

Chapitre VIII Vérification par voltampérométrie cyclique des réactions de réduction de O₂ et de l'ion Fe³⁺ à la surface du RVC

Ce chapitre porte sur l'étude voltampérométrique des réactions à la surface du carbone vitreux, avec pour objectifs de confirmer et/ou éclaircir certaines des suppositions faites lors de notre étude d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol et de la DCO associée, à l'aide d'une cathode en carbone vitreux réticulé (RVC).

Après une brève description de la technique voltampérométrique, le dispositif expérimental utilisé sera présenté. Ensuite, nous analyserons les divers voltampérogrammes obtenus sous différentes atmosphères, air, N₂ ou O₂, et en présence ou en absence de fer.

VIII.1 Principe de la voltampérométrie et dispositif expérimental

VIII.1.1 Principe de la voltampérométrie

L'objet de la voltampérométrie [VIII.1-9] est la mesure d'une réponse en courant, à une sollicitation responsable de la production de réactions électrochimiques, créée en imposant une variation progressive du potentiel d'électrode de travail (balayage de potentiel). L'analyse du voltampérogramme obtenu renseigne sur les caractéristiques des réactions électrochimiques en jeu, tels que les potentiels de réaction et surtensions associées, courants limites ou transferts de masse limitants, la réversibilité des réactions électrochimiques,...

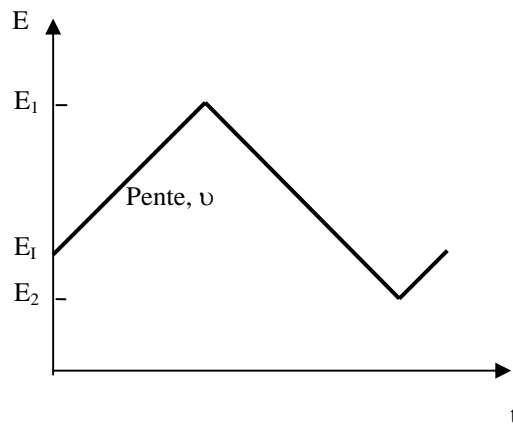
Cette technique électrochimique est basée sur la création d'une polarisation de diffusion complète de l'électrode à laquelle réagit l'espèce que l'on souhaite étudier : la diffusion de cette dernière vers l'électrode atteint sa vitesse maximale et le courant prend alors une valeur limite (cf. chap.I point I.3.4).

Dans le cadre de la recherche, nous avons employé la voltampérométrie cyclique caractérisée par un signal potentiel-temps, auquel le système électrochimique étudié est soumis, comme illustré à la figure VIII.1. La réponse du système, en terme de courant, à cette perturbation est enregistrée.

Le potentiel est balayé dans la gamme de valeurs où les réactions peuvent se produire ; ensuite, la direction du balayage est inversée afin de définir si le produit de la réaction électronique est stable ou si un intermédiaire réactionnel électro-actif est formé. Les variables expérimentales propres à la voltampérométrie cyclique sont :

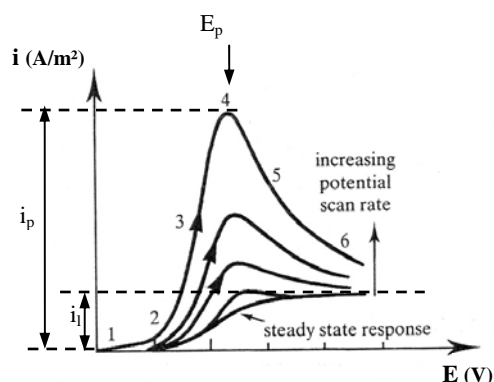
- les potentiels limites E_b , E_l , E_2 , E_F (en général, $E_l = E_F$) ainsi que la direction initiale du balayage ;
- la vitesse de balayage du potentiel, ν , qui modifie l'allure des courbes tension-courant.

Figure VIII. 1 : Profil potentiel-temps lors d'une voltampérométrie cyclique.[VIII.10]



La figure VIII.2 compare les réponses enregistrées pour un ensemble de voltampérométries cycliques réalisées à des vitesses de balayage croissantes, elle reprend également une réponse en régime stationnaire. La réponse en courant (I) obtenue en voltampérométrie cyclique fait apparaître des pics très marqués, alors qu'en régime stationnaire, le courant évolue selon une courbe en S. On notera, en outre, qu'en voltampérométrie cyclique, la densité de courant augmente à tous les potentiels si la vitesse de balayage croît. La forme du voltampérogramme obtenu est alors une conséquence de la réalisation de l'expérience sur une échelle de temps suffisamment courte pour que la diffusion stationnaire ne puisse être atteinte.

Figure VIII. 2 : Courbes i - E dans le cas d'un état stationnaire et pour des vitesses de balayage du potentiel croissantes. [VIII.10]



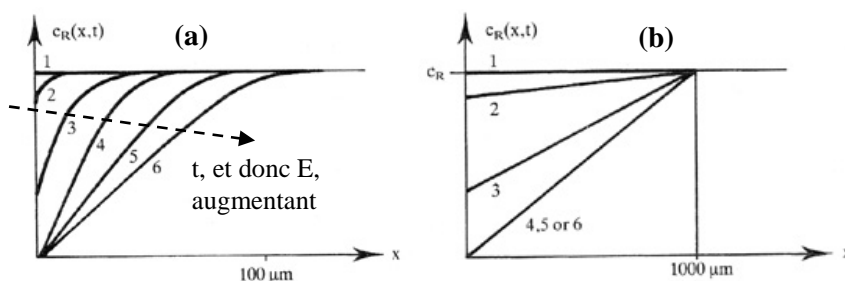
Pour expliquer cette forme en cloche, présentant un pic en son sommet caractérisé par un potentiel E_p et une densité de courant i_p , considérons la réaction d'oxydation de l'espèce Réd en l'espèce Ox. Si le potentiel est balayé dans la gamme de potentiel où cette réaction a lieu, la concentration de Réd à la surface de l'électrode décroît au fur et à mesure que le potentiel appliqué augmente et ce jusqu'à ce que la concentration en l'espèce Réd à la surface de l'électrode soit nulle. Arrivé à ce stade, la cinétique de la réaction est contrôlée par la seule diffusion : le transfert de masse est cinétiquement limitatif et pour des potentiels encore plus positifs, la concentration en Réd à la surface de l'électrode restera nulle. Notons que la surface de l'électrode est bien le seul endroit où la concentration en réactif change instantanément ; partout ailleurs, la diffusion joue un rôle important.

Le développement du profil de concentration de l'espèce Réd durant l'expérience de voltampérométrie cyclique, et donc en fonction du temps et du potentiel imposé, est représenté à la figure VIII.3.a. A chacune des courbes est associé un numéro, ce dernier étant

également repris sur l'une des courbes de voltampérométrie cyclique de la figure VIII.2.

Explicitons maintenant le lien entre ces deux figures. Au cours du balayage : initialement, suite à l'accroissement du potentiel imposé, le flux de réactif vers la surface de l'électrode (et donc la densité de courant) augmente avec le temps (numéros 1 à 4 sur les figures VIII.2 et VIII.3.a) et ce jusqu'à ce que la concentration en réactif $R_{éd}$ à la surface de l'électrode devienne nulle (courbe 4 sur la figure VIII.3.a) ; on a alors atteint le pic des courbes en cloche de la figure VII.2. A partir de ce moment, le flux de réactif commence à décroître (courbes 5 et 6 sur la VIII.3.a) et la densité de courant fait de même (numéros 5 et 6 sur la figure VIII.2). Cela explique la réponse en forme de cloche obtenue en voltampérométrie cyclique.

Figure VIII. 3 : Profils de concentration du réactif (a) lors d'une voltampérométrie cyclique et (b) en régime stationnaire. [VIII.10]



En comparaison, la figure VIII.3.b montre le profil de concentration caractéristique d'une expérience en régime stationnaire. Dans ce contexte, l'épaisseur de la couche de diffusion est fixée par convection naturelle et les profils de concentration ont atteint leur régime stationnaire linéaire, ce qui explique la courbe en forme de S représentée pour l'état stationnaire à la figure VIII.2.

Il est également à remarquer que la densité de courant est plus grande dans le régime non stationnaire que dans le régime stationnaire, étant donné que la couche de diffusion y est plus fine. Il en résulte que le flux de matière vers la surface de l'électrode (et donc le courant) sera plus important. Cela permet aussi d'expliquer pourquoi la densité de courant augmente avec la vitesse de balayage. Au plus la vitesse de balayage est élevée, au plus le temps nécessaire pour balayer une gamme de potentiel est court, de sorte que pour chaque potentiel, la couche de diffusion sera plus faible et donc le flux de réactif vers la surface de l'électrode sera plus important. Comme le flux de réactifs est plus important, la densité de courant l'est également.

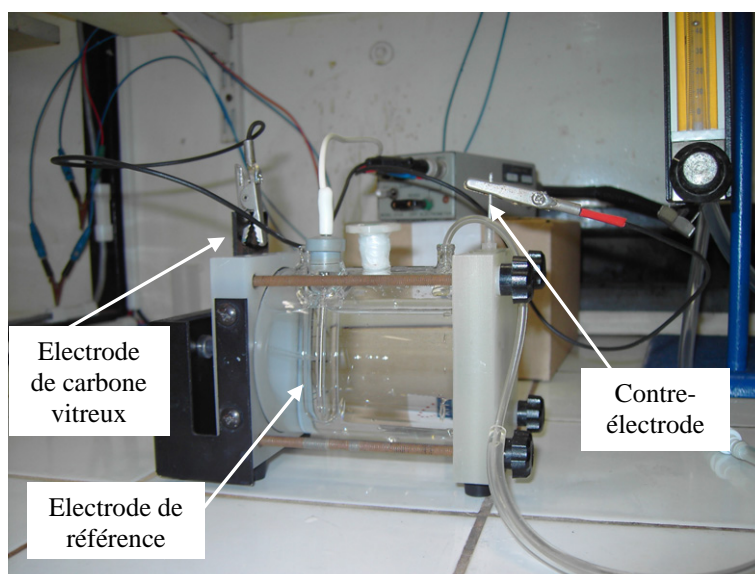
VIII.1.2 Dispositif et conditions expérimentales

Pour effectuer les expériences de voltampérométrie cyclique (VC), nous avons utilisé une cellule "Perkinelmer modèle K0235" reliée à un potentiostat-galvanostat "273A de EG&G Instrument", ce dernier étant piloté par un ordinateur grâce au logiciel "M270 Electrochemical Analysis System".

La figure VIII.4 montre une photo de la cellule, cette dernière comporte trois électrodes. L'électrode de travail subit le balayage de potentiel imposé et sera, dans notre cas, une plaque de carbone vitreux, présentant au contact de l'électrolyte une surface de 1 cm². La cellule comprend également une contre-électrode constituée d'une grille de platine de 25 mm x 25 mm, ainsi qu'une électrode de référence Ag/AgCl permettant la mesure du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le potentiel standard de l'électrode Ag/AgCl par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) est de +0.22 V. Par commodité, nous avons choisi d'exprimer nos résultats en prenant comme référence l'électrode Ag/AgCl.

L'électrode de carbone vitreux utilisée a été fournie par Carbone Lorraine Belgique. Cette électrode a subi, au préalable, un polissage mécanique sur des poudres de diamant de granulométries successives de 20 μm , 6 μm et 3 μm .

Figure VIII. 4: Cellule « Prekinelmer modèle K0235 » utilisée pour les essais de voltampérométrie



Comme les essais de voltampérométrie ont pour objet de vérifier que les réactions de réduction de l'oxygène et de l'ion ferrique ont bien lieu sur le carbone vitreux réticulé, lors des essais d'électrodestruction cathodique dans la cellule filtre-presse, nous avons fixé comme conditions expérimentales pour nos essais de VC, des conditions qui nous sont apparues optimales pour l'électrodestruction cathodique du phénol dans la cellule filtre-presse.

Les essais de VC ont donc été effectués à l'aide de solutions présentant les caractéristiques suivantes :

- des concentrations en H₂SO₄ de 1 mM et en Na₂SO₄ de 8.3 g/l, pour la majorité des essais, assurant une conductivité de 7.9 mS/cm, le pH étant compris entre 2.83 et 3.20 selon les autres conditions opératoires ;
- absence ou présence d'ions ferreux et ferriques sous forme de sulfate, afin d'étudier la réduction de ces ions sur du carbone vitreux ;
- atmosphère ambiante, atmosphère de N₂ ou atmosphère de O₂ afin d'étudier la réaction de réduction de l'oxygène sur du carbone vitreux. Lors des essais sous atmosphère d'azote ou d'oxygène, l'électrolyte était soumis, sous agitation, à un bullage intensif, soit à l'aide d'une bougie de filtration de porosité 40 - 100 µm, de N₂ (ou de O₂) pendant 40 minutes, préalablement à son introduction dans la cellule de VC. Ce bullage avait pour objectif de chasser l'oxygène (ou l'azote) présent en solution et de la saturer en azote (ou en oxygène). Par ailleurs, durant les 10 minutes précédant l'introduction de l'électrolyte dans la cellule de VC, un flux d'azote (ou d'oxygène) à raison de 350 ml/min balayait la cellule.

La vitesse de balayage de potentiel a été fixée sur base d'essais préliminaires effectués à diverses vitesses. En effet, au dessus d'une vitesse de 1V/s, les effets secondaires (capacitifs) sont importants et le courant mesuré ne résulte pas uniquement de la réaction électrochimique. Par contre, aux faibles vitesses de balayage, ces phénomènes sont limités et la courbe obtenue est stable. Suite à ces essais préliminaires, nous avons décidé de réaliser systématiquement chaque mesure avec une vitesse de balayage de potentiel de 15 mV/s.

VIII.2 Etude voltampérométrique

VIII.2.1 Voltampérogramme « de référence » et influence de la concentration en Na₂SO₄

Avant d'étudier les réactions de réduction de l'oxygène et de l'ion ferrique, il nous a semblé important de réaliser un voltampérogramme « de référence » en absence d'oxygène et de fer.

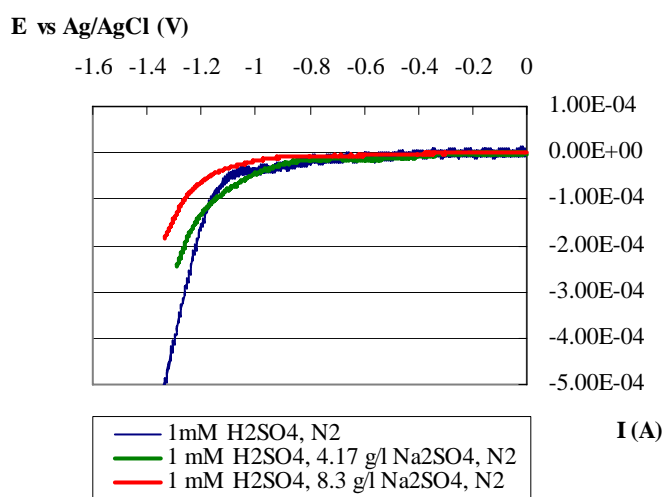
A cet effet, nous avons travaillé avec une même concentration de 1 mM en H₂SO₄ mais des concentrations différentes en Na₂SO₄ afin de déterminer si ces dernières influent sur le voltampérogramme obtenu.

Les concentrations en Na₂SO₄ ont été fixées, sur base des essais d'électrodestruction effectués sur la cellule filtre-presse, à 0 g/l (pH : 2.8, cond. : 800 μS/cm), 4.17 g/l (0.03 mol/l ; pH : 3.1 ; cond. : 5 mS/cm) et 8.3 g/l (0.06 mol/l ; pH : 3.2 ; cond. : 7.9 mS/cm).

La cellule a toujours été maintenue sous atmosphère d'azote à l'aide d'un balayage de N₂ à raison de 350 ml/min.

La figure VIII.5 reprend les voltampérogrammes obtenus.

Figure VIII. 5 : Voltampérogrammes obtenus en VC sur du carbone vitreux, sous atmosphère d'azote pour différentes concentrations en Na₂SO₄



Sur les trois voltampérogrammes obtenus, nous observons l'apparition d'un courant significatif pour des potentiels imposés du carbone vitreux, inférieurs à -1 V_{vs Ag/AgCl} ; en diminuant le potentiel, l'augmentation du courant devient plus marquée, surtout lorsque le potentiel d'électrode décroît en dessous de -1.2 V_{vs Ag/AgCl}. Ce courant correspond à la réaction de production de H₂ :



Cette valeur de -1 V_{vs Ag/AgCl} est notablement différente de la valeur du potentiel d'équilibre donné par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^e = -0.059 \cdot \text{pH} - 0.03 \cdot \log p_{\text{H}_2} \quad [\text{VIII.2}]$$

Pour calculer ce potentiel, considérons l'expérience réalisée en absence de sulfate de sodium dont le pH de l'électrolyte est le plus faible (2.8). Comme la cellule électrolytique est sous pression d'azote, la pression partielle en hydrogène est négligeable ; nous l'estimerons à 10⁻⁶ bar. Dès lors, le potentiel d'équilibre est de 0.015V_{vs SHE}, valeur fortement supérieure à la valeur de -0.78 V_{vs SHE} correspondant à -1 V_{vs Ag/AgCl}, obtenue lors de l'étude voltampérométrique. Cette différence exprime la surtension élevée nécessaire au dégagement d'hydrogène sur du carbone vitreux.

La valeur fortement négative, trouvée ici, du potentiel à atteindre pour former de l'hydrogène gazeux à la surface du carbone vitreux, est en bon accord avec les données citées dans la littérature. En effet, par voltampérométrie sur disque tournant, pour un électrolyte 10 mM HCl (ph : 2.0), Alvarez-Gallegos et Pletcher [VIII.11] ont observé l'apparition d'un courant, nettement marqué, correspondant au dégagement d'hydrogène pour un potentiel d'électrode de -1.2 V_{vs Ag/AgCl}.

Nous remarquons, par ailleurs, que l'influence de la concentration en sulfate de sodium sur l'allure des voltampérogrammes obtenus, et donc sur le potentiel de dégagement d'hydrogène, est faible. Il y a seulement un léger glissement vers des potentiels plus négatifs lorsque la concentration en Na₂SO₄ augmente. Ce glissement ne peut être imputé à la variation du pH des trois électrolytes. En effet, lorsque la concentration en Na₂SO₄ des solutions augmente, leur pH augmente également, ce qui devrait induire un potentiel de production de H₂ moins négatif, soit tout le contraire de ce que nous avons observé. Il apparaît donc que la présence de sulfate de sodium inhiberait la cinétique de dégagement d'hydrogène. Un tel phénomène a également été cité dans la littérature [VIII.11] pour un autre sel, le NaCl.

VIII.2.2 Réduction de l'oxygène sur du carbone vitreux

Avant de discuter des expériences visant à étudier la réduction de l'oxygène sur du carbone vitreux, il semble important de rappeler que l'oxygène peut être réduit en H₂O selon deux chemins réactionnels parallèles [VIII.11-14]. Il peut, en effet, être réduit directement en H₂O par transfert de quatre électrons selon l'équation suivante, en milieu acide :



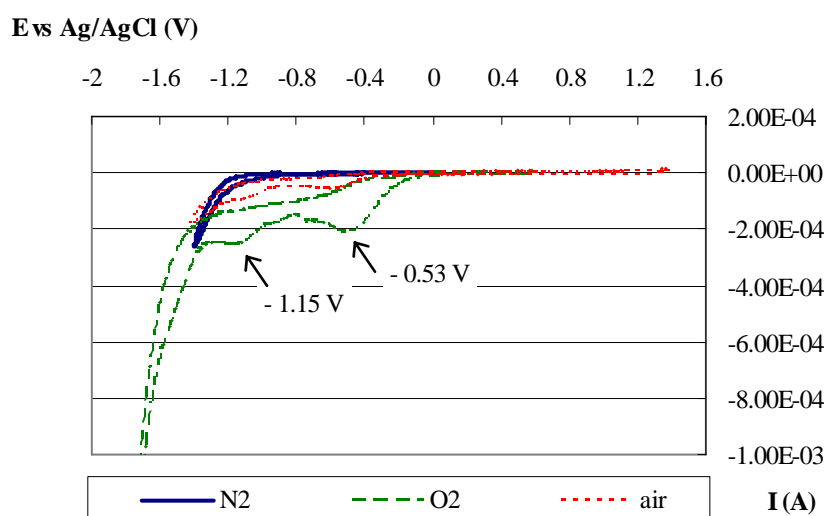
ou de manière indirecte par le transfert de deux électrons, un intermédiaire réactionnel, le peroxyde d'hydrogène, étant alors produit. Ce dernier peut à son tour être réduit en H₂O par le transfert de deux électrons, en milieu acide :



Pour déterminer le mécanisme de réduction de l'oxygène à la surface du carbone vitreux, des essais de VC ont été effectués sous O₂ et sous air. La saturation de la cellule en O₂ a été assurée par un balayage de 350 ml/min d'oxygène. Les électrolytes avaient pour composition 1 mM H₂SO₄ et 8.3 g/l Na₂SO₄, ils sont bien évidemment exempts de fer.

La figure VIII.6 montre les voltampérogrammes obtenus lors de ces essais. On y a repris également, à titre de comparaison, un voltampérogramme obtenu sous atmosphère d'azote, assurée par un balayage de l'électrolyte par 350 ml/min de N₂.

Figure VIII. 6 : Voltampérogrammes obtenus en VC sur du carbone vitreux, sous saturation d'azote, d'oxygène ou d'air ($1mM H_2SO_4$, $8.3 g/l Na_2SO_4$)



Pour le voltampérogramme réalisé sous atmosphère d'azote, nous obtenons, comme précédemment, une réponse en courant très plate jusqu'à une augmentation brutale pour un potentiel inférieur à $-1.2 V_{vs Ag/AgCl}$, correspondant à la production d'hydrogène.

Sous atmosphère d'oxygène et atmosphère ambiante, nous observons très distinctement deux pics de réduction caractérisés par des potentiels au sommet des pics, E_p , de $-0.53 V_{vs Ag/AgCl}$ et $-1.15 V_{vs Ag/AgCl}$. A quelles réactions électrochimiques peuvent être associés ces pics de réduction ?

Le premier pic, obtenu sous saturation d'oxygène ou d'air, $E_p = -0.53 V$, nous paraît correspondre à la réduction d'oxygène dissous. En effet, ce pic n'existe pas sur le voltampérogramme obtenu sous atmosphère d'azote. De plus, la comparaison des hauteurs de ce

pic sous atmosphère d'oxygène ou en présence d'air montre clairement une relation précise entre la quantité d'oxygène dissous et la hauteur du pic. En effet, les courants obtenus au sommet de ce premier pic, I_p , sont de -0.2 mA sous atmosphère d'oxygène et -0.05 mA sous atmosphère ambiante. Or, en multipliant cette dernière valeur par le rapport des concentrations en oxygène dissous dans l'électrolyte saturé en O₂, $[O_2]_{\text{dissous}} = 25.7 \text{ mg/l}$, et saturé en air, $[O_2]_{\text{dissous}} = 7.1 \text{ mg/l}$, on obtiendrait une valeur de -0.18 mA, très proche de 0.2 mA, compte tenu des petites erreurs d'analyse.

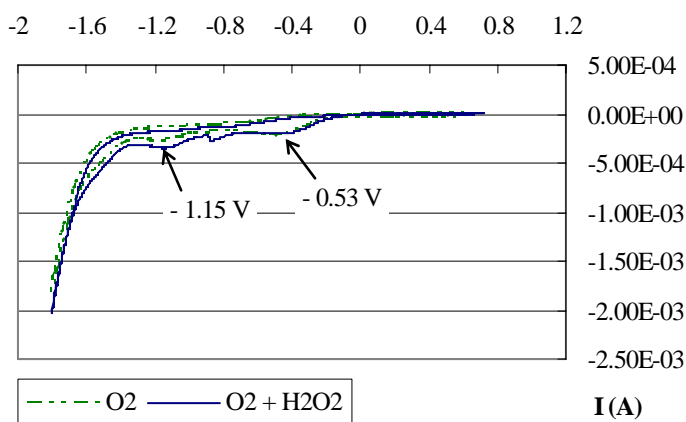
Ce premier pic correspond donc bien à la réduction de l'oxygène. Nous supposons de plus que cette réduction d'O₂ produit du peroxyde selon l'équation VIII.4. En effet, cette production de peroxyde d'hydrogène a été confirmée par différents auteurs dans la littérature [VIII.11, VIII.15-17].

En ce qui concerne le deuxième pic de réduction, l'interprétation des résultats apparaît plus complexe : est-il lié à la réduction d'oxygène en peroxyde ou en eau, ou à la réduction du peroxyde en eau. Afin d'y voir plus clair, nous avons réalisé une expérience complémentaire. Au cours de celle-ci, 7 mM H₂O₂ ont été ajoutés à l'électrolyte juste avant que le voltampérogramme ne soit effectué sous atmosphère d'oxygène.

La figure VIII.7 reprend le voltampérogramme correspondant à ces conditions particulières ainsi que celui réalisé, préalablement, sous atmosphère d'oxygène.

Figure VIII. 7 : Voltampérogrammes obtenus en VC sur du carbone vitreux, sous saturation d'oxygène avec ou sans ajout de H_2O_2 (7 mM) ($1\text{ mM } H_2SO_4$, $8.3\text{ g/l } Na_2SO_4$)

E vs Ag/AgCl (V)

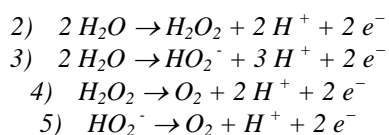
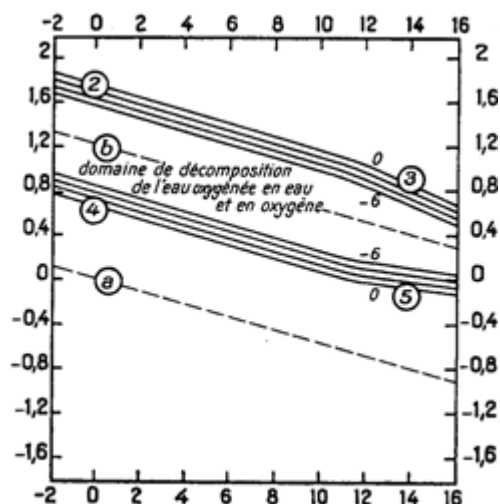


Nous remarquons une quasi-superposition des deux voltampérogrammes, le deuxième pic de réduction étant cependant un peu plus marqué dans le cas de la courbe relative au système $O_2+H_2O_2$.

Cette différence pourrait être interprétée comme la conséquence d'une légère erreur expérimentale. Il nous paraît cependant plus légitime de croire que l'augmentation de la hauteur de ce pic résulterait de l'ajout d' H_2O_2 dans le système. Ceci prouverait qu'il y a bien réduction de l' H_2O_2 sur le carbone vitreux à cette valeur de potentiel très négative ($-1.15\text{ V}_{vsAg/AgCl}$), proche de celle de dégagement de l'hydrogène, et que pour le voltampérogramme relatif à la solution saturée en O_2 , le pic très négatif résulterait aussi de la réduction de l' H_2O_2 , ce dernier étant alors produit à $-0.53\text{ V}_{vs Ag/AgCl}$.

Ce raisonnement, bien que séduisant, pose toutefois de sérieux problèmes. En effet, lors de l'expérience en présence d'O₂ et de H₂O₂, le pH de l'électrolyte était de 3.19 et la tension d'équilibre de l'électrode correspondait à 0.64 V. Or, d'après le diagramme de Pourbaix (figure VIII.8), cette valeur correspond parfaitement au domaine de décomposition du peroxyde en eau et en oxygène.

Figure VIII. 8 : Diagramme de Pourbaix de décomposition de l'eau oxygénée en eau et en oxygène.



Ceci prouverait que le pic à -1.15 V_{vs Ag/AgCl} ne peut correspondre à la réduction du peroxyde mais plutôt à la réduction d'O₂ gazeux. Ce point de vue est d'ailleurs exposé dans la littérature.

En effet, différents voltampérogrammes effectués sur du carbone [VIII.17] ou du carbone vitreux [VIII.11, VIII.15-16] en présence de H₂O₂, sous atmosphère d'azote, dans des conditions opératoires correspondant au domaine de stabilité du peroxyde, ne montrent aucun pic de réduction et ce jusqu'au potentiel où débute le dégagement d'hydrogène.

De plus, il a été analysé que du peroxyde est produit lors du deuxième pic de réduction [VIII.16].

En outre, Alvarez et Gallegos [VIII.11] ont montré que de l'eau est également produite lors de la réduction de l'oxygène sur du RVC en milieu acide (pH=2). Ils ont observé, en effet, des efficacités de production de peroxyde proches de seulement 60% lors de différents essais d'électrolyse, en milieu Na₂SO₄ ou NaCl, à différents potentiels imposés où le dégagement d'hydrogène est faible. Etant donné la stabilité du peroxyde dans les conditions expérimentales utilisées et après vérification de la non-réduction du peroxyde sur le RVC, ils ont conclu que de l'eau est produite directement par transfert de quatre électrons lors de la réduction de l'oxygène sur du RVC.

Tout ceci nous conduit à croire qu'à la surface du carbone vitreux, l'oxygène serait réduit selon un mécanisme où il y a compétition entre deux chemins réactionnels : soit la réduction avec transfert de deux électrons pour produire du peroxyde, soit la réduction avec transfert de quatre électrons conduisant à la production directe d'eau [VIII.11-12, VIII.14, VIII.16-17]. Comme de plus, il a été décrit dans la littérature que le mode de prétraitement de la surface du carbone vitreux modifiait l'allure des voltampérogrammes, nous pensons que le mécanisme de réduction de l'oxygène selon ces deux chemins réactionnels implique sa réduction sur différents sites actifs à la surface du carbone vitreux.

Nous noterons finalement que :

- aucun pic, que ce soit en réduction ou en oxydation, n'a été observé pour des potentiels d'électrode positifs lors des VC sous atmosphère d'azote, d'air ou d'oxygène. Un zoom aux potentiels les plus positifs permet, uniquement, de distinguer le début d'une augmentation brutale du courant correspondant au dégagement d'oxygène ;
- en présence d'oxygène, l'apparition du courant correspondant au dégagement d'H₂ est décalée de 0.2 V vers les tensions plus réductrices, par rapport à ce qui est obtenu sous balayage d'azote. L'adsorption d'O₂ sur le carbone vitreux accroît donc la surtension de dégagement d'hydrogène ;
- le second pic de réduction, à -1.15 V_{vsAg/AgCl}, assez proche du début du dégagement de l'hydrogène, correspond à une tension d'électrode beaucoup plus réductrice que celle de la cathode en RVC lors de nos essais d'électro-oxydation indirecte à la cathode du phénol. Pratiquement, pour ceux-ci, on reste toujours en effet dans des conditions opératoires standards fort éloignées de valeurs aussi négatives du potentiel cathodique, vu notre souci d'éviter, autant que possible, toutes réactions parasites entraînant des chutes du rendement faradique.

VIII.2.3 Réduction des ions ferriques sur du carbone vitreux en absence et en présence d'oxygène

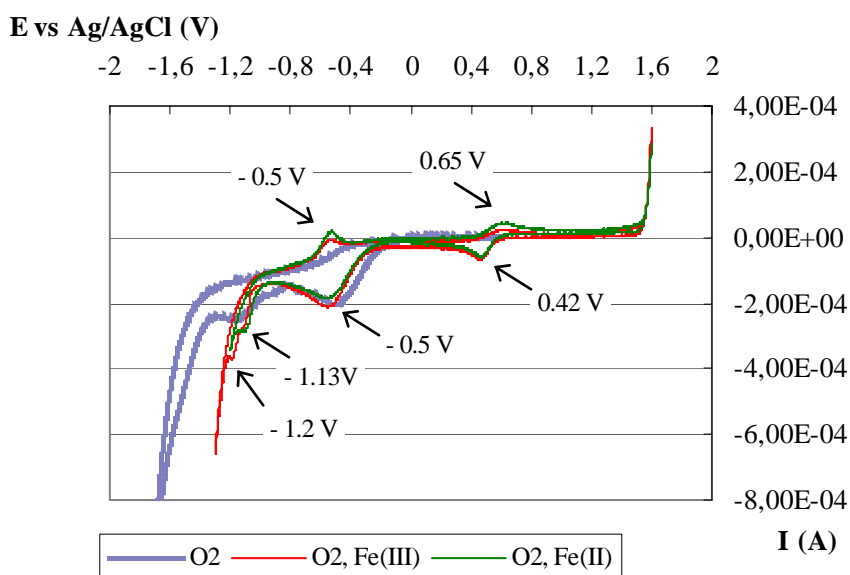
Lors de l'analyse des résultats des essais d'électrodestruction cathodique du phénol sur du RVC, effectués dans la cellule filtre-pressé, en présence d'oxygène et de fer, nous avons considéré que le Fe²⁺, nécessaire pour la réaction de Fenton, est continuellement régénéré par réduction, sur le RVC, du Fe³⁺ produit par la réaction de Fenton.

Nous avons dès lors tenu à vérifier par VC que le fer ferrique est bien réduit en fer ferreux sur le carbone vitreux, où a lieu la réaction de réduction de l'oxygène, à un potentiel moins négatif que celui permettant le dépôt de fer métal, puisque la concentration des ions fer en solution évolue peu au cours des essais d'électrodestruction.

A cette fin, des voltampérogrammes ont été tracés à partir de solutions à 80 mg/l de Fe³⁺ ou Fe²⁺, sous un balayage d'oxygène à raison de 350 ml/min. Ces solutions titraient 1mM H₂SO₄ et 8.3 g/l Na₂SO₄.

Les voltampérogrammes de ces deux essais sont représentés à la figure VIII.9, où ils peuvent être comparés à celui obtenu lors de l'essai de voltampérométrie cyclique réalisé dans les mêmes conditions opératoires mais en absence d'ions fer dans l'électrolyte.

Figure VIII. 9 : Voltampérogrammes obtenus en VC sur du carbone vitreux, sous saturation d'oxygène sans fer, en présence de 80 mg/l Fe²⁺ ou de 80 mg/l Fe³⁺ (1 mM H₂SO₄, 8.3 g/l Na₂SO₄)



On remarquera tout particulièrement que :

- les voltampérogrammes obtenus, en présence d'oxygène et d'ions Fe²⁺ ou Fe³⁺, se superposent quasi parfaitement ;
- la comparaison avec la VC effectuée en absence de fer permet de mettre en évidence le pic de réduction de O₂ en peroxyde qui se situe à -0.5 V. La superposition des voltampérogrammes, effectués en absence de fer ou en présence de Fe²⁺ ou Fe³⁺, au niveau de ce pic de réduction montre que la présence de fer, que ce soit sous forme d'ions ferriques ou ferreux, n'influe pas sur la réaction de

réduction de l'oxygène en peroxyde associée au pic de réduction à - 0.5 V ;

- les voltampérogrammes effectués en présence de fer, que ce dernier ait été introduit sous forme ferrique ou ferreuse, présentent deux pics de réduction à des potentiels de -1.13 et -1.2 V_{vsAg/AgCl} et un pic d'oxydation à un potentiel de -0.5 V_{vsAg/AgCl}. Nous reviendrons sur cette observation un peu plus loin dans la discussion ;
- en présence d'oxygène et d'ions Fe²⁺ ou Fe³⁺, il y a un pic de réduction, assez élargi, au potentiel E_p égal à 0.42 V_{vsAg/AgCl} (0.64 V_{vsSHE}) et un pic d'oxydation, de même type, à $E_p = 0.65$ V_{vsAg/AgCl} (0.87 V_{vsSHE}). Compte tenu du pH de l'électrolyte, 3.2, et de la concentration en ions Fe²⁺ ou Fe³⁺, 80 mg/l (soit 1.43.10⁻³ mol/l), ces tensions témoignent d'une part de la réduction des ions Fe³⁺ en Fe²⁺ et d'autre part de l'oxydation des ions Fe²⁺ et Fe³⁺. Il est d'ailleurs à remarquer que la moyenne des potentiels au sommet de ces pics, moyenne des E_p , vaut 0.76 V_{vsSHE}. On retrouve, à 0.01V près, la valeur du potentiel d'équilibre du couple Fe²⁺/Fe³⁺.

Il peut paraître paradoxal que peu de différences soient observées au niveau des pics de réduction et d'oxydation du couple Fe²⁺/Fe³⁺, que le fer ajouté à la solution soit sous forme ferreuse ou ferrique. Plusieurs éléments sont à prendre en considération pour expliquer cette observation :

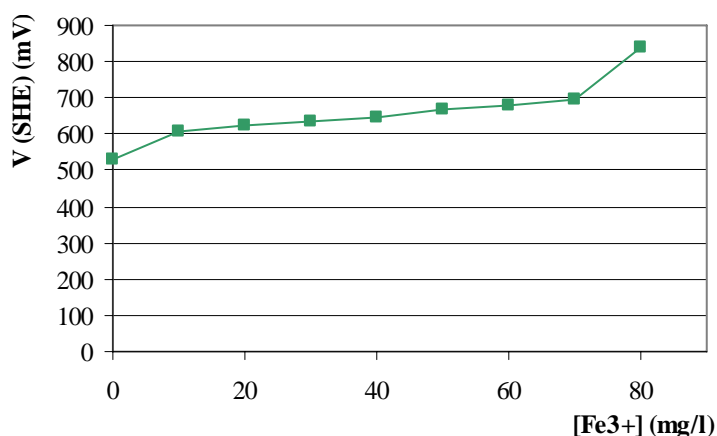
- en milieu sulfate (8.3 g/l Na₂SO₄), les ions ferriques et ferreux sont complexés. Pour le pH de travail, pH=3.2, les complexes formés sont le Fe(SO₄)₂⁻ et le FeHSO₄⁺ ;
- au pH de travail imposé, 3.2, le diagramme de Pourbaix nous renseigne que, pour les potentiels

d'équilibre observés, les ions ferreux sont en équilibre avec des ions ferriques ; ce qui est confirmé par la figure VIII.10. En effet, à pH 3, le potentiel d'une solution, titrant 80 mg/l en fer, évolue de + 600 mV_{vsSHE} (0.38 V_{vsAg/AgCl}) pour une solution à 90 % de Fe²⁺ à + 700 mV_{vsSHE} (0.48 V_{vsAg/AgCl}) pour une solution à 90 % Fe³⁺. Or, les valeurs du potentiel d'équilibre observées, avant toute imposition de potentiel propre à la mesure voltampérométrique, ont été comprises entre 0.4 et 0.5 V_{vsAg/AgCl}.

La présence simultanée de Fe²⁺ et de Fe³⁺ ainsi que la faible variation de potentiel de solution pour des proportions de fer ferrique et ferreux comprises entre 90 %/10 % et 10 %/90 %, figure VIII.10, permettent d'expliquer la largeur des pics d'oxydation et de réduction relatifs au couple Fe²⁺/Fe³⁺ ;

- la présence d'oxygène en solution peut rapidement oxyder, à ces pH, une partie du Fe²⁺ en Fe³⁺.

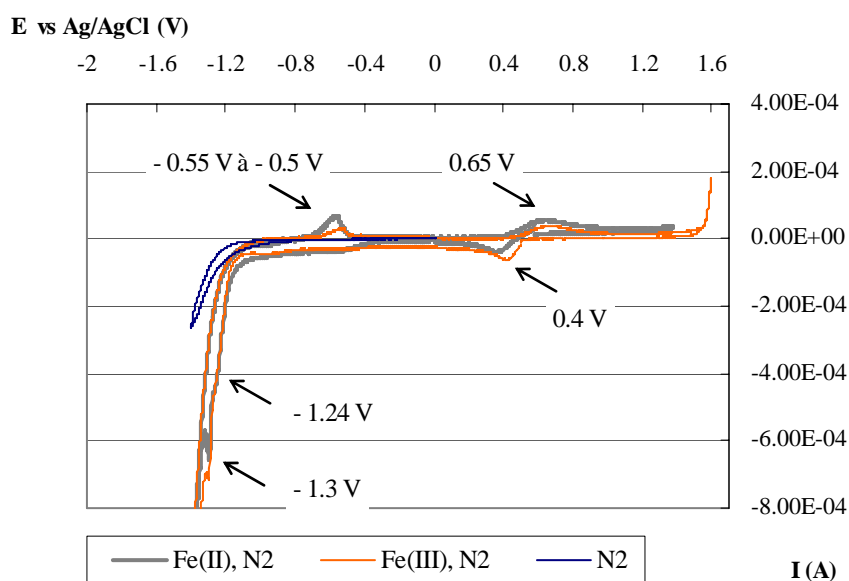
Figure VIII. 10 : Evolution du potentiel d'une solution, à pH3, titrant 80 mg/l de fer en fonction de la concentration en Fe^{3+} et donc en Fe^{2+} .



Ces différentes observations et explications ont été confortées lors d'essais supplémentaires au cours desquels, on a réalisé des tests de VC à partir d'électrolytes de compositions identiques mais sous balayage d'azote.

Les voltampérogrammes obtenus sont présentés à la figure VIII.11. On y remarque la présence des mêmes pics de réduction et d'oxydation à respectivement 0.4 et 0.65 $V_{vsAg/AgCl}$, liés, sans ambiguïté, à la présence d'ions fer en solution puisqu'il n'y a pas d'oxygène en solution. Par ailleurs, on notera l'absence de tout pic de réduction à $-0.51 V_{vsAg/AgCl}$, valeur qui correspond dès lors, bien uniquement, à la réduction de l'oxygène.

Figure VIII. 11 : Voltampérogrammes obtenus en VC sur du carbone vitreux, sous saturation d'azote en absence de fer ou en présence de 80 mg/l Fe²⁺ ou de 80 mg/l de Fe³⁺ (1 mM H₂SO₄, 8.3 g/l Na₂SO₄)



Revenons à présent à l'interprétation des courbes des figures VIII.9 et VIII.11 pour les potentiels d'électrodes plus négatifs que $-0.51 \text{ V}_{\text{vsAg/AgCl}}$ ainsi que pour le pic d'oxydation situé à $-0.5 \text{ V}_{\text{vsAg/AgCl}}$.

Pour ces potentiels, si l'on compare les courbes sous balayage d'oxygène ou d'azote, des différences sensibles peuvent être mises en évidence selon la présence ou non de fer en solution :

- sous balayage d'oxygène (figure VIII.9), l'augmentation brusque du courant cathodique associé au dégagement d'hydrogène a lieu à un potentiel moins négatif en

présence d'ions fer ($E < -1 V_{vsAg/AgCl}$) qu'en absence d'ions fer ($E < -1.4 V_{vsAg/AgCl}$) en solution. Sous balayage d'azote, un tel décalage, mais de façon moins marquée, est également observé (figure VIII.11) ;

- en présence de fer, nous observons deux petites vagues de réduction à respectivement $-1.13 V_{vsAg/AgCl}$ et $-1.2 V_{vsAg/AgCl}$ sous balayage d'oxygène et $-1.24 V_{vsAg/AgCl}$ et $-1.3 V_{vsAg/AgCl}$ sous balayage d'azote. Pour les deux atmosphères considérées, ces deux vagues sont situées dans la courbe correspondant au dégagement d'hydrogène ;
- sous balayage d'oxygène, la première vague de réduction, à $-1,13 V_{vsAg/AgCl}$, observée en présence de fer, est à un potentiel négatif comparable à celui du deuxième pic de réduction, $-1,15 V_{vsAg/AgCl}$, observé sur le voltampérogramme en absence de fer en solution ;
- en présence de fer en solution, nous constatons l'existence d'un pic d'oxydation situé à un potentiel d'environ $-0.5 V_{vsAg/AgCl}$ et ce que la VC soit réalisée sous atmosphère d'oxygène ou d'azote.

Ces constats mettent en évidence que les ions fer entraînent des perturbations des voltampérogrammes dans la zone de potentiel de dégagement de l'hydrogène. Pour ce qui concerne typiquement les essais sous balayage d'oxygène, il y a de plus perturbation à l'endroit du second pic de réduction de l'oxygène (observé pour une solution exempte de fer), soit à la valeur de potentiel de $-1,15 V_{vsAg/AgCl}$. Cependant, il est à remarquer qu'en présence d'oxygène et d'ions fer, à cette valeur de potentiel négatif, a déjà lieu le dégagement d'hydrogène.

Tout ceci rend assez complexe l'interprétation des phénomènes observés aux potentiels plus négatifs que $-0.51 \text{ V}_{\text{vsAg/AgCl}}$ en présence d'ions fer en solution.

Néanmoins, en présence de fer, étant donné que les deux vagues de réduction situées à des potentiels plus réducteurs que $-0.51 \text{ V}_{\text{vsAg/AgCl}}$ sont suivies, lors du balayage retour (E₁ vers E₂), d'un pic d'oxydation pour E_p = $-0.5 \text{ V}_{\text{vsAg/AgCl}}$ et ce aussi bien sous balayage d'oxygène que d'azote, nous pouvons supposer qu'il y a eu formation partielle de fer métal, ce dernier étant oxydé au balayage retour.

Si l'on fait un parallèle avec ce qui a été observé lors de nos essais d'électro-oxydation du phénol, le phénomène d'électrodéposition de fer métallique sur le carbone vitreux mis en évidence ici ne peut concerner qu'une fraction minime du fer présent dans l'électrolyte vu que, lors de nos essais d'électrodestruction, nous n'avons pas observé de « précipitation de fer » supérieure à 5 à 10 % de la valeur initiale de fer mis en jeu, pour autant que l'on travaille à densité de courant modérée.

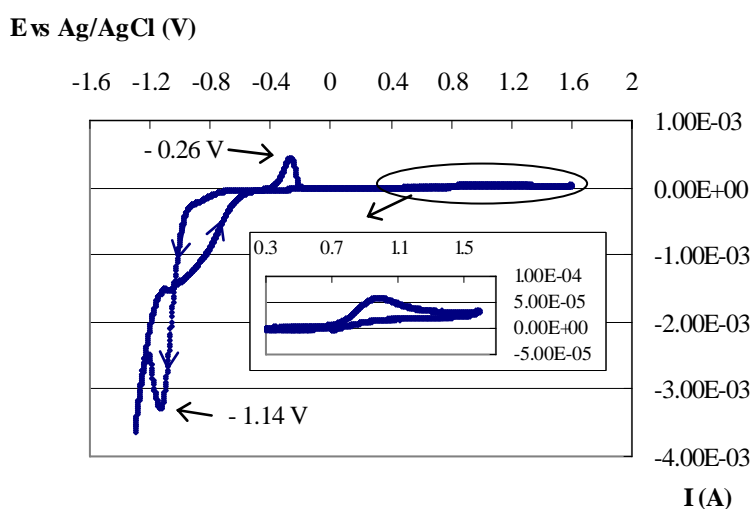
Il faudrait admettre alors que ces petites vagues, situées à des potentiels plus négatifs que $-0.51 \text{ V}_{\text{vsAg/AgCl}}$, sont liées au dépôt de fer à la surface du carbone vitreux. Il est d'ailleurs à remarquer que ce dépôt de fer métallique, de par la propriété de ce dernier à favoriser le dégagement d'hydrogène, a pour conséquence de diminuer la surtension de dégagement de l'hydrogène, comme observé aux figures VIII.9 et VIII.11 pour les VC réalisées en présence de fer en solution, comparées à celles obtenues en absence de fer.

Pour confirmer l'hypothèse d'un dépôt de fer, ainsi que les pics de réduction et d'oxydation relatifs au couple Fe²⁺/Fe³⁺, nous avons réalisé un test de voltampérométrie cyclique supplémentaire, sous balayage d'azote, sur une solution titrant 80 mg/l de Fe²⁺ ferreux, 1mM H₂SO₄ et pH 2.2, permettant de stabiliser le fer sous sa forme ferreuse.

Le balayage de potentiel a débuté à $E_1 = 0.7$ V pour diminuer jusqu'à $E_1 = -1.3$ V, afin de s'assurer de l'absence du pic de réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . Ensuite, le potentiel a augmenté jusque $E_2 = 1.6$ V afin de vérifier le pic d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} , avant de redescendre jusque $E_F = 0.7$ V. L'exploration aux potentiels négatifs a eu pour objectif de confirmer les pics relatifs, d'une part, à l'électrodéposition du fer métal et, d'autre part, à l'oxydation de ce fer métal.

Le voltampérogramme obtenu lors de cet essai est présenté à la figure VIII.12.

Figure VIII. 12 : Voltampérogramme obtenu en VC sur du carbone vitreux, sous saturation d'azote en présence de 80 mg/l Fe^{2+} et pour un pH de 2.2 (10 mM H_2SO_4 , 8.3 g/l Na_2SO_4)



Sur cette figure, le zoom effectué aux potentiels positifs montre l'absence de pic de réduction supposé de Fe^{3+}/Fe^{2+} et la

présence d'un pic d'oxydation de Fe²⁺/Fe³⁺, de hauteur similaire à celle obtenue pour le pic d'oxydation correspondant des figures VIII.9 et VIII.11. Ceci confirme que le pic d'oxydation et le pic de réduction obtenus précédemment aux potentiels positifs sont associés à la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu l'ion ferreux et l'ion ferrique.

Du côté des potentiels négatifs, la figure VIII.12 montre un voltampérogramme cyclique typique de la réaction de réduction Mⁿ⁺/M sur une cathode autre que M [VIII.10]. En effet, au balayage retour (E₁ vers E₂), il y a une zone de potentiel où le courant cathodique est supérieur à celui relatif au balayage aller (E_i vers E₁). Cette configuration inhabituelle est caractéristique d'un processus de nucléation d'une phase métallique, M, à la surface d'une électrode autre que M. En effet, comme la nucléation demande une surtension importante au balayage aller, la déposition du métal ne peut se produire tant que la surtension nécessaire à la formation du réseau cristallin n'est pas atteinte. Au pic retour, par contre, le métal existe déjà sur la surface de l'électrode de telle sorte que la croissance de la phase métallique peut se poursuivre tant que la réaction de réduction Mⁿ⁺/M est thermodynamiquement et cinétiquement favorable. Dès lors, au balayage aller, après le début de la nucléation, le courant cathodique croît rapidement, comme le montrent la figure VIII.11 mais aussi, dans une certaine mesure, les figures VIII.9 et VIII.10 pour des potentiels inférieurs à -1 V ; le potentiel appliqué pour y parvenir correspond encore à une surtension substantielle pour la réaction de réduction du Mⁿ⁺/M sur l'électrode de carbone vitreux. Le pic d'oxydation observé au balayage retour à - 0.26 V correspond à la réaction d'oxydation M/Mⁿ⁺.

VIII.3 Conclusions : vérification et éclaircissement par voltampérométrie cyclique de certaines suppositions et conclusions macroscopiques

L'étude voltampérométrique nous a permis de confirmer la production de peroxyde par réduction de O₂ à la surface du carbone vitreux et nous indique, par ailleurs, que le peroxyde ainsi produit n'est pas réduit à la surface du carbone vitreux. En outre, nous avons également observé que la production de H₂O₂ est proportionnelle à la concentration d'oxygène dissous en solution.

Elle a également montré que la présence de fer dans l'électrolyte, que ce soit sous forme de Fe²⁺ ou de Fe³⁺, n'empêche pas la formation de peroxyde.

Elle a mis en évidence, en outre, la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ pour un potentiel d'électrode de 0.44 V_{vsAg/AgCl} à la surface du carbone vitreux, dans des conditions opératoires correspondants à celles appliquées lors de nos essais d'électro-oxydation dans la cellule filtre-pressé. L'ion ferreux nécessaire à la réaction de Fenton est donc bien régénéré, comme nous l'avions supposé, par réduction, à la surface du carbone vitreux, de l'ion ferrique lui-même produit lors de la réaction de Fenton.

La VC nous a également indiqué que du fer métal pouvait se déposer sur du carbone vitreux pour des potentiels d'électrode proches de -1.15 V_{vsAg/AgCl}. Or, pour la majorité de nos essais d'électrodestruction cathodique, à densité de courant modérée, la concentration en fer en solution est restée quasi constante ; au maximum, 5 à 10 % du fer disparaissent de la solution en début d'électrolyse.

La si faible diminution de la concentration en fer en solution, lors de ces essais d'électro-oxydation indirecte à la cathode, s'explique :

- d'une part, vu la valeur peu élevée de la densité de courant imposée (200 A/m²), induisant une répartition du potentiel sur l'épaisseur du RVC, insuffisamment réducteur pour électrodéposer le fer métallique ;
- et, d'autre part, suite à la présence d'H₂O₂ en solution qui consomme immédiatement la grande majorité des ions Fe²⁺ en créant les radicaux OH[•] et des ions Fe³⁺ suivant la réaction de Fenton, les ions Fe³⁺ se réduisant ensuite en Fe²⁺ sur l'électrode de RVC.

Pour les essais d'électrodestruction du phénol effectués à de hautes densités de courant, la diminution de la concentration en fer dans l'électrolyte avait été expliquée par sa précipitation sous forme d'hydroxyde ferrique à la surface de l'électrode (Chapitre VII, figure VII.3) suite à l'élévation du pH résultant alors de la réaction parasite de dégagement d'hydrogène. Au vu des résultats de l'analyse voltampérométrique, nous pouvons compléter cette explication par la possibilité que du fer métallique ait été électrodéposé, à un potentiel proche de -1.15 V_{vsAg/AgCl}, à la surface du carbone vitreux, ce qui aurait eu pour effet de diminuer la surtension de dégagement d'hydrogène et dès lors de favoriser, indirectement, via l'augmentation du pH qui en résulte, la précipitation d'hydroxyde ferrique.

En résumé, sur base de notre étude, nous pouvons donc conclure que notre processus d'électrodestruction cathodique des composés organiques à l'aide d'un RVC et en présence de fer en solution à pH 3 a bien pour effet, d'une part, de produire par réduction de l'oxygène injecté du peroxyde et, d'autre part, de réduire les ions Fe³⁺ en Fe²⁺. Le peroxyde d'hydrogène et le Fe²⁺ étant présents en solution, la réaction de Fenton peut avoir lieu et produire des radicaux OH[•] libres en solution ayant un pouvoir oxydant élevé et donc très efficace pour oxyder des composés organiques.