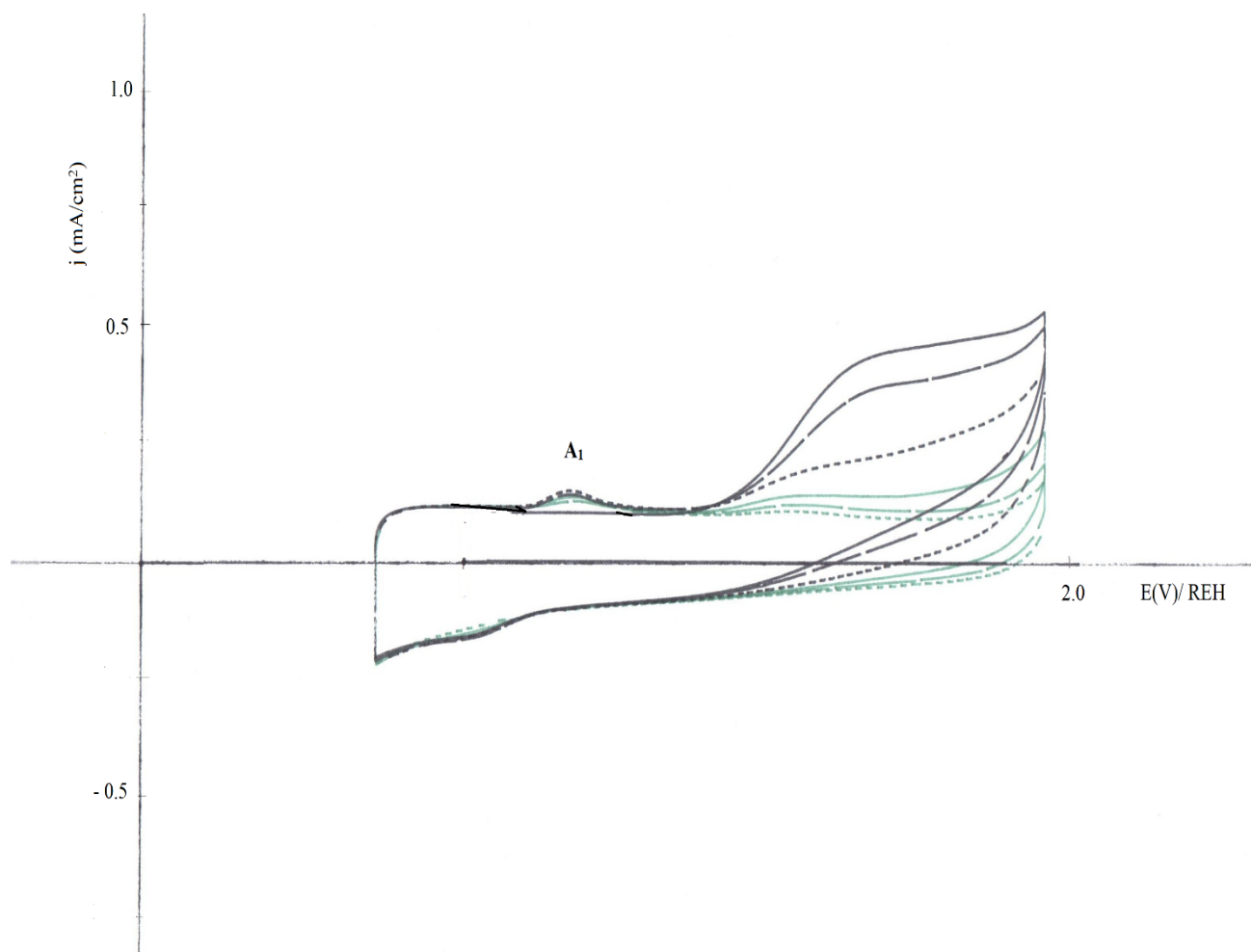


Figure 2 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/SnO₂-Sb immergée dans une solution de 0.5M de H₂SO₄ + 10⁻³M o-Crésol. $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

Tandis que pour l'électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt (figure 3), on remarque d'abord la présence du pic d'oxydation (A₁), observé aussi, dans le cas de l'électrode de Ti/SnO₂-Sb. situé à 0.92V. Ensuite, le courant augmente à partir de 1.1V pour atteindre l'oxydation de l'o-crésol à 1.23V. À la suite de ce pic, on observe une augmentation du courant d'oxydation qui coïncide avec le début de l'OER. Mais l'oxydation du crésol continue après.

Les maximums des pics d'oxydation de l'*o*-crésol diminuent, dans les deux cas, au cours du second et des cycles qui suivent jusqu'à la stabilisation après 50 cycles.

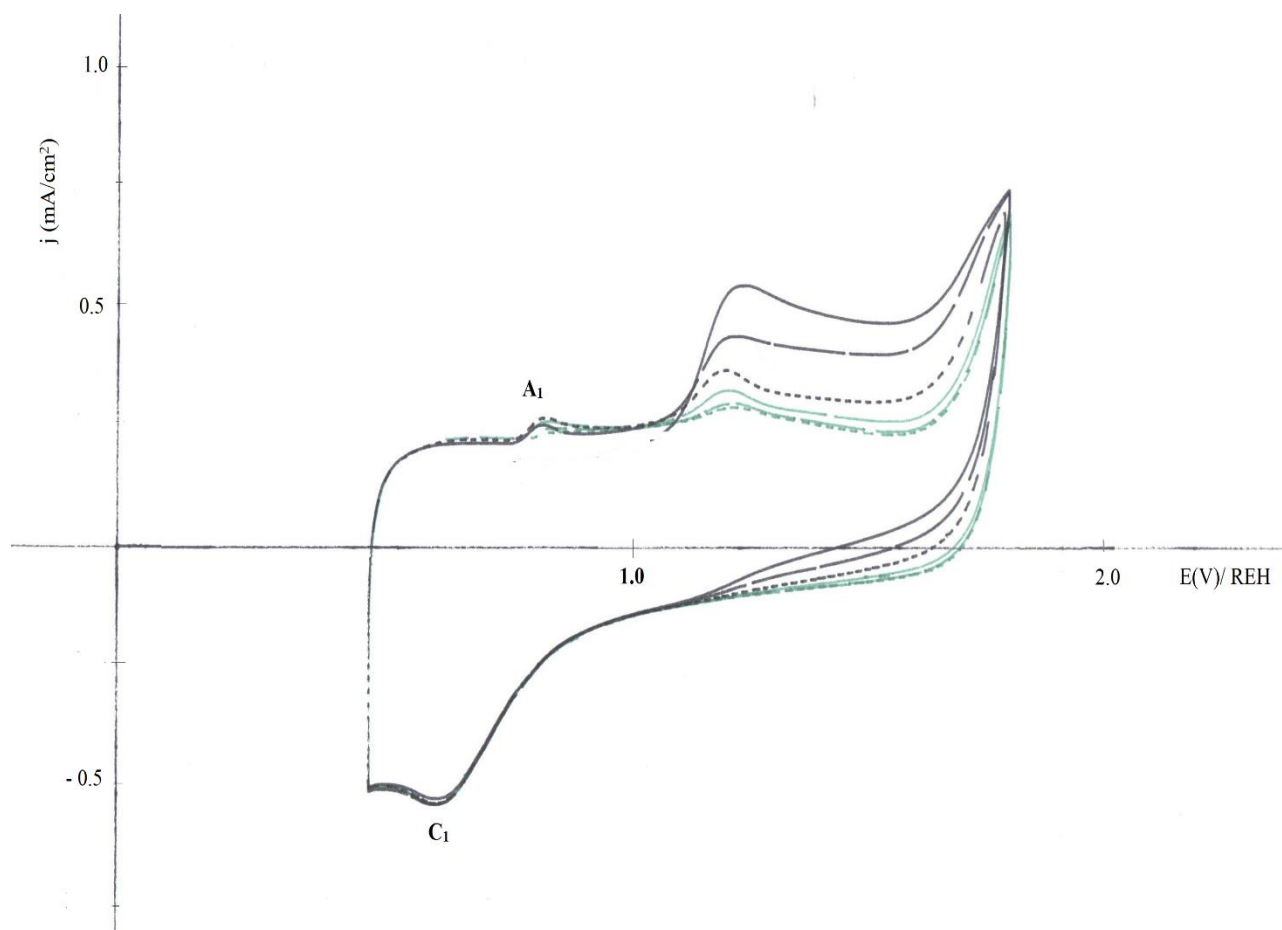


Figure 3 : voltammogramme cyclique d'une électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ immergée dans une solution de 0.5M de H_2SO_4 + 10^{-3}M *o*-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (--) cinquième, (—) dixième, (— — —) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

Dans le balayage retour vers des potentiels moins positifs, le courant de réduction n'est pas observé, ce qui indique que le processus d'oxydation est irréversible pour les deux électrodes.

En outre, avec l'électrode sans Pt, on observe une augmentation de courant cathodique à partir de 0.92V. Ceci indique l'existence d'un processus de réduction qui peut être attribué à la réduction de certaines des espèces formées au cours de la pré-oxydation.

Par contre, dans le cas de l'électrode avec le platine, cette densité de courant de réduction, dont le sommet est centré à environ 0.66 V, chevauche avec le pic de réduction de platine (C_1) (figure III-19).

Dans les balayages qui suivent, vers un potentiel positif, on observe une diminution progressive de la densité du courant due à l'oxydation de crésol. Ainsi qu'une désactivation progressive de l'électrode qui est observée.

Electrodes de RuO_2 :

La figure 4 représente les voltammogrammes cycliques d'une électrode de Ti/ RuO_2 obtenus dans une solution de $10^{-3}M$ de crésol et 0.5M de H_2SO_4 . On observe que l'oxydation de l'o-crésol, au cours du balayage vers des potentiels plus positifs entre 0.5V et 1.46V, entraîne un pic d'oxydation à 1.22V. Le pic d'oxydation se situe dans l'intervalle de potentiel dans lequel la transition observé est Ru (IV) à Ru (VI).

Cette transition est la responsable du processus d'oxydation parce que pendant le balayage négatif, le processus de réduction de Ru (VI) à Ru (IV) a diminué comme conséquence de l'oxydation de l'o-crésol.

Dans le balayage inverse, une diminution de courant dans les pics cathodiques correspondant à l'électrode, est situé à 1,4 V.

La coïncidence du procédé d'oxydation du crésol et d'autres composés (organiques ou non) avec les potentiel, dans lesquels se produisent les transitions Ru (IV) à Ru (VI), a été observée par d'autres auteurs, à la fois dans l'oxyde de Ru pur [17] ou en tant que mélange d'oxydes [17,18,19]. Et plus précisément dans l'oxydation du phénol [16].

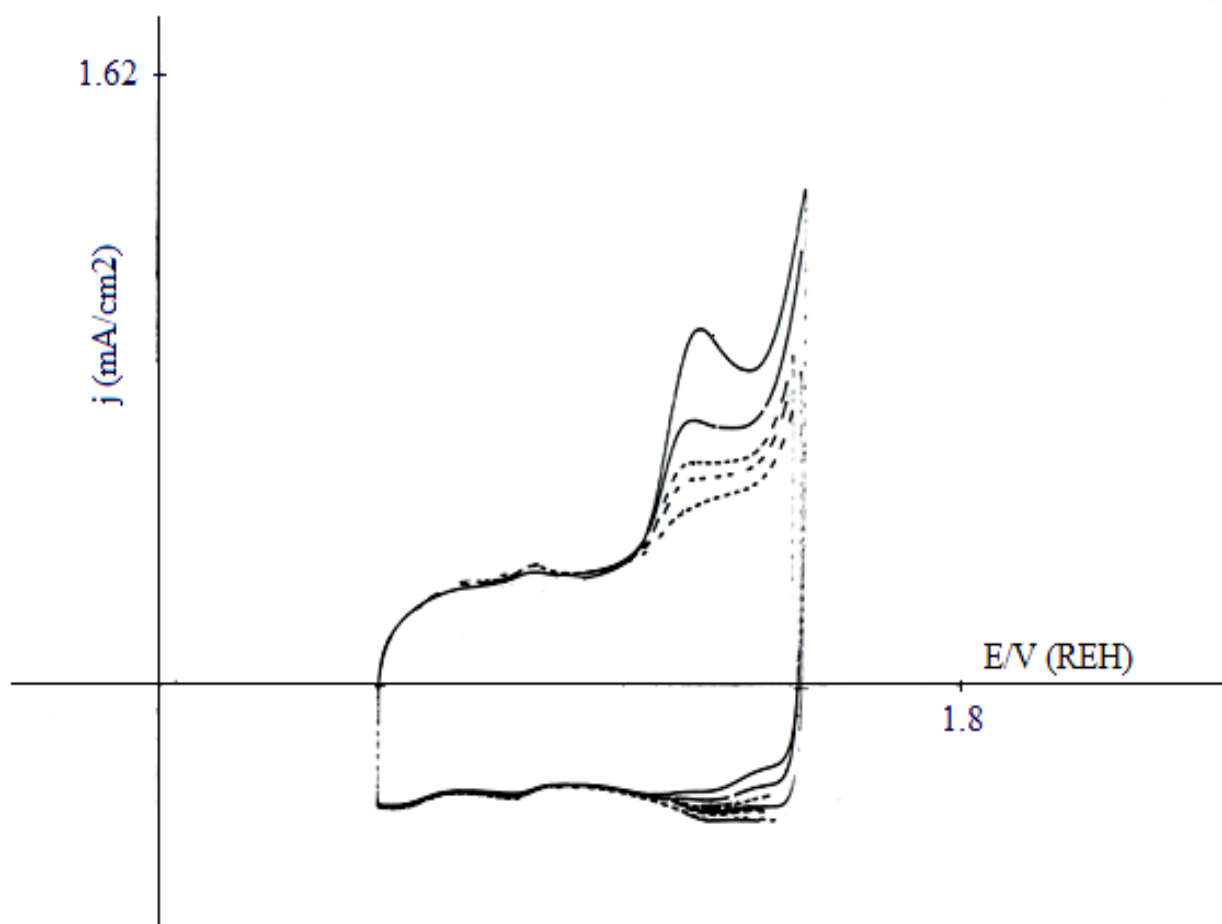
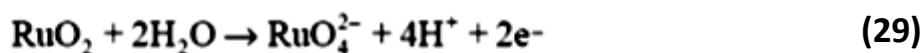
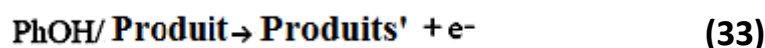
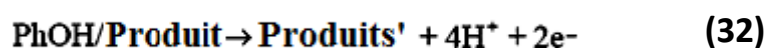


Figure 4 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/RuO_2 immergée dans une solution de 0.5M de H_2SO_4 + 10^{-3}M o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (— · —) cinquième, (···) dixième, (--) vingt cinquième et cinquantième cycle.

Selon ces auteurs, la diminution de ces pics de réduction suggère que le crésol et/ou ses produits d'oxydation sont indirectement oxydé par les espèces les plus oxydées de Ru (VI [17] et VII [19]) produites électrochimiquement au cours du premier balayage vers un potentiel positif. En conséquence, on peut dire que l'oxydation du crésol a eu lieu par le biais d'un mécanisme de l'oxydation chimique et électrochimique en deux étapes :



Suivi, selon l'intervention de Ru(VI) ou Ru(VII), l'équation globale du processus sera :



Dans les cycles qui suivent, le courant maximal diminue progressivement comme une conséquence de désactivation de l'électrode, mais à un degré moins que dans le cas des électrodes à base de SnO_2 .

Cependant, bien qu'il paraisse que les comportements des différentes compositions d'électrodes sont très similaires, il existe des différences marquées dans leur activité électro-catalytique dans l'oxydation du crésol.

A titre de comparaison entre les électrodes, on a regroupé les résultats dans le tableau 1 qui montre le pourcentage de diminution du pic d'oxydation au cours des cycles.

Tableau 1. suivie de la dégradation de la densité de courant (j_p) du pic d'oxydation (E_p), et la passivation de l'électrode (% j_p (i)) au cours du deuxième, cinquième, dixième et cinquantième cycle, 0.5M de H_2SO_4 et 10^{-3}M de crésol. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Electrode	E_p (V)	j_p (mA.cm^{-2})	% j_p (2)	% j_p (5)	% j_p (10)	% j_p (25)	% j_p (50)
Ti/ SnO_2 -Sb	1.58	0.45	16	50	77	78	82
Ti/ SnO_2 -Sb-Pt	1.23	0.55	18	32	41	45	50
Ti/ RuO_2	1.22	0.95	27	37	43	51	51

E_p : position du maximum du pic (V) pour le premier cycle.

j_p : oxydation de courant au maximum du pic (mA cm^{-2}) pour le premier cycle (j_p).

% j_p : pourcentage de désactivation de l'électrode dans le cycle (i) = $(j_p(1) - j_p(i)) / j_p(1)$

Le Tableau 1. Regroupe les données quantitatives de l'effet du nombre de cycles, de la position du pic d'oxydation, sur sa densité de courant et sur la désactivation des électrodes étudiés dans une solution de H_2SO_4 0.5M et 10^{-3}M de crésol. Comme on peut le constater, l'oxydation du crésol diminue le courant du pic de son oxydation et, par conséquent, désactive l'électrode au cours des cycles successifs.

On observe que malgré les similitudes entre les deux électrodes à base de SnO_2 (*figure 2* et *figure 3*), il y a une grande différence en raison de la présence de Pt. En utilisant cette dernière électrode, le pic d'oxydation de crésol est plus dense (0.55 mA.cm^{-2} par rapport à 0.45 mA.cm^{-2}) ainsi que son apparition avant, à 1.23V au lieu de 1.58V pour l'électrode de SnO_2 sans platine. Ceci confirme que le platine joue un rôle important dans l'oxydation du crésol.

Bien que, le platine diminue la densité de courant du pic d'oxydation du crésol et donc la désactivation de l'électrode au cours des cycles successifs.

On remarque que ce pourcentage de diminution de la densité de courant passe de 0,95% au deuxième cycle à 51% au cours du cinquantième cycle pour l'électrode de RuO_2 donc à une certaine ressemblance pour l'électrode de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$.

Cependant, étant donné que tous les métaux utilisés implique la formation d'une monocouche de surface oxydée, il est considéré que le mécanisme de l'oxydation de l'o-crésol, sur toutes les électrodes, qu'elle soit active ou inactive, présente les deux voies et les mêmes intermédiaires que ceux représentés sur la *figure V.8*.

A titre de comparaison, pour confirmer la formation d'une monocouche sur la surface de l'électrode, on remet cette dernière dans la première cellule qui ne contient que l'acide sulfurique. Ceci dans les mêmes conditions opératoires.

Les voltammogrammes obtenus dans ce cas, ne sont plus les mêmes. Ce qui prouve qu'il y a eu une formation d'un polymère sur la surface de l'électrode.

VI.2.2.b. Oxydation électrochimique dans un milieu basique (NaOH) :Electrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt :

Les figures 5 et 6 représentent l'effet du nombre de cycles dans les réponses voltammétriques des électrodes de Ti/SnO₂-Sb et Ti/SnO₂-Sb-Pt, respectivement. La zone de potentiel est choisie entre 0.5V et 1.95V pour la première électrode et 0.5V et 1.8V pour la deuxième qui contient le platine. La solution de 10⁻³M de crésol est préparée dans NaOH 0.5M utilisée comme solution électrolytique.

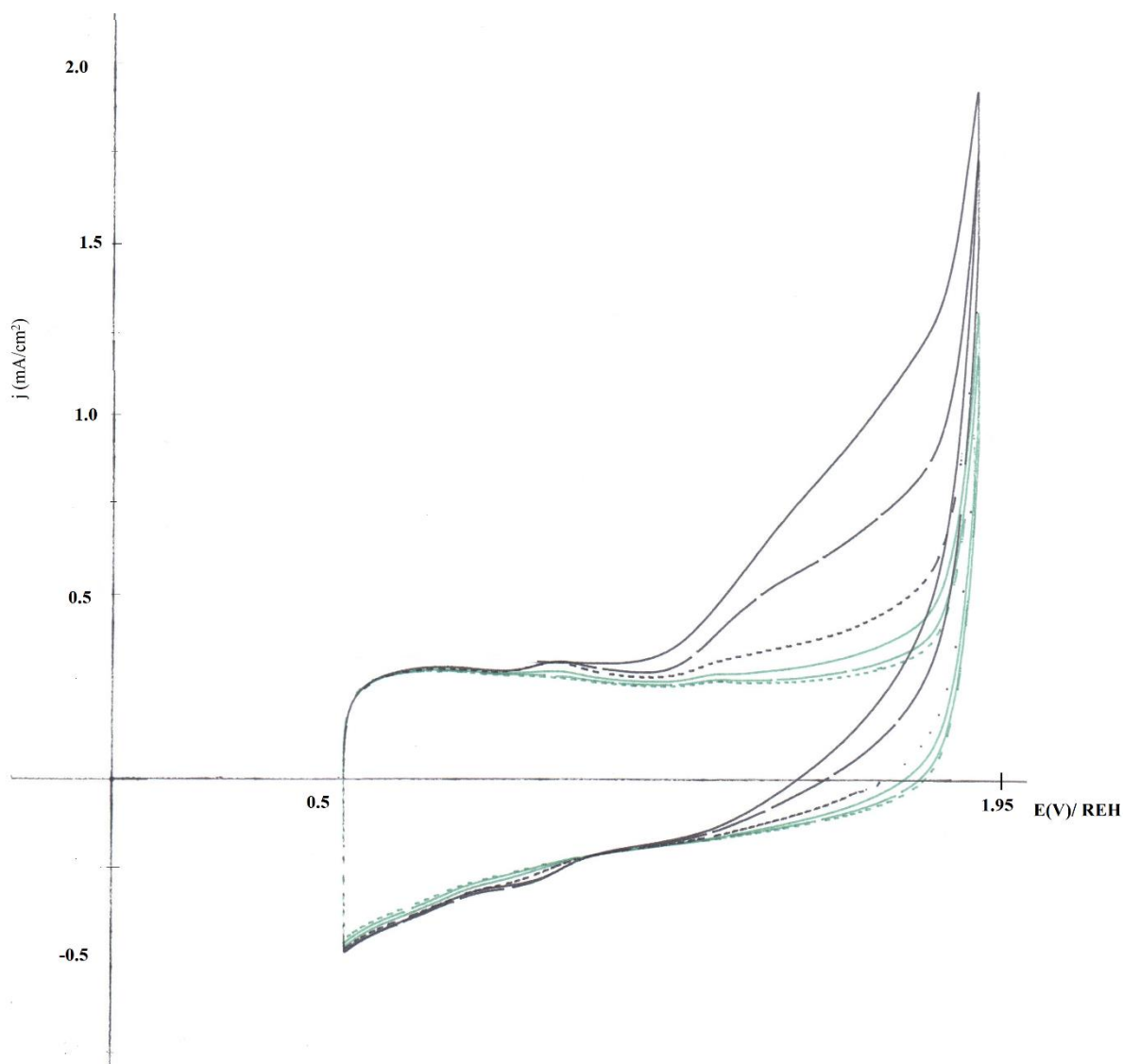


Figure 5 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/SnO₂-Sb immergée dans une solution de 0.5M de NaOH+ 10⁻³M *o*-Crésol. $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

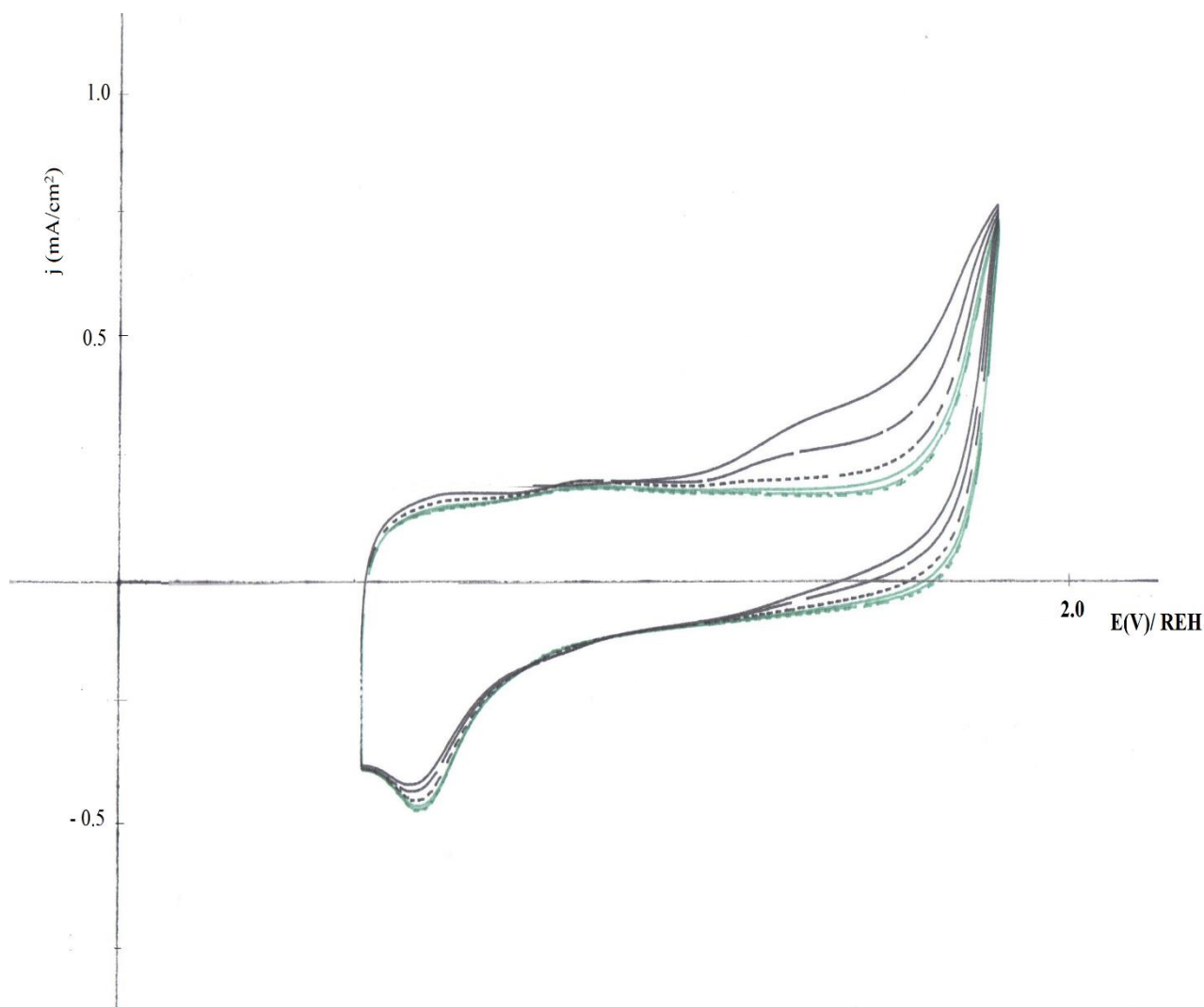


Figure 6 : voltammogramme cyclique d'une électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ immergée dans une solution de 0.5M de $\text{NaOH} + 10^{-3}\text{M}$ o-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

Les figures montrent que les réponses voltamétriques des deux électrodes dans le milieu basique sont très différentes de ceux du milieu acide. Donc, on peut dire qu'elles sont influencées par le pH de l'électrolyte.

Ainsi, l'oxydation de l'o-crésol est retardée. Le pic d'oxydation est situé à 1.67V dans l'électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, au lieu de 1.58V dans le milieu acide. Tandis que pour l'électrode qui contient le platine, ce pic est situé à 1.54V au lieu de 1.23V

dans un pH acide. De cette façon, le processus d'oxydation chevauche avec l'OER plus loin.

Ainsi, dans l'intervalle de potentiels étudiés, aucun pic déterminé n'est observée. Tandis que dans le cas de l'électrode avec le platine plusieurs procédés d'oxydation qui se chevauchent sont distingués. Cependant, encore une fois la présence de Pt accélère le début de l'oxydation du crésol. Par ailleurs, les courants d'oxydation sont similaires dans les deux électrodes et beaucoup plus élevées que ceux observées pour la même concentration de crésol dans un milieu acide tel que représenté dans le Tableau 2.

Dans le balayage inverse, dans les deux cas, on remarque que le courant cathodique augmente à environ 1.10 V, ce qui entraîne un pic de réduction. En plus, d'un autre pic de réduction des oxydes de métaux qui apparaît à 0.62V et qui chevauche avec le pic de réduction, dans le cas de l'électrode avec le Pt.

Tableau 2. suivie de la dégradation de la densité de courant (j_p) du pic d'oxydation (E_p), et la passivation de l'électrode (% j_p (i)) au cours du deuxième, cinquième, dixième et cinquantième cycle, 0.5M de NaOH et 10^{-3} M de crésol. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Electrode	E_p (V)	j_p (mA.cm^{-2})	% j_p (2)	% j_p (5)	% j_p (10)	% j_p (25)	% j_p (50)
Ti/SnO ₂ -Sb	1.67	0.83	32	47	65	67	71
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt	1.54	0.4	7	43	50	53	54
Ti/RuO ₂	/	/	/	/	/	/	/

E_p : position du maximum du pic (V) pour le premier cycle.

j_p : oxydation de courant au maximum du pic (mA cm^{-2}) pour le premier cycle (j_p).

% j_p : pourcentage de désactivation de l'électrode dans le cycle (i) = $(j_p(1) - j_p(i)) / j_p(1)$

Le tableau 2 montre que le pourcentage de désactivation de l'électrode Ti/SnO₂-Sb est plus grand que dans le cas de l'électrode avec le platine, dans lequel l'oxydation du crésol est accompagnée d'une désactivation remarquée, démontrant que, malgré l'oxydation rapide à un potentiel moins élevé, le dopage ne favorise pas la formation de films de polymères sur la surface des électrodes.

Electrodes de RuO_2 :

La figure 7 représente les voltammogrammes cycliques successives obtenues pour l'électrode de Ti/RuO_2 dans une solution de 0.5M NaOH et 10^{-3}M de crésol. Entre un intervalle de potentiel entre 0.5V et 1.55V. Dans le premier balayage vers les potentiels positifs et en comparant avec le voltammogramme cyclique caractéristique de cette électrode. Et même, après 50 cycles, il n'y a pas de pics caractéristiques d'oxydation d'*o*-crésol. Le voltammogramme obtenu est presque identique à celui de l'électrode sans crésol dans le milieu basique.

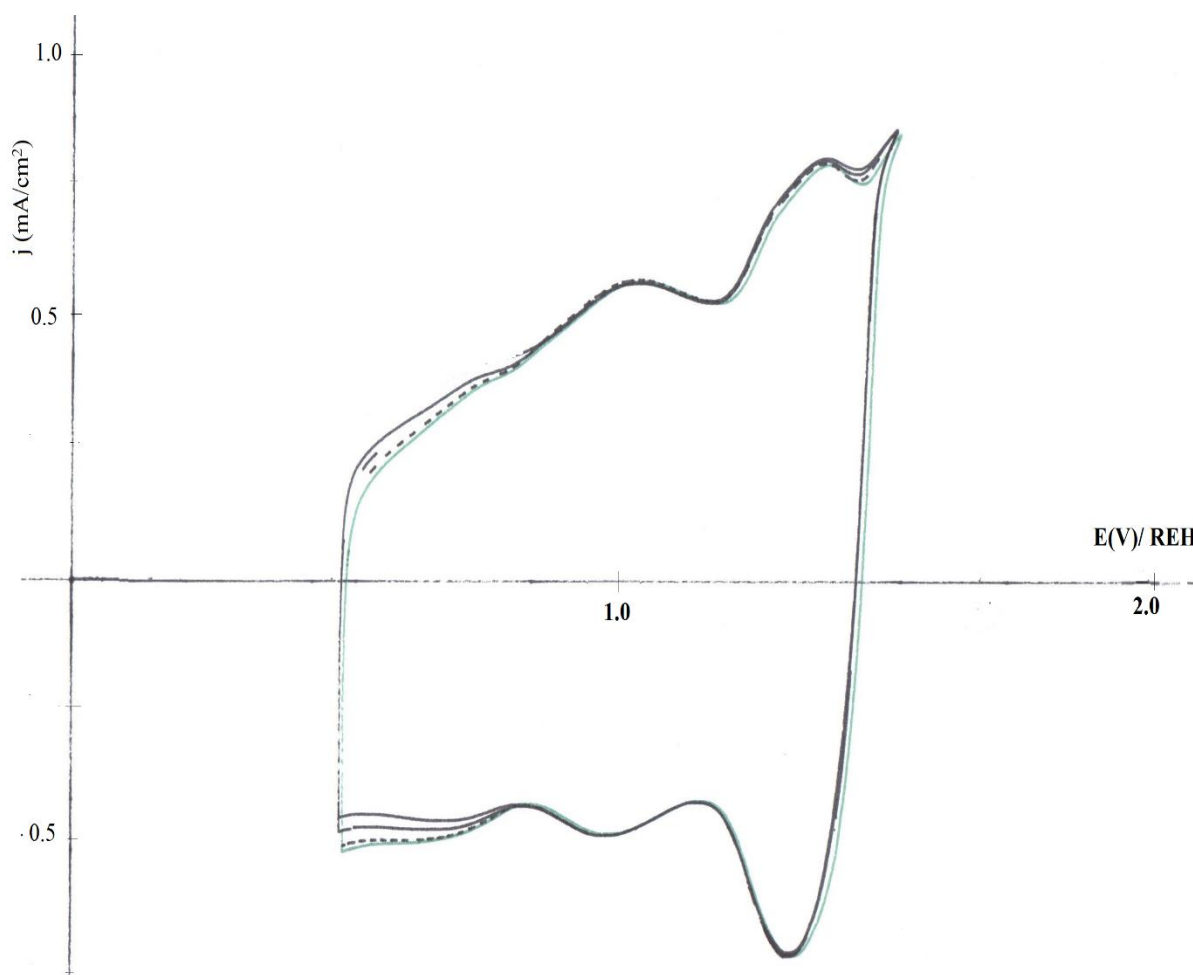


Figure 7 : voltammogramme cyclique d'une électrode de Ti/RuO_2 immergée dans une solution de 0.5M de NaOH+ 10^{-3}M *o*-Crésol. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) premier, (---) second, (---) cinquième, (—) dixième, (---) vingt cinquième et (---) cinquantième cycle.

La comparaison entre les tableaux 1 et 2 révèle que pour 10^{-3}M de crésol, les deux électrodes, dans un milieu acide, présente des courants d'oxydation nettement plus élevés que ceux du milieu acide. Cependant, la désactivation des électrodes a également augmentée et donc, l'oxydation de l'o-crésol, en utilisant ces électrodes d'oxydes métallique est favorisée dans le milieu acide.

VI.2.2.c. Mécanisme d'oxydation anodique avec des électrodes en oxydes métalliques :

Divers oxydes métalliques était réalisée par le groupe du Professeur Ch. Comninellis [20,21], Mais, Johnson et al. [22] étaient les premiers à proposer l'intervention des intermédiaires OER dans le mécanisme d'oxydation électrochimique. Donc, pour comprendre les processus d'oxydation de composés organiques, on devrait tenir compte aussi du mécanisme de réaction compétitive, qui est la production d'oxygène (OER) par oxydation électrochimique de l'eau. Le mécanisme général de l'oxydation électrochimique et la production simultanée d' O_2 , qui était proposé par Comninellis [20] est présenté dans la *figure 8*.

Le schéma représente l'oxydation de composés organiques simultanés avec la production électrochimique de l'oxygène dans les anodes d'oxydes métalliques. Le mécanisme représente plusieurs étapes :

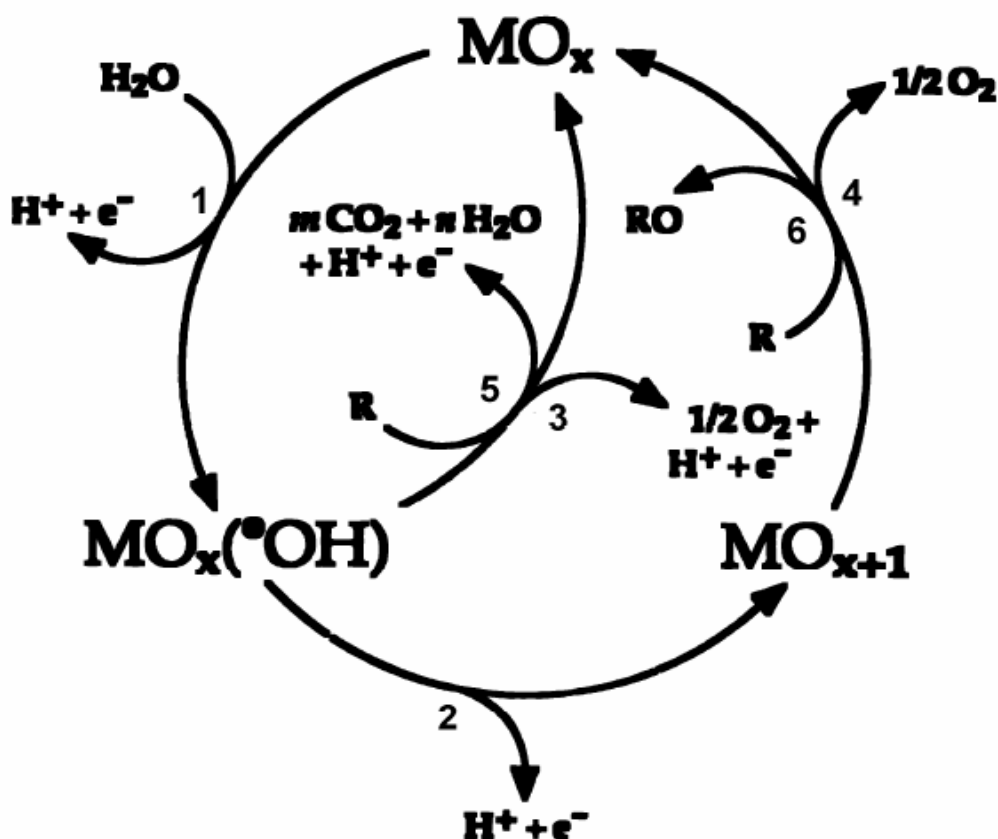
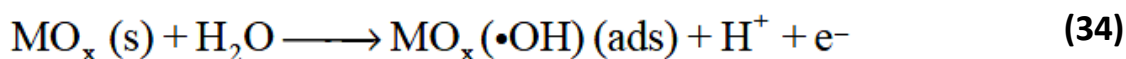


Figure 8 : Schéma d'oxydation de composés organiques simultanée avec la production électrochimique de l'oxygène dans les anodes d'oxydes métalliques [16,20,21,23]

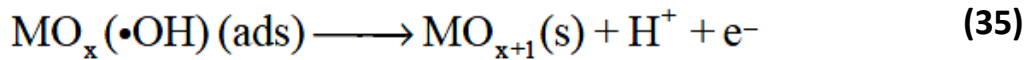
(1) la formation de radicaux $\text{OH}^\bullet$ adsorbés :

La première étape du mécanisme d'oxydation électrochimique de composés organiques dans un milieu aqueux est le même que la production électrochimique de l'oxygène (OER) et implique le rejet d'une molécule d'eau (en milieu acide) ou un groupe hydroxyde (en milieu basique) à travers un transfert mono-électronique et l'adsorption d'un radical hydroxyle ($\text{HO}^\bullet$) dans un site actif sur la surface de l'oxyde métallique (MO_x) :

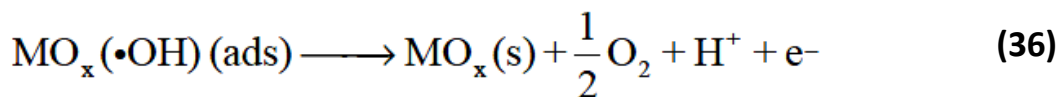


(2) la formation d'un site avec un état d'oxydation supérieur par oxydation électrochimique du radical OH[•]: (cas de des électrodes de RuO₂)

Dans la deuxième étape, les radicaux hydroxyles adsorbés peuvent interagir avec l'oxygène appartenant à l'oxyde, avec un possible transfert de l'oxygène à partir du radical hydroxyle adsorbé sur le réseau d'oxyde métallique, ce qui entraîne une suroxydation du métal (site actif) qui est capable de passer à un état d'oxydation supérieur (MO_{x+1}) selon la réaction électrochimique suivante :



De cette forme, on peut avoir sur la surface d'oxyde deux formes (ou états) de l'oxygène actif : (i) radicaux hydroxyles physisorbé (MO_x(OH[•])), et (ii) radicaux hydroxyles chimisorbé (MO_{x+1}).

(3) la production d'oxygène par oxydation électrochimique des espèces de OH[•]: (cas de des électrodes de SnO₂)

Au cours de l'OER à l'aide du radical physisorbé on suppose que l'un des intermédiaires de la réaction est le peroxyde d'hydrogène, ce qui implique qu'il y a une accumulation de radicaux hydroxyles sur la surface de l'électrode.

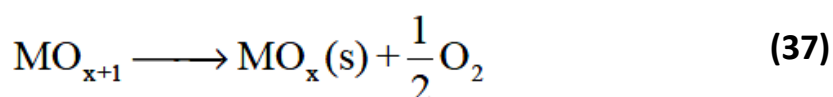
Cette réaction se produit à un potentiel qui est caractéristique du couple H₂O/H₂O₂ (1.77 V/ ENH). La production d'oxygène par cette voie n'est pas influencée par la nature chimique de la surface des électrodes puisque, tout en offrant un site d'adsorption physique au radical HO[•], l'électrode reste inchangé

lors de la réaction de transfert d'électrons. On appelle ces électrodes les électrodes «inactives».

La définition de ce type d'électrodes implique l'absence des sites électroactifs dans l'intervalle de potentiel entre le potentiel thermodynamique de production d'oxygène (1.23V/ ENH) et le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1.77V / ENH) [24]. On s'attendrait à ce comportement dans les électrodes d'oxyde métallique dont le cation est dans l'état d'oxydation la plus élevé possible (comme SnO_2 ou PbO_2) ou dans les oxydes métalliques, où les transitions à des oxydes supérieurs se produisent à un potentiel supérieur à 1.77 V/ ENH (dans le cas du PtO_2 le potentiel du couple $\text{PtO}_2/\text{PtO}_3$ est de 2.0V/ ENH). Ce raisonnement implique que la surtension de la réaction de l'oxygène est commune pour toutes ces électrodes (+0.54V).

(4) la production d'oxygène par la décomposition chimique du site qui a l'état d'oxydation élevé : (cas de des électrodes de RuO_2)

Selon la réaction :



Dans le cas de l'OER grâce à des radicaux chimisorbés se produit la réduction du site électroactif suroxydée à l'état d'oxydation initial. Par conséquent, la nature chimique de l'électrode montre une grande influence sur les OER, ce qui explique pourquoi ces électrodes sont dites «actives». Les oxydes qui ont des sites électroactifs entre 1.23 et 1.77 V appartiennent à ce groupe d'électrodes. Quelques exemples sont les IrO_2 ($E(\text{IrO}_2/\text{IrO}_3) = 1.35 \text{ V}$), le RuO_2 ($E(\text{RuO}_2/\text{RuO}_4) = 1.39 \text{ V}$) ou Co_3O_4 ($E(\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CoO}_2) = 1.45 \text{ V}$) [24].

Dans la pratique, toutes les anodes d'oxydes métalliques présentent un comportement mixte. Les deux mécanismes se produisent simultanément, puisque les électrodes appelées "inactives" peuvent présenter des défauts à la surface et des sites partiellement oxydés. Alors que dans le cas des électrodes actifs on ne peut ne

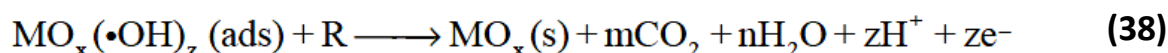
pas exclure la formation de radicaux physisorbé à un potentiel élevé même si la surface est très réactive.

Toutefois, en règle générale : plus le potentiel au cours duquel se produit la production d'oxygène est petit, plus la participation de la surface dans la réaction de production d'oxygène est grande.

En présence d'un composé organique particulier (R), et selon les deux types d'oxydes métalliques, deux cas peuvent se produire :

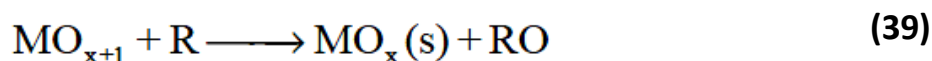
(5) la combustion du composé organique par les radicaux OH[•] physisorbé :

Si l'électrode est «inactive» les radicaux HO[•] peuvent être combinés pour produire l'oxygène ou pour réagir avec une molécule de composés organiques présents dans la solution. Ce type de réaction se produit à un potentiel élevé, ce qui génère une forte concentration de radicaux HO[•], de sorte que ce type d'oxydes favorise l'oxydation non-sélective des composés organiques, pour donner principalement le CO₂ et H₂O :



(6) l'oxydation chimique de composés organiques dans le site qui a l'état d'oxydation élevé :

Dans l'électrode «active» le potentiel d'oxydation électrochimique atteint est faible et chaque site actif suroxydé peut être réduit pour donner de l'oxygène ou, si dans les environs se trouve un composé organique, on peut donner la réaction d'oxydation du composé. Le produit final obtenu dans ce cas dépendra de la nature chimique de l'électrode, mais nous espérons avoir une oxydation sélective, causée par le médiateur de métal :



En général, le modèle proposé par Comninellis et al. [21,22] prédit convenablement l'efficacité de l'oxydation anodique des composés organiques sur des

électrodes d'oxyde métallique et implique que l'efficacité est principalement déterminé par la nature active ou non active de l'oxyde.

Cependant, il convient de souligner que Bock et Mac Dougall [25] montrent que l'efficacité dans l'élimination des composés organiques (plus précisément, la *p*-benzoquinone) simultanément avec l'OER avec les électrodes d'oxydes métalliques n'est pas influencée par la nature chimique de celui-ci, tel que la porosité de ces anodes.

Pour confirmer ce mécanisme et à l'aide la voltammétrie cyclique nous allons continuer cette étude en faisant appel à l'IR-ATR pour la caractérisation des produits formés sur la surface des électrodes et à l'UV-Vis in situ pour caractérises les produits de la solution.

VI.3. ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR FTIR-ATR DANS UN MILIEU ACIDE :

VI.3.1. Expérimental :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ATR est utilisé pour analyser la structure du polymère obtenu lors de l'oxydation électrochimique du crésol sur les électrodes d'oxydes métalliques dans une solution de 0.5M d'acide sulfurique.

Les expériences de FTIR-ATR (*ex situ*) ont été réalisées sur un Nicolet 5700 équipé d'un détecteur MCT (Mercure-Cadmium-Telluride), refroidi à l'azote liquide et muni d'un cristal ATR de type ZnSe.

Pour réaliser cette analyse, on a fait d'abord subir aux électrodes de travail en oxydes métalliques : Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb-Pt, Ti/RuO₂ les traitements galvanostatique décrits dans le *chapitre IV*. Ainsi qu'un nettoyage, avec l'eau ultra pure, de l'électrode de référence et le traitement thermique de la contre électrode.



Figure 9 : cellule électrochimique contenant une électrode d'oxyde métallique dans une solution de crésol dans H_2SO_4 0.5M

Par la suite, on a vérifié la propreté de l'électrode de travail. Pour cela, on immerge ces électrodes (*figure 9*), dans une cellule qui ne contient que l'acide sulfurique 0,5 M (l'électrolyte support). Les voltammogrammes cycliques obtenu dans ces cas, garde la même allure des VC représenté précédemment (chapitre IV) caractéristiques de chaque électrode.

A ce stade, on a retiré les électrodes de travail de cette première cellule et on les a immergés, dans la seconde cellule qui contient une solution de $10^{-3}M$ de crésol + 0.5M d'acide sulfurique. Pendant 2h, le potentiel est fixé, selon le type de chaque électrode, entre 0.5V et 1.95V pour l'électrode de Ti/SnO₂-Sb, entre 0.5V et 1.8V pour l'électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt et entre 0.5V et 1.46V pour l'électrode de Ti/RuO₂.

Après ça, ces électrodes de travail sont retirées de des cellules et lavée abondamment avec de l'eau ultrapure pour éliminer l'excès de la solution qui reste en dessus. Ensuite on les a installées dans un dessiccateur, sous vide dynamique, pendant 24 heures pour assurer un bon séchage.

Les électrodes modifiées, par le polymère, sont placée sur un cristal en ZnSe tout en exerçant une pression suffisante pour avoir un contact maximal entre le cristal et les électrodes. On a acquis des spectres composé de 100 interférogrammes et avec une résolution de 8 cm^{-1} . Les spectres obtenus par cette technique de spectroscopie infrarouge fournissent des informations sur l'état dans lequel se trouve le polymère synthétisé au moment de la réalisation de l'expérience par apparition de tous les modes de vibrations.

VI.3.2. Résultats et discussion :

Les spectres FTIR-ATR du polymère produit par électro-oxydation de 10^{-3}M de crésol dans une solution de $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ pendant 2 heures représenté dans la *figure 10*.

Les spectres FT-IR regroupés dans la figure représentent des films de passivation (polycrésol) formés lors de l'oxydation de l'o-crésol sur les électrodes d'oxydes métalliques.

Les spectres sont similaires, de celui obtenu lors de l'oxydation électrochimique de l'o-crésol avec une électrode de platine et de ceux obtenus par Marystela et coll [26].

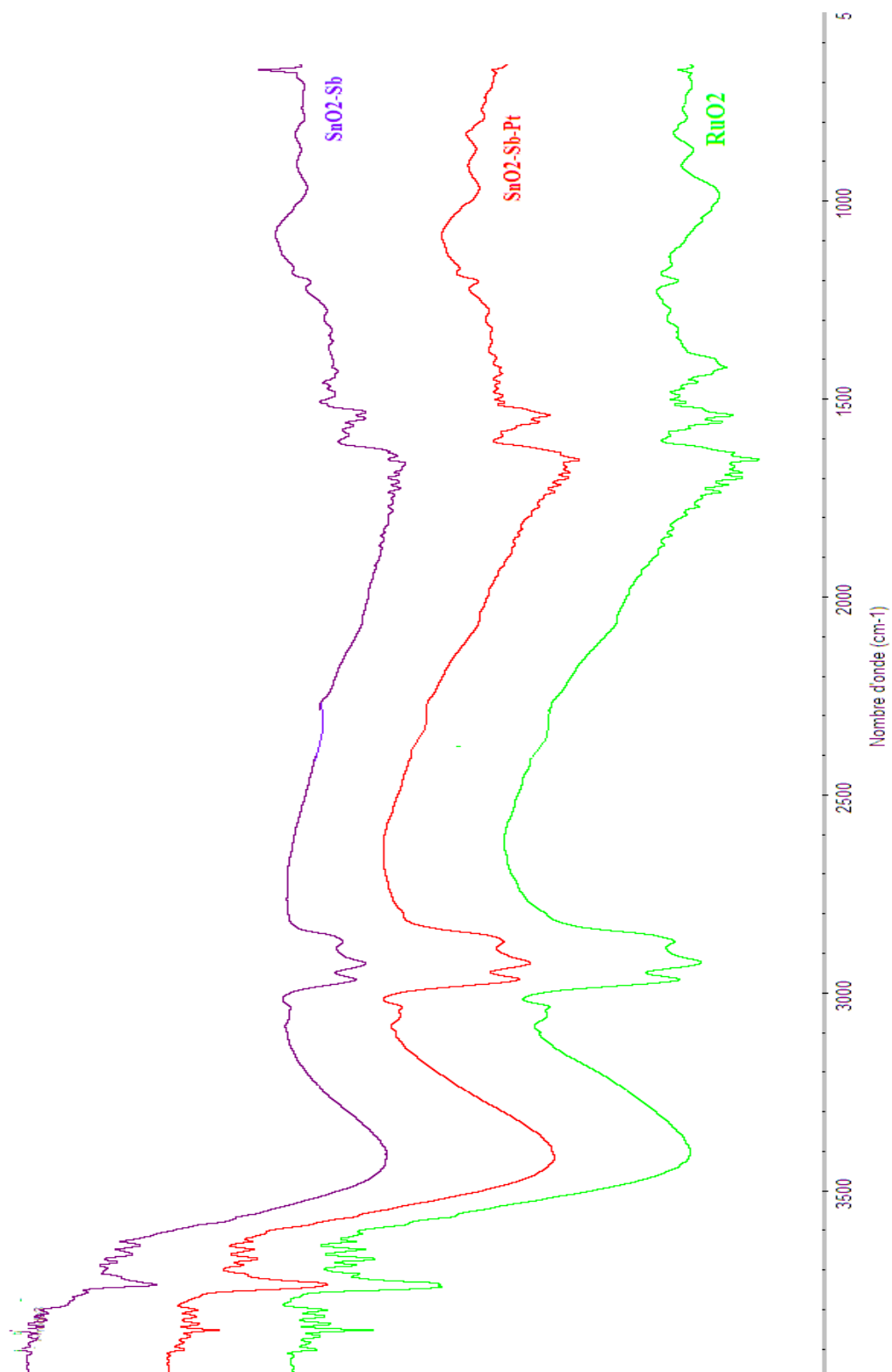


Figure 10 : Spectre FTIR du film polymère formé à partir de l'*o*-cresol (polycresol). Electrodes d'oxydes métalliques pendant 2 h. Solution : 10^{-3} M (*o*-cresol) dans 0.5M H_2SO_4 .

La formation du film polymère résulte dans l'apparition de la bande à 3400 cm^{-1} qui représente $\nu(\text{O-H})$, une bande large concernant le groupement OH du crésol. Cela est probablement dû à l'adsorption et/ou l'oxydation du crésol sur la surface de l'électrode.

Les bandes de la région $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ pourrait être associé à une vibration d'élongation C-H du méthyle. Les bandes à 2976 et 2934 cm^{-1} sont typiques des vibrations valence hors plan des liaisons C-H des aryl- CH_3 .

Tandis que la large bande centrée à 2874 cm^{-1} peut impliquer les liaisons de valence C-H en phase et une harmonique de la bande de déformation asymétrique C-H, correspondant généralement à environ 2925 , 2855 et 2740 cm^{-1} , respectivement, dans les méthyl-substitués cycles aromatiques [27-29].

Ainsi que la présence de deux bandes à 1716 et 1616 cm^{-1} indique la présence aussi de cycle de quinone et de cycle benzoïque sur la surface de l'électrode. En plus de la bande $\text{C}=\text{C}$ à 1710 cm^{-1} du crésol aromatique

L'oxydation du crésol produit ici la bande d'absorption du groupe carbonyle $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la fonction quinone entre 1640 à 1660 cm^{-1} occupent toujours la même position dans les spectre IR.

La bande à 1457 cm^{-1} pourrait être associée à une vibration de valence $\text{C}=\text{C}$ de benzènes tri-substitués, bien qu'elle puisse également contribuer à une vibration de déformation asymétrique C-H des groupes méthyle.

Le spectre indique que le polymère formé par le crésol ne présente pas une structure définie, Il comprend un couplage distinct de dimères de liaison $\text{C}-\text{C}$ or $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ et probablement des structures oxydés contenant des fonctions quinones. L'oxygène est conservé grâce à une structure d'éther, comme le montre la bande intense à 1140 cm^{-1} . La bande à 1509 cm^{-1} est caractéristique de $\text{C}=\text{C}$ dans le polymère à une substitution 1,2,4,6.

Plusieurs bandes assicié à la liaison de vibration aromatique carbon-carbon entre 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}

La bande intense à 1019 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de déformation dans le plan des liaisons $=\text{C}-\text{H}$ dans les cycles aromatiques.

Les bandes larges et intense dans la région $900\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ sont associés aux liaisons symétriques C-O de l'éther et aux vibrations de valences asymétriques (= C-O-cycle). Donc, le groupe de l'oxygène est maintenu dans le polymère par une liaison éther.

Cette attribution nous ramène à penser que le polymère formé est oxydé au cours de nos conditions expérimentales. Ceci confirme les résultats trouvés par voltammétrie cyclique.

En résumé, on peut dire que le polymère formé sous nos conditions expérimentales comprend probablement différents oligomères de liaisons C-C ou C-O-C et certaines structures oxydées contenant des fonctions quinones. Ceci nous amène à dire que la formation de ce polymère est indépendante du type d'électrode utilisé.

VI.4. ETUDE DE LA POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE DU CRESOL, PAR UV-VIS IN SITU DANS UN MILIEU ACIDE :

VI.4.1. Experimental :

Le but est de suivre l'oxydation de l'o-crésol au cours du temps par la spectroscopie UV-Vis et la concentration des espèces en solution a été suivie en se basant sur l'absorbance. Cette dernière varie, selon la loi de Beer Lambert, en fonction de la concentration.

On a vu lors de l'oxydation anodique du crésol en utilisant une électrode en platine que, les principaux intermédiaires de cette oxydation sont le méthylhydroquinone et le méthylbenzoquinone, avant l'ouverture du cycle benzoïque et la formation des acides carboxyliques pour enfin une dégradation totale en CO_2 et H_2O [16, 30-33].

La présence possible de ces intermédiaires, en utilisant des électrodes en oxydes métalliques, a été suivie par la technique de spectroscopie UV-Vis au cours du temps.

Le même montage, que dans le *chapitre V*, est installé. Un potentiostat de type DropSens $\mu\text{Stat}400$ lié à un spectrophotomètre UV Jasco V-670 *spectrophotometer*.

Dans la cuve de l'UV, on a installé, les électrodes de travail, chacune à son tour, la contre électrode et bien sûr l'électrode de référence.

La réalisation des expériences d'UV-Vis in situ commence aussi, par le traitement des électrodes d'oxydes métallique, déjà décrit ultérieurement, ainsi que le traitement thermique de la contre électrode avant et après chaque utilisation. Un nettoyage avec l'eau ultrapure de l'électrode de référence est important. Ensuite, on les a introduites dans la cellule.

En commençant d'abord par déterminer ($\lambda_{\max}$) de l'o-crésol, en effectuant un balayage de 200 nm jusqu'à 800 nm.

Après ces traitements, on a effectué des expériences de spectroscopie d'absorption UV-visible. En prenant d'abord un spectre de référence à $t=0$ d'une solution d'o-crésol $2.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ dans un électrolyte support acide H_2SO_4 0.5M.

Des tests été faits d'abord avec la même concentration de crésol utilisé pour la VC et pour l'IR-ATR mais les spectres obtenus dans l'UV était trop concentrés. L'absorbance était très élevée, au-delà de 4, d'où l'impossibilité de suivre son évolution, avec le temps.

A partir de ce moment, on fait subir à l'électrode de travail, différent potentiel fixe égal à 1.4V puis à 1.8V. La solution est analysée, chaque 2 minute, par spectroscopie UV-Vis. Des spectres sont recueillis et enregistrés à tous ces moments.

Comninellis et Pulgarin [32-33] ont étudié la formation des intermédiaires lors de l'oxydation du phénol avec des anodes Pt et de SnO_2 . Les intermédiaires aromatiques identifiés lors de leurs électrolyses étaient l'hydroquinone et la benzoquinone.

Les produits d'oxydation obtenus lors de l'oxydation de l'o-Crésol, selon le mécanisme présenté dans le chapitre précédent, à différents potentiel constant sur ces électrodes ont été suivis par spectroscopie UV-Vis entre les longueurs d'onde de 190-400 nm.

Trois bandes importantes, correspondant à l'o-crésol (o-Cr), le méthylhydroquinone (mHQ) et méthyl-benzoquinone (mBQ), était les plus remarquées dans les spectres UV-vis enregistrés. Ces bandes ont été suivies au cours du temps d'électrolyse de l'o-crésol.

VI.4.2. Résultats et discussion :

Electrodes de Ti/SnO₂-Sb :

Les graphes de la *figure 11* représentent les spectres UV-Vis obtenus pendant l'électro-oxydation à un potentiel constant égal à 1.4V sur une électrode de Ti/SnO₂-Sb, dans une cellule en quartz. Ces spectres montrent l'apparition éventuelle, de nouveaux produits intermédiaires et l'évolution dans le temps du spectre de la solution d'o-crésol 2.5 10⁻⁴M et 0.5M H₂SO₄ pendant l'électrolyse à 1.4V.

Pour cela, une analyse détaillée des spectres UV-Vis de l'électrolyte échantillonné à des temps d'électrolyse choisi pendant les meilleures conditions d'oxydations.

Les intermédiaires possibles formés au cours de la dégradation électrochimique de cette solution sur une électrode de Ti/ SnO₂-Sb sont analysés

Le pic à 270 nm indique la présence du cycle aromatique de l'o-crésol, est le sel présent à t=0 minute. Ce pic diminue au cours du temps d'électrolyse. Cette diminution indique la perte de hauteur de pic indique une perte de la quantité d'o-crésol, par réaction électrochimique.

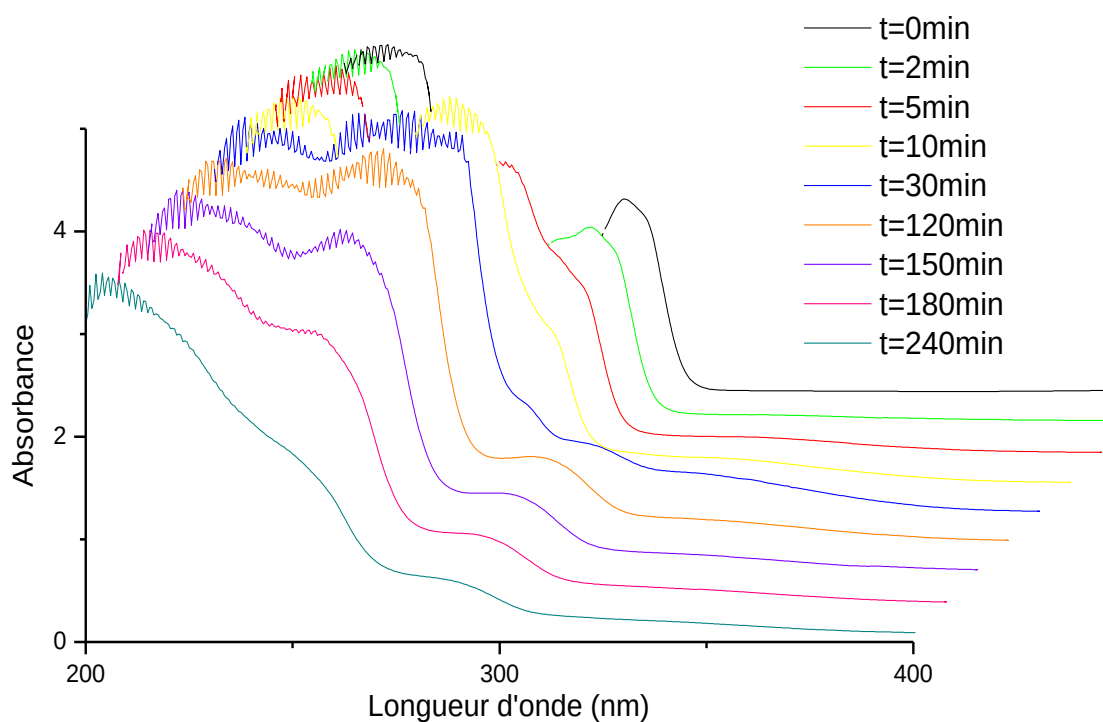


Figure 11 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ d'o-crésol dans 0.5 M H_2SO_4 , $E=1.4 \text{ V}$ avec une électrode de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ au cours du temps.

L'évolution de la solution au cours du temps de l'électrolyse montre l'apparition d'une nouvelle bande à 250 nm caractéristique de du mBQ dans la solution après 2 mn seulement. Cette bande est très concentrée entre 10 min et 120 min.

En augmentant le temps au cours de l'électrolyse, l'intensité de cette bande diminue, ce qui indique son élimination. Mais, entretemps, l'apparition et l'augmentation progressive d'une autre bande à 286 nm, attribuée au mHQ, laisse à penser que la contre électrode joue son rôle de réduction des produits oxydés (mBQ) par l'électrode de travail. Cette réduction n'est pas à la même vitesse de l'oxydation, même un peu négligeable par rapport à la vitesse trouvée dans le cas d'une électrode de platine pur. C'est pour ça, on arrive à une oxydation totale du crésol après seulement 240 mn d'électrolyse.

On a augmenté le potentiel à 1.8V en gardant la même électrode de travail. Les spectres sont regroupés dans la *figure 12*. La bande du crésol et celle du mBQ apparaissent clairement, mais on remarque l'absence du mHQ. Ceci s'explique par le temps d'oxydation rapide. Ce temps a diminué à 25mn dans ce cas au lieu de 240min en utilisant un potentiel 1.4V.

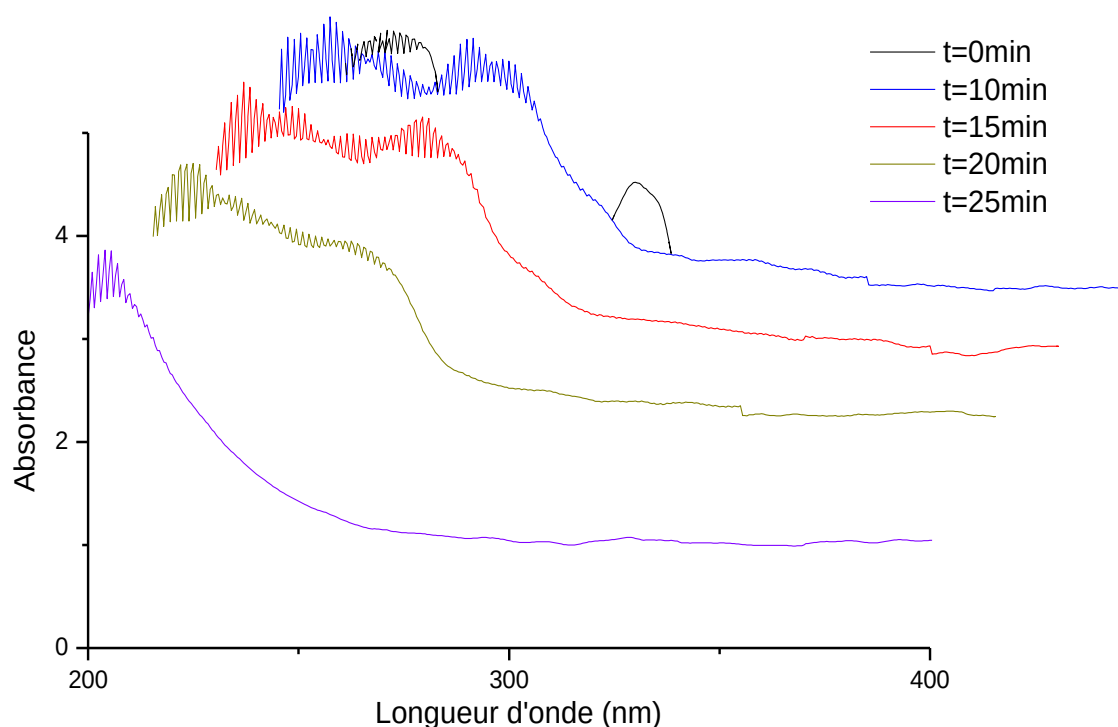


Figure 12 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4}M$ d'*o*-crésol dans $0.5M H_2SO_4$, $E=1.8V$ avec une électrode de Ti/SnO_2-Sb au cours du temps.

Ces bandes ont également été observées dans les spectres UV-Vis des différentes électrodes traitées avec des solutions étudiées.

Electrodes de Ti/SnO₂-Sb-Pt :

Sur le même principe et en utilisant la même méthode, à 1.4V. On utilise une électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt Au cours de 6 heures, rien n'est observé appart le spectre UV de crésol. Donc, on peut dire qu'il n'y a pas eu d'oxydation de crésol dans ces conditions.

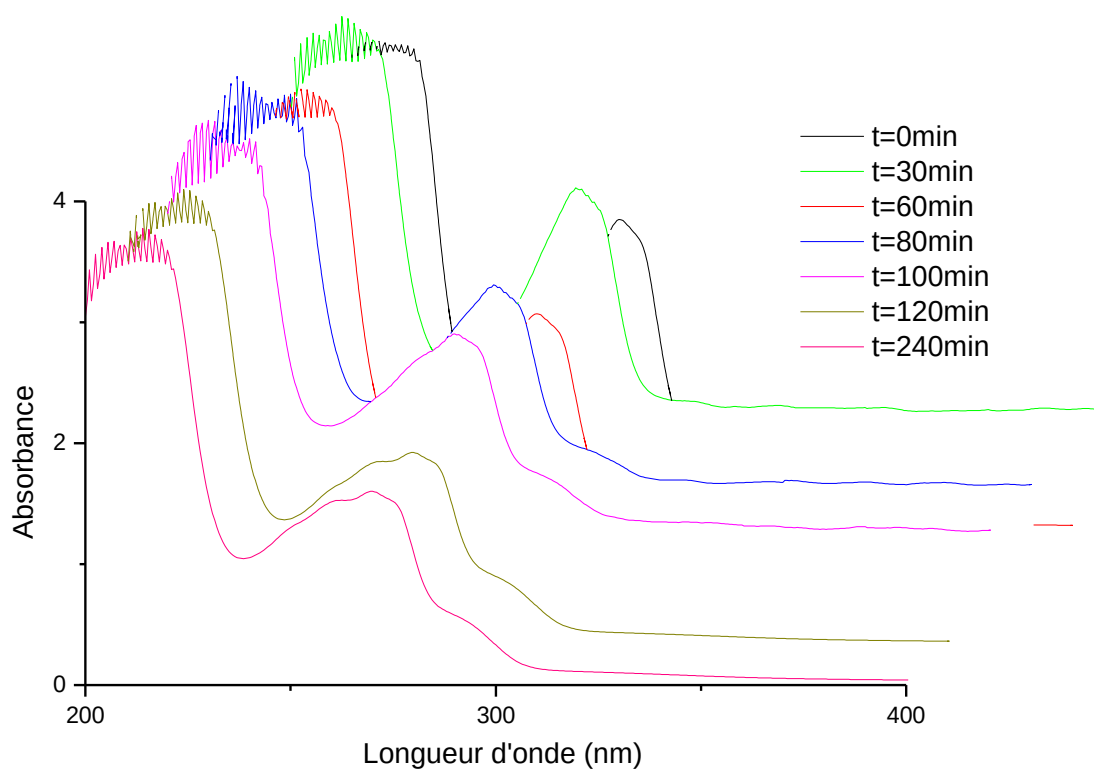


Figure 13 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4} M$ d'*o*-crésol dans $0.5 M H_2SO_4$, $E=1.8V$ avec une électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt au cours du temps.

Le spectre de la figure 13 montre les spectres de l'électro-dégradation au cours du temps de l'*o*-crésol en utilisant une électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt. L'absorbance qui est égale à 2.5 à $t=0$, diminue à 1.6 à $t=100$ minutes. Cette valeur reste constante même après 240 minutes d'électro-adsorption.

En se basant sur la loi de Beer Lambert, utilisée en UV-Vis, qui montre que l'absorbance évolue en parallèle avec la concentration. En peut dire, que la concentration de l'o-crésol a diminué aussi de 34% au cours de 100 minutes d'électro-adsorption. Donc, le crésol est dégradé sans former de produit intermédiaire.

Electrodes de Ti/RuO₂:

Les intermédiaires possibles formés au cours de la dégradation électrochimique d'une solution de l'o-crésol sur une électrode de Ti/RuO₂ sont analysés.

Le pic à 270 nm indique la présence du cycle aromatique de l'o-crésol diminue au cours du temps d'électrolyse, donc la perte de hauteur de pic indique une perte de quantité ou de concentration d'o-crésol, par réaction électrochimique.

Cette diminution du pic de 270 nm est accompagnée par une augmentation du pic à 286 nm et 250 nm, ce qui suggère la formation de méthyl-hydroquinone et méthyl-benzoquinone, respectivement. Ces pics augmentent dans la première période, puis diminuent.

L'étude a été faite, à 2 potentiels différents (1.4V et 1.8V) pour l'électrode de Ti/RuO₂.

Pour cela, une analyse détaillée des spectres UV-Vis de l'électrolyte échantillonné à des temps d'électrolyse choisi pendant les meilleures conditions d'oxydations.

Les résultats sont représentés dans graphes suivants en prenant en considération que les temps importants :

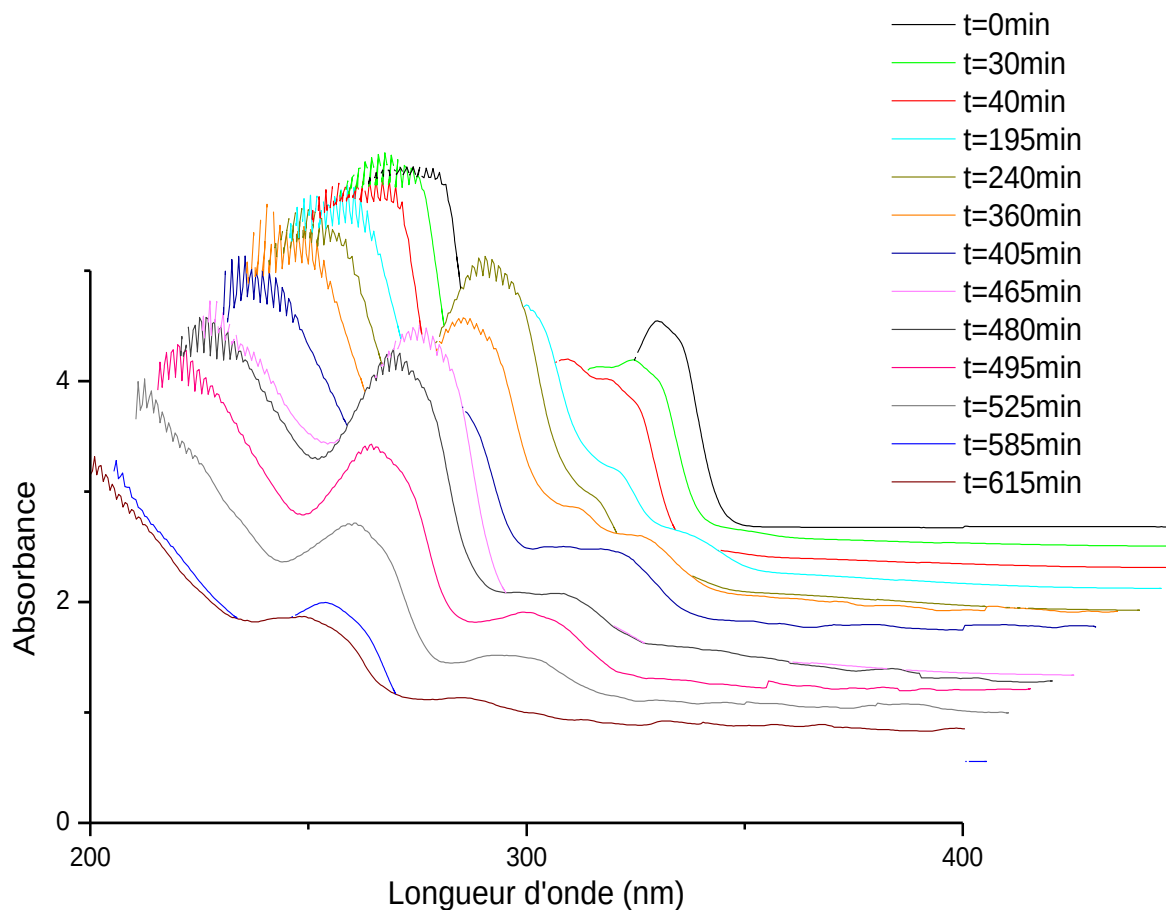


Figure 14 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4}M$ d'o-crésol dans $0.5M H_2SO_4$, $E=1.4V$ avec une électrode de Ti/RuO_2 au cours du temps.

L'oxydation par UV-Vis in situ (figure 14) révèle la présence de mHQ et mBQ après 30 min l'électrolyse à $E = 1.4V$. L'augmentation de la surface des caractéristiques spectrales du mBQ après 30 minutes d'oxydation est accompagnée d'une diminution du mHQ. Ceci indique que le mHQ est oxydé en mBQ. Dans le même temps, une quantité du mBQ est réduite en mHQ. Enfin, nous pouvons arriver à une oxydation complète de l'o-crésol après 750min d'oxydation (figure 15).

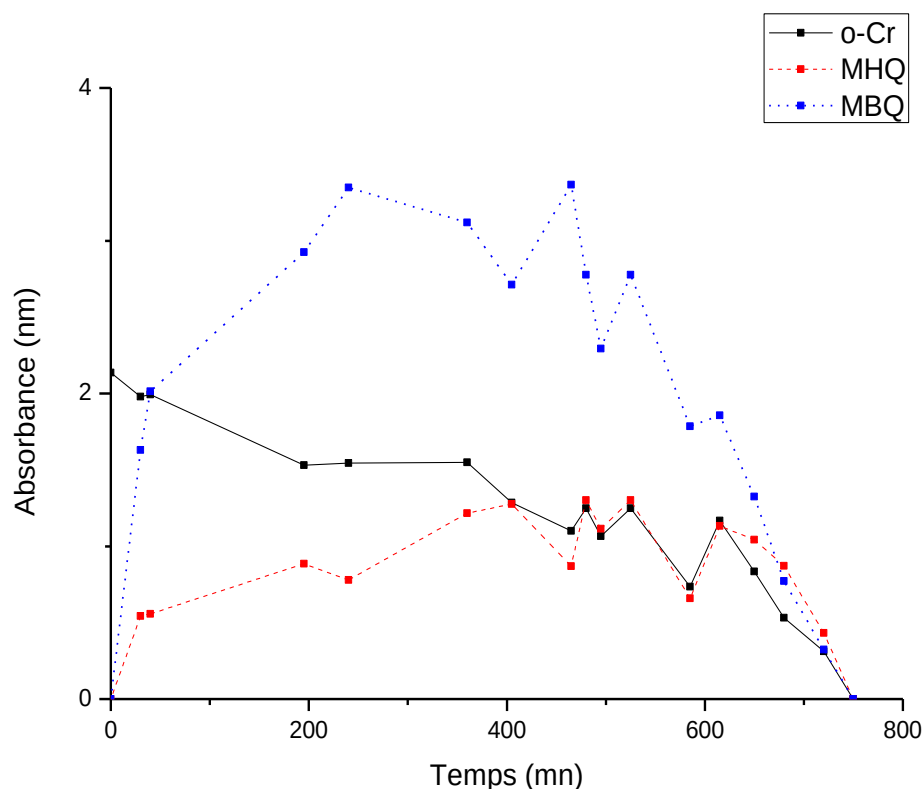


Figure 15 : Dégradation des différentes bandes UV-Vis d'*o*-crésol, mHQ et mBQ. La concentration initiale de l'*o*-Cr $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ avec une électrode de Ti/RuO_2 $E=1.4 \text{ V}$

Si on augmente le potentiel d'électrolyse à 1.8 V , l'oxydation par UV-Vis in situ révèle la présence de mHQ mBQ après 5 min seulement d'électrolyse.

L'augmentation de la surface des caractéristiques spectrales du mBQ après 5 minutes d'oxydation est accompagnée d'une diminution du mHQ. Ceci indique que le mHQ est oxydé en mBQ. Les mêmes étapes sont remarquées après ce temps mais nous pouvons arriver à une oxydation complète de l'*o*-crésol après 560min d'oxydation (figure 16).

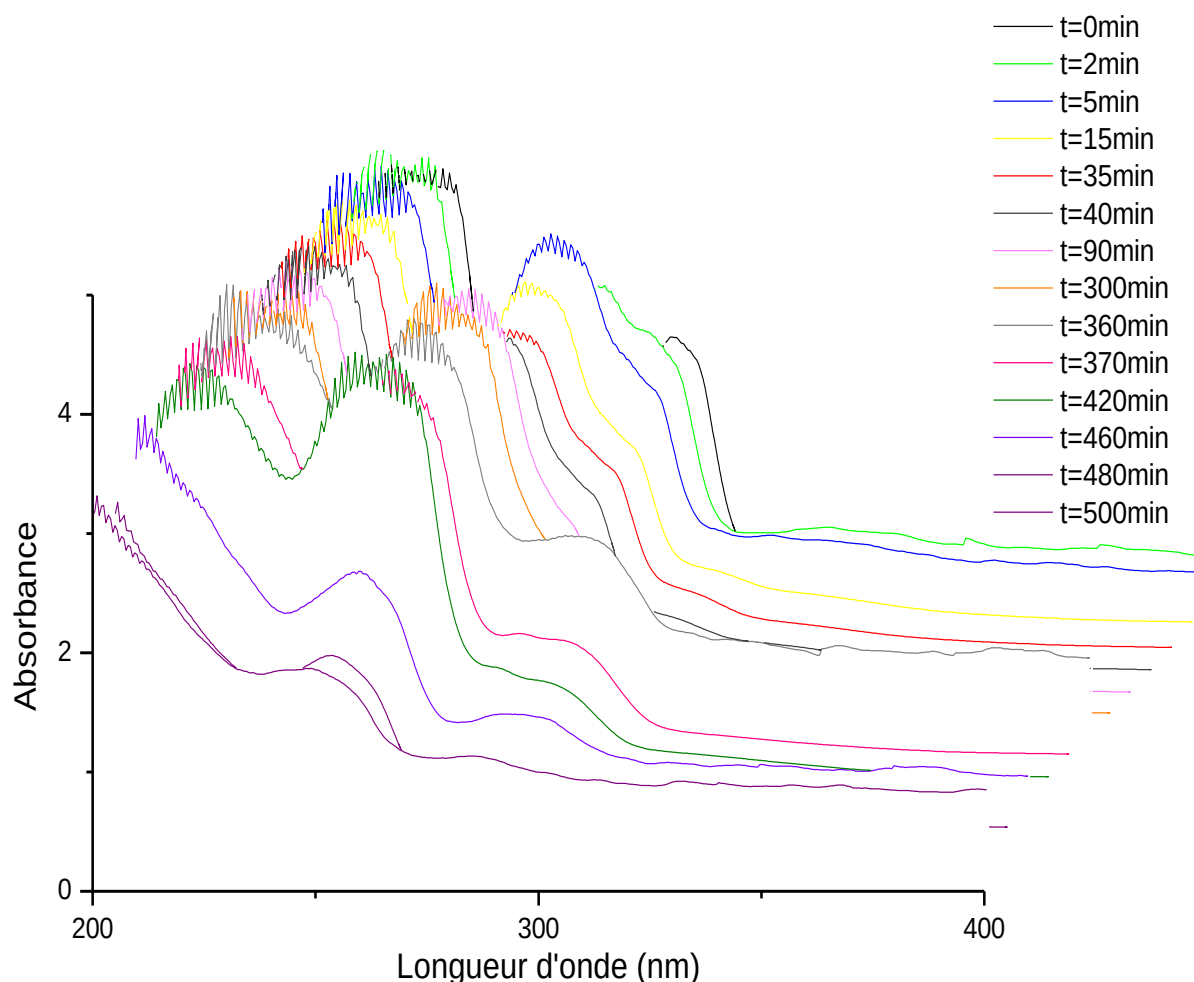


Figure 16 : Spectres UV-Vis de l'électro-oxydation de $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ d'*o*-crésol dans $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E=1.8 \text{ V}$ avec une électrode de Ti/RuO_2 au cours du temps.

L'oxydation par UV-Vis in situ (figure 16) révèle la présence de mHQ et mBQ après 2 min l'électrolyse à $E = 1.8 \text{ V}$. L'augmentation de la surface des caractéristiques spectrales du mBQ est accompagnée d'une diminution du mHQ. Ceci indique que le mHQ est oxydé en mBQ. Dans le même temps, une quantité du mBQ est réduite en mHQ.

De la même façon décrite précédemment, on a tracé le graphe de la figure 17 qui montre l'évolution de ces bandes d'absorption caractéristique à l'*o*-crésol et ces deux principaux produits d'oxydation dans ces conditions.

Dans ce graphe, on a mis en évidence le temps d'oxydation de l'o-crésol au bout de 500mn. Ces valeurs sont prises des spectres UV-Vis enregistrés à tous les moments d'électro-oxydation.

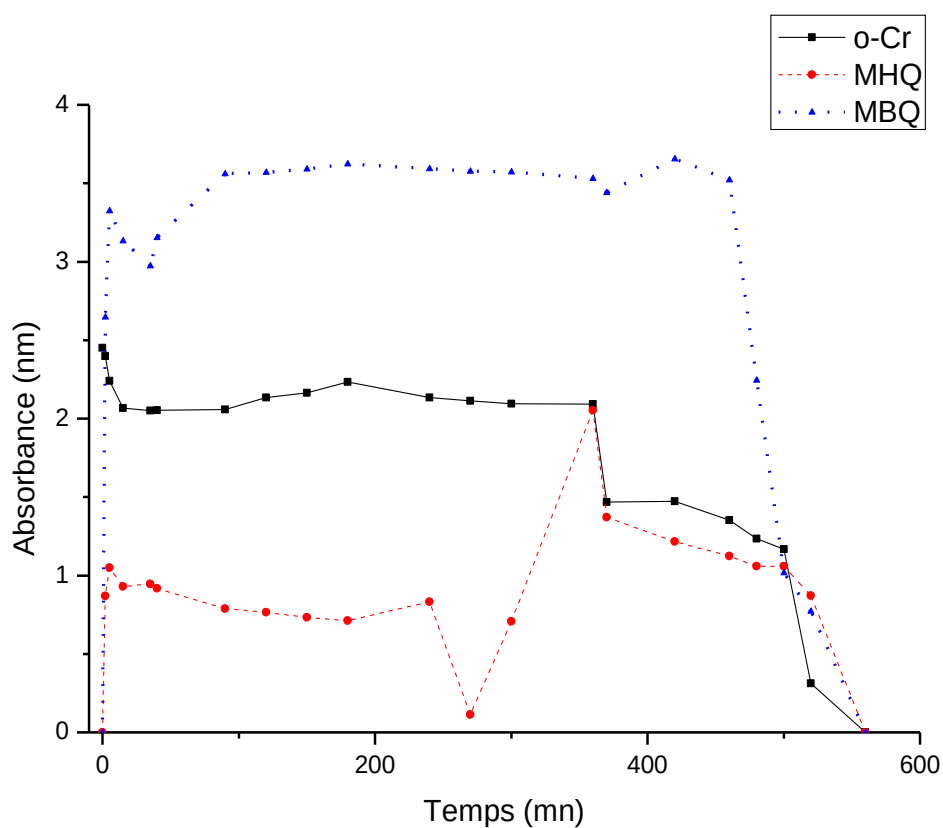


Figure 17 : Dégradation des différentes bandes UV-Vis d'o-crésol, mHQ et mBQ. La concentration initiale de l'o-Cr $2.5 \cdot 10^{-4}M$ dans $0.5M H_2SO_4$ et avec une électrode de Ti/RuO_2 . $E=1.8V$

VI. CONCLUSION

Durant l'oxydation du crésol, sur des électrodes en oxydes métalliques, se crée un polymère sur les surfaces de ces électrodes et :

- Les intermédiaires aromatiques obtenus lors de l'oxydation du crésol peuvent donner lieu à des phénomènes de polymérisation
- Le film polymère présente aussi une bonne conductivité électrique.

Le processus d'adsorption et la désorption se produisent et la densité de courant associé à l'oxydation de la surface est inférieure dans le milieu basique que dans le milieu acide.

A l'aide de la voltammétrie cyclique, on a pu prouver la formation d'un polymère sur les électrodes d'oxydes métallique, en conséquence de l'oxydation électrochimique du crésol dans l'acide sulfurique et dans l'hydroxyde de sodium.

Cette technique, utilisé dans ce travail spécialement pour atteindre la synthèse de la molécule organique mais, aussi, cette méthode est utilisée pour vérifier l'existence du polymère sur la surface des électrodes.

Pour obtenir des informations sur les caractéristiques des électrodes modifiées. Ces dernières sont analysées par IR-ATR, prouvant ainsi la présence des bandes caractéristiques des cycles aromatiques sur les surfaces des électrodes.

Les solutions suivies par UV-Vis, ont prouvé que le crésol se dégrade d'abord en mHQ et mBQ, ensuite à des acides carboxyliques qui peuvent se dégrader en H₂O et CO₂ avec les électrodes de Ti/RuO₂ et Ti/SnO₂-Sb.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi et J.M. Elaboration et étude des couches minces de SnO₂ obtenu par évaporation sous vide et recuites sous oxygène, *Revue des Energies Renouvelables*, 10, 3, 357 - 366 (2007).
2. A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar and W. Göpel. Selectivity Enhancement of SnO₂ Gas Sensors: Simultaneous Monitoring of Resistances and Temperatures, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 58, 1-3, 302 - 309 (1999).
3. G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh., band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) Films, *Physical Review*, B.44-11 , 5672 - 5680 (1991).
4. S. Nakata and N. Ojima, Detection of a simple gas in the presence of an interferant gas based on a nonlinear dynamic response, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 56, 1-2 , 79 - 84 (1999).
5. Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin, B. C. O'Regan, R. Humphry-Baker and M. Graetzel, Influence of 4- guanidinobutyric acid as coadsorbent in reducing recombination in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem*, B.109, 21818 – 21824 (2005).
6. E.A. Seddon, K.R. Seddon, *Chemistry of ruthenium*, Elsevier, Amsterdam (1984).
7. Pawel Nowakowski, *Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels, à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques*, Université Toulon -France (2008).
8. Sang Ho Oh, Chan Gyung Park, Chanro Park, Thermal stability of RuO₂/Ru bilayer thin film in oxygen atmosphere, *thin solid films*, 359, 118 - 123 (2000).
- 9.L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru, A molecular approach to RuO₂ – based thin films: sol – gel synthesis and characterisation, *Journal of Nano-crystalline Solid*, 316, 364 -371 (2003).
10. H. Over, M. Muhler, Catalytic CO oxidation over ruthenium – bridging the pressure gap, *Progress in Surface Science*, 72, 3 - 17 (2003).
11. S. Hong, T.S. Rahman, K. Jacobi, G. Ertl, Interaction of NO with RuO₂(110) surface: a first principles study, *Journal of Physics Chemistry*, 111, 12361- 12368 (2007).
12. S. Windiunig, V. Patsis, C. Comninellis, Electrochemical promotion of RuO₂-catalysts for the gas phase combustion of C₂H₄, *Solid State Ionics*, 136/137, 813 -817 (2000).
13. U.A. Paulus, Y. Wang, H.P. Bonzel, K. Jacobi, G. Ertl, Adsorption of ethylene on stoichiometric RuO₂(110), *Surface Science*, 566/668, 989 - 994 (2004).

14. Z. Chen, X. Qui, B. Lu, S. Zhang, W. Zhu, L. Chen, Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 7, 593 - 596 (2005).
15. M. Goncalves, M.M. Alves, J.P. Correia, I.P. Marques, Electrooxidation as the anaerobic pre-treatment of fats: Oleate conversion using RuO₂ and IrO₂ based anodes, *Bioresource Technology*, 99, 8207 - 8211 (2008).
16. Raúl Berenguer Betrián, Thèse de Doctorat, Nuevos métodos electroquímicos de regeneración de carbón activado y tratamiento de fenol en aguas residuales industriales, Université d'Alicante (2010).
17. Zanta CLPS, Andrade AR, Boodts JFC, Electrochemical behaviour of olefins: oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium±titanium dioxide coated electrodes, *J. Appl. Electrochem*, 30, 467-474 (2000).
18. 25 Pani V, Dekanski AB, Vidakovi TR, Miškovi -Stankovi VB, Javanovi BŽ, Nikoli BŽ, Oxidation of phenol on RuO₂-TiO₂/Ti anodes, *J. Solid State Electrochem.*, 9, 43-54 (2005).
19. Cestarolli DT, de Andrade AR, Electrochemical oxidation of phenol at Ti/Ru_{0.3}Pb_(0.7-x)Ti_xO_y electrodes in aqueous media. *J. Electrochem. Soc.*, 154(2), E25-E30 (2007).
20. Ch. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochim. Acta*.39, 11-12, 1857- 1862 (1994).
21. Ch. Comninellis, A. De Battisti, Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution, *J. Chim. Phys*, 93, 673-679 (1996).
22. J. Feng, D.C. Johnson, Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions, *J. Electrochem. Soc.* 137, 507-510 (1990).
23. C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev*, 35, 1324-1340 (2006).
24. P. Rasiyah, A.C.C. Tseung, The role of the lower metal oxide/higher-metal oxide couple in oxygen evolution reactions, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 803-808 (1984).
25. C. Bock, B. Mc Dougall, The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics, *J. Electroanal. Chem*, 491, 48-54 (2000).
26. A. Marystela Ferreira a,1, A. Hamilton Varela, M. Roberto, B. Torresi, Germano Tremiliosi-Filho, Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds, *Electrochimica Acta*. 52, 434- 442 (2006).

27. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to infrared and raman spectroscopy, 3rd edn, Academic, San Diego (1990).
28. G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3rd edn. Wiley, New York (2001).
29. Z. Taleb, F. Montilla, C. Quijada, E. Morallon, S. Taleb, Electrochemical and In Situ FTIR Study of o-Cresol on Platinum Electrode in Acid Medium., *Electrocatalysis*, 5(2), 186-192 (2014).
30. M. Gattrell, D.W. Kirk, A study of electrode passivation during aqueous phenol electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 140 (4), 903-911 (1993).
31. Li XY, Cui YH, Feng YJ, Xie ZM, Gu JD, Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Res*, 39(10), 1972-1981 (2005).
32. Ch. Comninellis, C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for waste-water treatment using Sn anodes, *J. Appl. Electrochem*, 23, 108-112 (1993).
33. Ch. Comninellis, C. Pulgarin, Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem*, 21, 703-708 (1991).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé dans ce manuscrit a apporté une nouvelle contribution à la recherche menée en collaboration entre le laboratoire de Matériaux et Catalyse de l'Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès (Algérie) et le laboratoire de l'institut Universitaire de Matériaux du département de Chimie Physique de l'Université d'Alicante (Espagne).

L'étude a concerné l'adsorption et la dégradation de l'o-crésol, un dérivé de phénol, toxique, rejeté dans l'eau de façon anarchique, par de nouvelles méthodes étudiées dans ces laboratoires. Cette nouvelle technique électrochimique, utilise des matériaux d'électrodes qui remplacent l'argile pour la dégradation.

Pour étudier le comportement de ces matériaux d'électrodes, nous avons essayé d'établir une relation entre la méthode de préparation, les caractéristiques et les propriétés de ces matériaux. Ceci nous a aidés aussi à confirmer leurs structures.

Dans ce but, différentes méthodes d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation physique des électrodes, dont on peut citer : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX), la Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS), la Diffraction de Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique de Transmission (MET).

La caractérisation électrochimique des électrodes a été faite par voltammétrie cyclique, nous permettant de comprendre le comportement des électrodes dans un milieu acide ainsi que dans un milieu basique.

Il s'agissait de deux types d'électrodes : le platine choisi comme métal noble, le dioxyde d'étain ($\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$) et le dioxyde de ruthénium (Ti/RuO_2) choisi comme exemple d'électrodes d'oxydes métalliques.

L'étude a commencé par une description détaillée de la technique de la voltammétrie cyclique, utilisée pour la caractérisation des électrodes et pour l'étude de l'électro-adsorption de l'o-crésol, par la suite.

Ensuite, ces électrodes ont été utilisées pour l'électro-adsorption de l'o-crésol. L'oxydation électrochimique a été suivie, en plus de la voltammétrie cyclique, à l'aide de l'infrarouge (in situ et ATR), ainsi que l'UV-Vis in situ.

Durant l'électro-oxydation de l'o-crésol, un polymère, s'est formé sur la surface de l'électrode, et :

- Les intermédiaires aromatiques obtenus lors de l'oxydation de l'o-crésol ont donné lieu à des phénomènes de polymérisation.
- Les conditions expérimentales ont influencé considérablement la formation du polymère.

A l'aide de la voltammétrie cyclique, la formation d'un polymère a pu être prouvée sur la surface des électrodes en conséquence de l'oxydation électrochimique de l'o-crésol dans l'acide sulfurique, choisi comme milieu acide, et dans l'hydroxyde de sodium, choisi comme milieu basique. Cette technique, utilisée dans ce travail spécialement pour atteindre la dégradation du polluant organique mais aussi, cette méthode a été utilisée pour vérifier l'existence du polymère sur la surface des électrodes et pour obtenir des informations sur les caractéristiques électrochimiques des électrodes modifiées.

L'électro-oxydation de l'o-crésol dans le milieu acide, ainsi que dans le milieu basique, sur les différentes électrodes est inhibée par la formation d'un film de passivation. Ceci a empêché en outre une oxydation de l'o-crésol et la formation d'oxydes de surface.

Le processus d'adsorption et désorption s'est produit et la densité de courant associée à l'oxydation de la surface est inférieure à celle obtenue pour une électrode propre. Ce comportement a confirmé la formation d'un film polymère qui a bloqué la surface de l'électrode.

L'Analyse FTIR-ATR du film, obtenu dans un milieu acide, sur la surface des électrodes, a montré la présence des bandes à 1600, 1457 et 1019 cm^{-1} correspondant

aux vibrations de valence de C=C aromatiques et aux vibrations de déformation =C-H du cycle. Ces bandes nous ont permis de préciser que les films créés dans le milieu acide maintiennent le caractère aromatique.

Les groupements aromatiques sont liés par des liaisons éther =C-O-C= (bande intense à $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$) ceci indique, en conséquence, la nature du film polymère.

Le groupe de bandes de vibration à $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ indique que le radical méthyle reste attaché au cycle aromatique dans le polymère. Cependant, la présence de bandes associées au groupe carbonyle peut indiquer que certains oligomères oxydés avec des groupements quinones sont également formés.

D'autre part, l'électro-oxydation de l'o-crésol par UV-Vis in situ a confirmé, à son tour, que la dégradation de ce polluant organique aromatique est possible, dans un milieu acide, en utilisant un potentiel de 1,4V et 1,8V. La dégradation avec certaines électrodes était totale et l'étude a montré que l'o-crésol s'oxyde d'abord en méthylhydroquinone et en méthylbenzoquinone. Ensuite, les acides carboxyliques qui sont formés par ouverture de ces cycles quinoniques se dégradent totalement en H_2O et CO_2 .

Le suivi de l'électro-adsorption de l'o-Crésol à 1.8V sur une électrode de Ti/SnO₂-Sb-Pt, a montré que dans ces conditions, on a eu seulement adsorption de crésol par l'électrode, sans qu'il y ait formation d'intermédiaires d'oxydation.

La formation des intermédiaires aromatiques a été confirmée aussi par FTIR in situ de l'o-crésol, dans un milieu acide, sur une électrode de platine. En outre, l'o-crésol est adsorbé quand le potentiel diminue de 0,2V au 0,0V et/ou ré-orienté sur la surface de l'électrode de platine. A des potentiels au-dessous de 0,0 V, l'o-crésol, donne des dérivés de cyclohexyles dans la solution. Parmi eux, le méthyl-cyclohexanone qui est identifié par l'apparition d'une bande à 1683 cm^{-1} .

En perspective, d'autres expériences devront être menées pour le suivi de l'électro-dégradation de l'o-crésol en milieu acide et basique avec d'autres électrodes comme le carbone vitreux « Glassy carbone » et le Co_3O_4 .

Résumé :

Les crésols sont les contaminants phénoliques les plus importants dans les effluents de l'industrie comme la raffinerie, les plastiques, ainsi que celle des textiles et du cuir. A cet effet, ils sont capables de provoquer de graves problèmes environnementaux.

Pour cela, ce travail a porté sur l'application de l'oxydation électrochimique pour la dégradation de l'Ortho-Crésol sur différentes électrodes de Platine (Pt) et des oxydes métalliques : Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb-Pt et Ti/RuO₂. Le processus de dégradation est suivi et caractérisé par voltammétrie cyclique (VC), en milieu acide et basique. La VC a été, couplée par la suite, à d'autres techniques spectroscopiques : IRTF-ATR, UV-Vis « in-situ » et l'IRTF « in-situ » afin de caractériser l'ensemble des produits obtenus, dans le milieu acide.

Les résultats de la voltammétrie cyclique ont montré, après seulement quelques cycles de balayage, la formation d'un film polymère sur la surface des électrodes. La présence de ce polymère a été confirmée par une analyse IRTF-ATR. Les spectres obtenus montrent la présence des bandes d'absorption à 1600, 1457 et 1019 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence de C=C aromatiques et aux vibrations de déformation=C-H du cycle, prouvant le caractère aromatique du polymère.

Le suivi des produits formés, en milieu acide de la solution de l'O-Crésol au cours de l'électro-adsorption a été réalisé par l'UV-Vis in situ, en utilisant un potentiel fixé à 1,4V et à 1,8V. Les résultats ont montré que l'O-Crésol se dégrade électro-chimiquement d'abord en Méthylhydroquinone et en Méthylbenzoquinone. Ensuite, l'ouverture de ces cycles quinoniques conduit à des acides carboxyliques qui se dégradent totalement en H₂O et CO₂.

Par ailleurs, par l'IRTF in situ, les produits formés principalement, sur une électrode de Pt, à un potentiel augmentant de 0,3V à 1,4V, sont le CO₂ et le méthyl-benzoquinone. Tandis que lors de la diminution du potentiel, à partir de 0,2V et à des valeurs au-dessous de 0,0 V, l'o-crésol fournit des dérivés de cyclohexyle. Le méthyl-cyclohexanone a été identifié par l'apparition d'une bande de vibration de valence à 1683 cm⁻¹.

Mots clés : O-crésol, voltammétrie cyclique, oxydation électrochimique, électro-adsorption, IRTF-ATR, IRTF in situ, UV-Vis in situ.

Abstract:

Cresols are the major phenolic contaminants in effluents from the industry as refinery, plastics, textiles and leather. For this purpose, they can cause serious environmental problems. For that, this work focused on the application of electrochemical oxidation for the Ortho-Cresol degradation on different electrodes of platinum (Pt) and of metal oxides: Ti / SnO₂-Sb, Ti / SnO₂-Sb-Pt and Ti/RuO₂.

The degradation process has been monitored and characterized by cyclic voltammetry in acid and basic medium. That was coupled thereafter, other spectroscopic techniques: FTIR-ATR, UV-Vis "in situ" and FTIR "in-situ" to characterize all the products obtained.

The cyclic voltammetry results showed formation of polymer on the electrodes surface, after only a few scanning cycles.

The presence of this polymer has confirmed by FTIR-ATR. The spectrums show bands at 1,600, 1,457 and 1,019 cm⁻¹ corresponding to aromatic C=C stretching vibrations and ring =C-H deformation vibrations. These bands permit us to propose that the polymer maintain the aromatic character.

Monitoring of the products formed in acidic solution during the electro-adsorption of o-cresol was performed by UV-Vis in situ. The potentials used are 1.4V and 1.8V. The results showed that the O-Cresol degraded electrochemically firstly by this electrochemical technic to Methylhydroquinone and to Methylbenzoquinone.

Then, the opening of these quinonic rings leads to carboxylic acids, which are completely degraded to CO₂ and H₂O. Also, by FTIR in situ of the mail soluble products formed on the Pt electrode at an increasing potential from 0.3V to 1.4V are the CO₂ and methylbenzoquinone.

Moreover, when the potential decrease from 0.2V and at values below 0.0 V, O-Cresol provides cyclohexyl derivatives. The Methylcyclohexanone was identified by the appearance of a stretching vibration band at 1683 cm⁻¹.

Keywords: O-Cresol, cyclic voltammetry, electrochemical oxidation, electro-adsorption, FTIR-ATR, in situ FTIR, in situ UV-Vis.