

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

Electro-oxydation du Glycérol

Présenté par :

Salhi Nadjia

Ihadadene Lamia

Encadré par :

Dr.HAMITOUCHE Houria

Année universitaire 2020/2021

REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier DIEU tout puissant, nous avoir donné la santé, la volonté et l'aide pour réaliser ce travail.

Nous voulons aussi exprimer par ses quelques lignes de Remerciement notre gratitude envers tous ceux en qui par leur présence, leur soutien, leur disponibilité et leur conseil, nous avons eu le courage d'accomplir ce projet.

Nous commençons par remercier Madame. Hammitouche .H qui nous a fait l'honneur d'être notre promotrice

Et je remercie également la doctorante Benaissa Asma pour son aide

Nous tenons d'autre part à remercier les responsables membres de jury pour bien vouloir nous accorder de leurs temps pour Commenter, discuter et juger notre travail.

Enfin, nous ne pouvons achever ce mémoire sans exprimer notre gratitude à tous les professeurs de « l'université de Blida 1 Saad Dahleb » pour leur dévouement et leur assistance tout au long de nos études universitaires.

Dédicaces

A mes très chères parents source de vit

*Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines
m'ont permis de vivre ce jour*

A mes Frères et mes sœurs

Et leur enfants source de joies et de bonheurs

A tous les gens qui m'aiment

Mohamed, Amira , Meryem

A Lamia chère amie avant d'être binôme

*A mes chers amis pour leur encouragement et aide au
long de mes études, et à toute ma famille et à ceux que
j'aime*

Salhi nadjia

Au meilleur des pères
A ma très chère maman
Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté
A qui je dois tout
A mon frère SAMIR
A qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite
A mes Amis Roumaïssa, Hafsa, Hichem, Youcef et
wassim
A mon binôme NADJIA pour sa patience et son
encouragement pour accomplir ce projet.
A tous ceux qui me sont chers.

Hadadene lamia

الملخص

الهدف من عملنا هو تحويل الجلسرين إلى مجموعة متنوعة من المنتجات ذات القيمة المضافة العالية، من خلال المسار الكهروكيميائي باستخدام المحفزات الكهربائية ، لهذا الغرض ، قمنا بتصنيع المحفزات الكهربائية وهي CuO و NiO ومحفز مختلط CuO-NiO بطريقة الترسيب المشترك و يتميز الأخير بحيود الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) كما تم استخدام محفز تجاري (CuO) ج و لتنفيذ ما قمنا بتصنيعه استخدمنا طريقتين كهروكيميائيتين مثل قياس الفولتميتر الدوري وقياس التوقيت الزمني تم تقييم تفاعل الجلسرين في وسط قلوي لتحديد المحفز الذي يقدم أفضل نشاط حيث تظهر النتائج أن المحفزات المركبة لها بنية مكعب نانو بلوري ومورفولوجيا جسيمات متناهية الصغر. الكلمات المفتاحية: الجلسرين ، الأكسدة ، المحفزات

RESUME

L'objectif de notre travail c'est de convertir le glycérol en une grande variété des produits à haute valeur ajoutée, par la voie électrochimique. En utilisant des électro-catalyseurs, peu coûteux et abondant pour l'oxydation du glycérol. Dans ce but nous avons synthétisé des électro- catalyseurs a savoir CuO, NiO et un catalyseur mixte CuO-NiO par la méthode de Co précipitation, ce dernier est caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB), et on a utilisé aussi un catalyseur commercial (CuO)c et pour effectuer notre synthèse on a utiliser deux techniques électrochimiques telle que la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie , la réactivité du glycérol a été évaluée en milieu alcalin pour déterminer le catalyseur offrant la meilleure activité .

Les résultats montrent que les catalyseurs synthétisés ont une structure cristalline nano cubique et une phase cubique a face centré et une morphologie de nanoparticule.

Mots clés : glycérol, oxydation, catalyseurs

Abstract

The objective of our work is to convert glycerol into a wide variety of high added value products, electrochemically. Using electrocatalysts, low cutters and abundant for the oxidation of glycerol. For this purpose we have synthesized electro-catalysts namely CuO, NiO and a mixed CuO-NiO catalyst by the Co precipitation method, the latter is characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and we also used a commercial catalyst (CuO) c and to carry out our synthesis we used two electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and chronoamperometry, the reactivity of glycerol was evaluated in an alkaline medium to determine the catalyst offering the best activity .

The results show that the synthesized catalysts have a nanocubic crystal structure and a face-centered cubic phase and nanoparticle morphology.

Key words: glycerol, oxidation, catalysts

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : Formule chimique structurale du glycérol.

Figure 1.2 : Applications industrielles du glycérol

Figure 2.1 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible et d'un électrolyseur.

Figure 2.2 oxydation du glycérol

Figure 3.1 : Microscope électronique à balayage QUANTA 650

Figure 3.2: Potentiostat/galvanostat (model 283)

Figure 3.3 : cellule électrochimique

Figure 4.1 : poudre synthétisés

Figure 4.2 : spectre DRX (a) CuO, (b)NiO, (c)CuO (50)-NiO (50)

Figure 4.3 : Morphologie par MEB a) CuO, b) NiO, c) CuO (50)-NiO (50)

Figure 4.4 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO/0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 20mV/s

Figure 4.5 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO/0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 1mV/s

Figure 4.6 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO/0.1M glycérol avec une vitesse de balayage 1mV/s

Figure 4.7 : Courbe chronoampérométrique de l'interface CuO/ 0.1M glycérol

Figure 4.8 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO/0.1M glycérol après la réaction avec une vitesse de balayage 1mV/s

Figure 4.9 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial /0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 20mV/s

Figure 4.10 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial /0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 1mV/s

Figure 4.11 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial /0.1M glycérol avec une vitesse de balayage 1mV/s

Figure 4.12 : Courbe chronoampérométrique de l'interface CuO commercial / 0.1M glycérol

Figure 4.13 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial /0.1M glycérol après la réaction avec une vitesse de balayage 1mV/s

Figure 4.14 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO –NiO /0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 20mV/s

Figure 4.15 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO –NiO /0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 1mV/s

Figure 4.16 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO –NiO /0.1M glycérol avec une vitesse de balayage 1mV/s

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : les principales propriétés physicochimiques du glycérol

Tableau2.1 : Produits issus de la réaction d'électro-oxydation et d'électro-réduction du glycérol et leurs applications.

LISTE D'ABRIVIATION

CuO : oxyde de Cuivre

NiO : oxyde de Nickel

CuO-NiO : mixte oxyde de nickel et oxyde de Cuivre

ECS : électrode calomel saturé

DHA : dihydroxyacétone

GLAD : glycéraldéhyde

V : volte

A : ampère

S : seconde

TABLE DES MATIERES

Table des matières

INTRODUCTION	4
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LE GLYCEROL	5
1.1. Définition et historique	5
1.2 Propriétés physico-chimiques du glycérol	6
1.3. Marché du glycérol	7
1.4 Applications industrielles du glycérol	8
a) Industrie pharmaceutiques	8
b) Production de plusieurs types de polymères	8
c) Industrie Cosmétiques	9
d) Industrie agroalimentaire	9
e) Autre applications	9
1.5. Valorisation du glycérol	10
CHAPITRE 2 :CONVERSION DU GLYCEROL	11
2.1 Introduction	11
2.2 Conversion du glycérol :	14
a) conversion chimique	14
b) conversion biologique (enzymatique)	14
c) conversion électrochimique du glycérol	15
2.3 Les différents produits issus de la réaction d'électro-oxydation du glycérol	17
2.4 Oxydation électro catalytique de glycérol	22
2.4.1 Les catalyseurs à base des métaux nobles	23
a) Le Platine	23
b) Le palladium	24
c) L'or	24

2.4.2 Les catalyseurs à base des métaux non-noble	25
a) Le Cuivre	25
b) Le Nickel	25
2.5 Performances catalytiques des catalyseurs	26
2.5.1 Techniques de caractérisation électrochimiques	26
a) Voltammétrie cyclique	26
b) la chronoamperometrie	27
2.5.2 Techniques Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs	27
a) diffraction des rayons X (DRX)	27
b) microscopie électronique à balayage (MEB)	28
CHAPITRE 3 : PARTIE EXPERIMENTALE	29
3.1 Synthèses des electro-catalyseurs	29
3.1.1 Synthèse du catalyseur oxyde de cuivre (CuO)	29
3.1.2 Synthèse du catalyseur d'oxyde de Nickel (NiO)	30
3.1.3 Synthèse du catalyseur mixte oxyde de Nickel et oxyde de cuivre (Cu-NiO)	30
3.2 Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs	30
a) Diffraction des rayons X (DRX).	31
b) Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
3.3 L'étude électrochimique	32
a) Voltamètre cyclique	32
b) Cellule électrochimique	32
c) Préparation de l'électrode de travail	34
3.4 Mesures de chronoampérométrie en cellule d'électrolyse	34
CHAPITRE4 : RESULTATS ET DISCUSSION	35
4.1 Aspect physique des catalyseurs synthétisés	35
4.2 Caractérisation des structures et la morphologie des électro-catalyseur synthétisés	35

4.2.1 Analyse par diffraction des rayons X	35
4.2.2 Analyse par microscopie électronique a balayage	37
4.3 Étude électrochimique de l'interface catalyseur / électrolyte	37
4.3.1 CuO synthétisé	39
4.3.2 CuO commercial	43
4.3.3 CuO-NiO synthétisé	47
CONCLUSION	50

INTRODUCTION

Dans le contexte actuel de diminution des ressources pétrolières, la biomasse est considérée comme une alternative renouvelable pour leur remplacement dans les domaines des carburants et de la fabrication des produits chimiques. De plus, la transformation chimique des bio-ressources à un impact réduit en termes d'émissions de dioxyde de carbone, comparativement aux procédés industriels dépendants du pétrole.

Le glycérol est important lié à la biomasse, et un co-produit abondant de la production du biodiesel a été intensément mise en œuvre expérimentalement selon plusieurs voies [1], pour 9kg de biodiesel produit ,1kg de glycérol est formé, c'est ce qui a fait le glycérol est traité comme un simple flux de déchets, brûlé [2].

Cette production excédentaire et sans cesse croissante de glycérol a provoqué une chute spectaculaire de son prix. Ces dernières années, un grand nombre de processus chimiques, biologiques et électrochimique ont été élaborés pour transformer le glycérol en divers produits à haute valeur ajoutée, tels que la dihydroxyacétone, l'acide glycolique, le 1,3-propanediol (1,3-PDO), 1,2-propanediol (1,2-PDO), l'acide glycérique, l'acide lactique, le carbonate de glycérol etc. [3]

Malheureusement, les procédés chimique et biologique souffrent de nombreux inconvénients de sélectivités, rendement, et un coût élevé de production, ces inconvénients peuvent avoir des effets négatifs sur l'environnement Par conséquent, les processus électrochimiques sont simples et robustes, pour convertir le glycérol [4].

Ce mémoire s'inscrit dans cette optique avec pour objectif principal d'électro-oxydation catalytique pour convertir le glycérol, basée sur le processus électrochimique, il est divisé en quatre chapitre :

Le premier chapitre présente certains généralités sur le glycérol, le deuxième chapitre montre la conversion de glycérol, dans le chapitre III nous présentons les études expérimentales de la transformation du glycérol, et le dernier chapitre porte les différents résultats et discussions.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LE GLYCEROL

1.1. Définition et historique

Il y a plus de deux cent ans, en 1779, Carl W. Scheele, un chimiste suédois, découvrait un nouveau liquide sirupeux en chauffant de l'huile d'olive et de la litharge et l'a extrait avec de l'eau, qui aurait pu lui dire que cette nouvelle substance chimique deviendrait aussi indispensable tant il y a de domaines d'applications pour ce tri-alcool dont la dénomination IUPAC est Propane-1,2,3- triol [5]. En 1813, CHEVREUL a montré que les graisses sont esters glycéroliques d'acides gras. Il a également donné glycérol son nom, après le mot grec « **glukroV** » ce qui signifie doux. La première utilisation industrielle de glycérol était en 1866 lorsque NOBEL a produit dynamite, dans laquelle le trinitrate de glycérol - nitroglycérine - est stabilisé par absorption sur la terre de diatomées [6].

Plus tard, des études montrèrent que le glycérol constitue le composé principal des graisses et d'huiles sous la forme de ses esters appelés « glycérides ». Aujourd'hui, le glycérol, trivialement appelé glycérine, est à l'origine d'une grande variété d'utilisations domestiques et industrielles [5].

Le glycérol est maintenant utilisé dans une grande variété des applications grâce à sa combinaison particulière de propriétés chimiques et physiques car il est physiologiquement inoffensif [7].

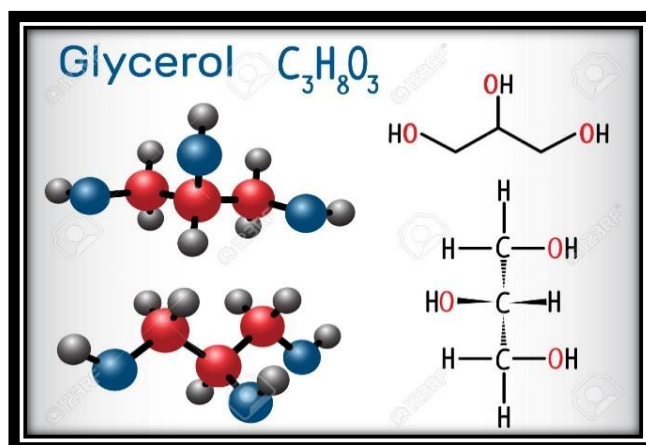


Figure 1.1 : Formule chimique structurale du glycérol

1.2 Propriétés physico-chimiques du glycérol

Dans un premier lieu, le glycérol de formule $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, sous forme pur c'est un liquide sans couleur, sans odeur, translucide et visqueux [8]. Il est entièrement soluble dans l'eau et bien sûr dans les alcools, faiblement soluble dans les autres solvants organiques tels que l'éther ou le dioxane, et insoluble dans les hydrocarbures à basse température, le glycérol peut former des cristaux qui tendent à fondre vers 17.9°C [5].

Tableau 1.1 : les principales propriétés physicochimiques du glycérol [9]

Propriété physique	Propriété chimique
le point d'ébullition : 290°C	Formule brute : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
le point de fusion : 18°C	Synonymes : glycéline Trihydroxypropane
le point d'éclair : 160°C	Composition molaire : C 39.13mol% , H 8.76mol% , O 52.12mol%
densité (20°C) : $1,261\text{ g.cm}^{-3}$	Masse molaire : $92,0938\text{ g.mol}^{-1}$
viscosité (20°C) : 1.5 Pa.s	pKa : 14.4
Apport énergétique : $4,32\text{ kcal.g}^{-1}$	Diamètre moléculaire : 0.547 nm
tension de surface : 64 mN.m^{-1}	Moment dipolaire : 4.21 D
Solubilité : insoluble dans le benzène , chloroforme, huile , CCl_4 , CS_2 , éther de pétrole	
Miscibilité : eau, éthanol	

1.3. Marché du glycérol

La production mondiale de glycérine s'élève à plus de 2,5 millions de tonnes, avec un taux de croissance moyen de 15 %. Plus de 60 % de cette production est issue de la filière des biodiesels, la production de biodiesel est croissante du fait des objectifs fixés par la Commission Européenne sur les taux d'incorporation des biocarburants dans les essences [8].

Le glycérol brut était principalement fourni par l'industrie oléo chimique et son marché était stable avant 2003 avec l'augmentation spectaculaire de la production mondiale de biodiesel.

A partir de 2004, les fournisseurs de glycérol ont été changé de manière significative et vert l'année 2006 le marché a été dominé par l'industrie du biodiesel. En 2011, plus de 2 millions de tonnes de glycérol ont été produits dans le monde [9]. Dans la même année, aux États-Unis seulement, environ 340 000 tonnes de glycérol brut ont été envoyées sur le marché. Bien que le glycérol brut mondial ait baissé en 2013 en raison d'une baisse de la production de biodiesel, la production de glycérol brut augmentera à plus de 5 % de son taux de croissance annuel actuel au cours des prochaines années et pourrait atteindre 3,54 millions de tonnes en 2023 en raison de l'augmentation de la production de biodiesel par exemple : Les États-Unis prédisent que la production du glycérol brut pour 2023 sera d'environ 580 000 tonnes et la France produit ainsi aujourd'hui 2 millions de tonnes de biodiesel, ce qui libère a peu près 200 000 tonnes de glycérine sur le marché, puisqu'il se forme environ 100 kg de glycérine pour 1 tonne de biodiesel produite [10].

L'abondante production de glycérol a saturé le marché, provoquant l'effondrement des prix du glycérol brut et du glycérol raffiné s'effondrent aussi. Le prix du glycérol raffiné a varié de 0,2 à 0,7 \$/kg et le glycérol brut de 0,04 \$/kg à 0,33 \$/kg. Au cours des dernières années une surabondance s'est formée sur le marché du glycérol [11]. En effet Le glycérol brut contient des impuretés qui varient en fonction des différents procédés.

Le traitement général du glycérol brut passe par un ensemble de procédés de raffinage, tels que la filtration, les ajouts de produits chimiques et la distillation fractionnée sous vide afin d'obtenir différentes qualités de glycérol raffiné. De plus la purification et le raffinage du glycérol brut sont coûteux et ne sont pas abordables pour les petits et moyens producteurs de biodiesel [10].

Par conséquent, le développement de nouveaux produits chimiques et de produits à base de glycérol sera un domaine de recherche urgent pour aider à soulager la pression sur les

prix pour améliorer la durabilité des usines de biodiesel. La glycérine participe au rendement de la filière biodiesel.

Si le glycérol en excès pourrait faire l'objet d'une valorisation énergétique, les acteurs de la bioraffinerie oléagineuse ont tout intérêt à se diriger vers des voies de plus hautes valeurs ajoutées. La transformation du glycérol en intermédiaires chimiques par de voies thermiques, chimiques, électrochimique et biotechnologiques sont des voies intéressantes. Beaucoup d'applications en chimie du végétal dépendront cependant du prix de revient de la glycérine et des cours du pétrole.

Une récente analyse du marché mondial prévoit que la production de glycérol va atteindre une production globale de 6 millions de tonnes en 2025, dont plus de 4 millions de tonnes proviendront de la production de biodiesel [9].

1.4 Applications industrielles du glycérol

Le glycérol est un sous-produit précieux car il a une large gamme d'applications industrielles. À l'heure actuelle, Le glycérol est employé dans de nombreux domaines, comme le montre la **figure 1.2**:

a) Industrie pharmaceutiques

Le glycérol est largement utilisé dans la fabrication de médicaments, dans le but de dissoudre des médicaments, en donnant l'humidité des pilules et l'augmentation de la viscosité des médicaments liquides. Il est utilisé dans les sirops contre la toux, les médicaments contre les infections de l'oreille, comme support pour les antibiotiques et les antiseptiques et plastifiant pour capsules de médicaments. La glycérine est un excellent solvant de l'iode, du brome, du phénol, tanins, alcaloïdes et chlorure de mercure [12,13].

b) Production de plusieurs types de polymères

Ce produit est utilisé comme composant pour produire des polymères. Par exemple, l'ester de poly glycérol est utilisé dans les tensioactifs biodégradables et lubrifiants; le poly glycérol et les méthacrylates de poly glycérol sont utilisés comme traitements du bois pour améliorer sa stabilité ; et polyester les polyols sont utilisés pour produire des polyuréthanes, qui sont appliqués comme enduits, mousses et sprays [12].

c) Industrie Cosmétiques :

Le glycérol est souvent utilisé comme agent hydratant, solvant et lubrifiant, la glycérine est ainsi un humectant qui protège l'épiderme, adoucit la peau et la rend plus souple et plus extensible. Il rentre dans la formulation de dentifrices, crèmes hydratantes et produits capillaires [12].

d) Industrie agroalimentaire :

Le glycérol agit comme solvant, édulcorant et agent de conservation. Il est normalement ingéré dans la fabrication d'extraits de thé, de café, de gingembre et d'autres légumes substances. Il est également utilisé comme agent adoucissant dans le pain, les gâteaux, viandes, fromages et bonbons. Il n'y a pas d'objection à l'utilisation de glycérol dans l'industrie alimentaire et des boissons, à condition qu'il soit purifié et quantité adaptée à un usage alimentaire [13].

e) Autre applications :

Ce dernier, peut être utilisé pour préserver la fraîcheur du tabac et réguler l'humidité teneur en tabac afin d'éliminer l'irritant désagréable goût [13]. Dans la production de papier, le glycérol est utilisé comme plastifiant et lubrifiant. Il est aussi utilisé dans l'industrie textile pour l'encollage, fils et tissus lubrifiants et adoucissants [13].

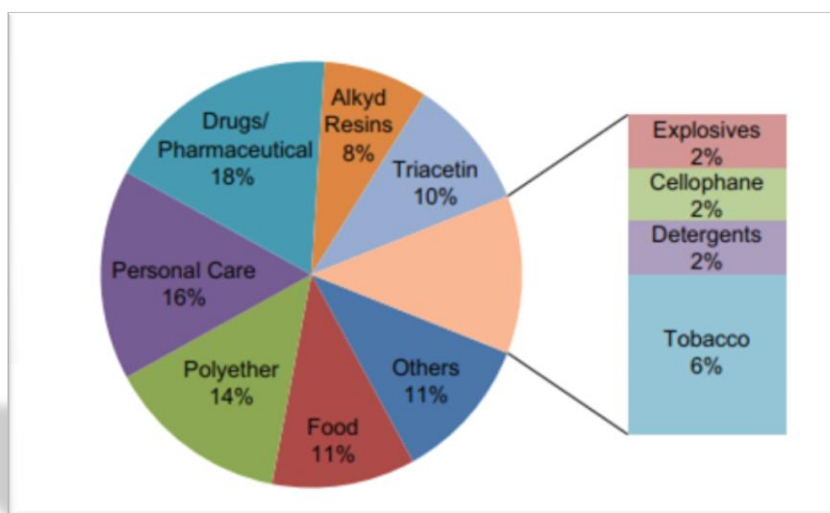


Figure 1.2 : Applications industrielles du glycérol

1.5. Valorisation du glycérol

La principale source de glycérol utilisé industriellement est celle des bioraffineries qui produisent du biodiesel. Cependant le glycérol « brut » (GB) formé lors de la réaction de transestérification des huiles n'est pur qu'à 40-70% ; il contient de l'eau, des sels, du méthanol résiduel et des acides gras libres. Ce glycérol brut est utilisé dans la nourriture pour animaux ou brûlé pour produire de l'énergie. Pour l'industrie alimentaire et le domaine des cosmétiques, le glycérol doit être raffiné avant utilisation en un glycérol pur (GP) à 99,5% qui coûte 8 fois plus cher. Un grade intermédiaire purifié à 98% par distillation ou par chromatographie d'échange d'ions, appelé glycérol technique est utilisé par l'industrie chimique.

Aujourd'hui, il existe d'innombrables façons d'utiliser le glycérol, soit directement où après modification. Depuis 10 ans, la recherche s'intensifie sur l'utilisation et la valorisation du glycérol brut, celui-ci étant peu onéreux et disponible en grande quantité [14].

CHAPITRE 2

CONVERSION DU GLYCEROL

2.1 Introduction

Le choix du glycérol, ou 1, 2,3-propanadiol, comme source de matière première pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique. Cependant, l'utilisation du glycérol en chimie organique est relativement complexe et nécessite de vaincre de nombreux obstacles liés à :

1. La présence de trois groupes hydroxyles avec des pKa similaires (14,32- 14,68) conduisant à la formation parasite de sous produits ;
2. La viscosité importante du glycérol posant des problèmes de transfert de Matière ;
3. Le fort caractère hydrophile de la molécule de glycérol qui rend difficile son interaction avec la plupart des composés organiques.

Pour surmonter ces obstacles, les procédés classiques de la chimie organique impliquent de nombreuses étapes de protection afin de transformer sélectivement le glycérol en produit de plus haute valeur ajoutée. Cependant, ces procédés ne sont pas viables d'un point de vue économique et environnemental en raison de la production importante de déchets. Dans ce contexte, la catalyse peut jouer un rôle primordial en offrant aux chimistes de nombreux outils lui permettant de contrôler plus aisément la sélectivité des réactions étudiées.

En particulier, dans ce domaine, la catalyse hétérogène apparaît comme une solution de choix depuis que de nombreux groupes ont clairement montré que la structure moléculaire et/ou la texture des matériaux catalytiques pouvaient influencer directement sur la sélectivité des réactions mises en jeu. [15].

L'électrochimie est parmi les méthodes qui se sont avérées à être un outil efficace et peu coûteux, en général, l'oxydation des alcools a été largement étudiée pour concevoir des piles à combustible à travers l'oxydation du méthanol et de l'éthanol, car le potentiel

d'oxydation du glycérol est élevé, en utilisant des électrodes de matériaux coûteux (le platine, le ruthénium, l'or, etc.) ont modifié par des nanostructures métalliques ou bimétalliques [16].

Cette méthode présente de nombreux avantages, les plus évidents sont que les réactions sont effectuées en milieu aqueux et dans des conditions ambiantes, ce qui pourrait éliminer le besoin de dispositifs de chauffage ou de mise sous pression, cette activation permet le contrôle de la sélectivité, le potentiel de l'électrode, la valeur du pH de l'électrolyte, la concentration de glycérol, la température de réaction, le débit (temps de réaction), la taille des particules métalliques, les caractéristiques du support et les nanoparticules métalliques (NP) (par exemple Au, Pd., Pt) ainsi que la formulation des catalyseurs [17, 18].

Le mécanisme de réaction, la distribution du produit obtenu et le degré de conversion du glycérol dépendent de manière significative, (1) de la concentration de glycérol, (2) des propriétés géométriques et électroniques des électrodes et (3) des conditions de fonctionnement du processus de conversion électrochimique (par exemple, le pH de la solution, la température et la solution d'électrolyte) [19].

Les réacteurs électrochimiques peuvent être utilisés soit dans des configurations de piles à combustible, soit dans une cellule d'électrolyse, Comme représentée dans la **figure 2.1**

Une pile à combustible permet la cogénération des produits chimiques à valeur ajoutée et d'énergie électrique par la réaction d'oxydation directe du glycérol à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode par contre une cellule d'électrolyse permet la cogénération de produits chimiques à valeur ajoutée et de l'hydrogène par l'oxydation directe du glycérol à l'anode et la réduction de l'eau à la cathode.

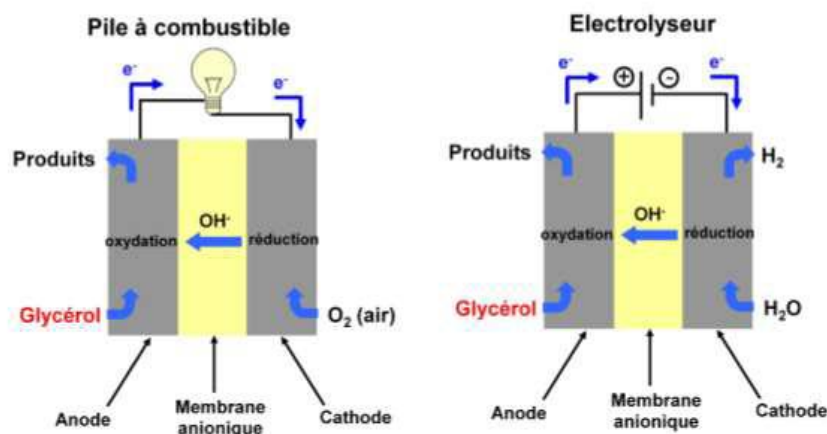
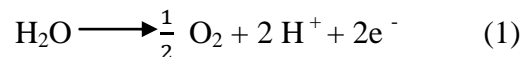


Figure2.1 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible et d'un électrolyseur.

L'oxydation du glycérol peut être réalisée à des potentiels inférieurs (<1 V) qui consomme près de la moitié d'énergie (2,4 kWh) que l'électro-oxydation de l'eau à (1,4 ; 1,5 V et 4,8 kWh). L'électro-conversion du glycérol en produits précieux présente une énergie plus faible que le processus hydrolytique de dissociation.

De plus, la sélectivité des produits pourrait être modifiée par le contrôle du potentiel appliqué de manière plus efficace [20].

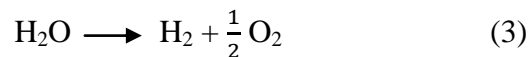
Dans une cellule d'électrolyse de l'eau est introduite dans le compartiment anodique, où elle est réduite à la cathode, est acheminée vers le compartiment anodique où elle est oxydée en produisant de l'oxygène et des protons:



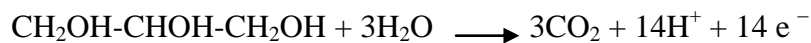
L'oxygène évolue en phase gazeuse, tandis que les électrons circulent dans le circuit extérieur et que les protons traversent la membrane, atteignant le compartiment cathodique où ils sont réduits par les électrons provenant du circuit externe, produisant ainsi de l'hydrogène :



La réaction globale de décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène est alors :



De la même manière, le glycérol peut être oxydé dans le compartiment anodique de la cellule d'électrolyse à la place de l'eau, produisant du dioxyde de carbone et des protons.



2.2 Conversion du glycérol

a) Conversion chimique

La conversion du glycérol en produits de valeur, présente un processus énergétique plus faible que la dissociation hydrolytique [20], l'oxydation sélective du glycérol en produits chimiques fins a utilisé différents catalyseurs métallique (mono-, bi-, multi-), et même non métalliques supportés.

Les catalyseurs métalliques pour l'oxydation du groupe hydroxyle primaire sont généralement à base de (NP, Au, Pt et Pd. Le Pd), le Pt sont caractérisés sur la base de l'activité d'hydrogénolyse la plus faible des métaux du groupe VIII avec de bonnes activités d'hydrogénation et de déshydrogénation maintenues [21].

b) Conversion biologique (enzymatique)

La voie enzymatique a été envisagée pour lutter contre les désavantages des catalyseurs tels que la pollution environnementale, le besoin élevé d'énergie et notamment la difficulté de séparation pour les catalyseurs homogènes, le cout élevé, désactivation avec les alcools, cinétique de la réaction plus lente [22].

Les méthodes chimiques et biologiques présentent plusieurs limites pour la conversion du glycérol. Dans l'hydrogénolyse du 1,3-propanediol à partir du glycérol, la réaction doit être effectuée dans des solvants aprotiques polaires, tels que le sulfolane, la 1-méthylpyrrolidinone et le 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone [23]. Cependant, les solvants organiques affectent négativement à l'environnement. De plus, dans l'oxydation sélective, les réactions sont généralement conduites sous des conditions élevées (température et de pression) ; ainsi, le coût de production est élevé car de forte consommation d'énergie, les risques dangereux augmentent également car plusieurs explosions peuvent résulter d'une surpression du réacteur ou d'une augmentation soudaine de la température pendant la réaction [24]. Un milieu alcalin fort peut également provoquer une corrosion sévère du réacteur [25].

La conversion biologique utilise un équipement coûteux et une procédures compliquée. Des divers sous-produits, tels que le butyrate, l'éthanol, l'acétate et le lactate, sont produit pendant la fermentation pour la production de 1,2-PDO et 1,3-PDO. Celles-ci peut inhiber le processus et réduire le rendement en 1,2-PDO et 1,3-PDO [45], et le glycérol peut

agir comme un inhibiteur de substrat pour la fermentation et les bactéries ne peuvent pas fonctionner au glycérol concentrations supérieures à 17 %.

Pour pallier ces méthodes, les chercheurs visent à développer les techniques alternatives pour la conversion du glycérol. Les méthodes électrochimiques sont des techniques réalisables pour transformer le glycérol en divers composés à valeur ajoutée.

c) La conversion électrochimique du glycérol

L'électro-oxydation est une méthode de conversion respectueuse à l'environnement, car les produits chimiques dangereux et toxiques (réactifs redox) sont remplacés par le courant électrique [20], elle est considérée aussi comme l'une des voies chimiques les plus importantes pour produire des aldéhydes, des acides carboxyliques et des cétones, fréquemment utilisés dans la préparation de nouveaux produits chimiques à des fins cosmétiques, médicales ou alimentaires [18].

Cependant, selon M. Simões et al, ont rapporté un travail traitant de la valorisation électro-chimique du glycérol en utilisant des électro-catalyseurs indiquant que la sélection du catalyseur dépend fortement des cibles industrielles car les métaux nobles tels que Au, Pd et Pt suivent des voies de réaction différentes. Ainsi, la sélection idéale du catalyseur aura une influence directe sur la cogénération de composés à valeur ajoutée à moindre coût en utilisant des cellules galvaniques (des piles à combustible ou des cellules électrolytiques) [7].

Récemment, MSE Houache et al, ont rapportés une revue liée à la sélection de catalyseurs pour la valorisation électrochimique du glycérol, indiquant que l'activité catalytique et la sélectivité dépendent de la nature, de la structure et de la composition des électro catalyseurs, alors que ces paramètres peuvent être ajustés selon la procédure de synthèse [26].

D'autre part l'oxydation du glycérol est une réaction chimique polyvalente impliquant des groupes poly hydroxyle (3OH -) dans le squelette du glycérol.

Une variété de composés chimiques peut être produite en utilisant un groupe hydroxyle terminal ou central du glycérol [20], les principales préoccupations de la réaction d'oxydation sont la sélectivité des produits désirés, l'augmentation de l'activité catalytique, la stabilité du catalyseur contre l'empoisonnement et la minimisation de l'application d'un environnement alcalin [27].

Puisque le glycérol est un alcool tri-hydrique, le ciblage du groupe hydroxyle terminal ou central pourrait produire une variété de produits. Par conséquent, en contrôlant le pH de l'électrolyte et le choix de l'électro catalyseur, cela pourrait conduire à activer sélectivement des liaisons ciblées, entraînant la production des produits C3, C2 ou C1 avec un rendement maximal, le glycérol est un composé multifonctionnel qui pourrait être transformé à > 2000 produits chimiques fins à partir de sa forme brute.

L'oxydation du glycérol est une réaction complexe qui peut constituer une nouvelle et simple stratégie pour générer de l'électricité simultanément à la coproduction d'électricité et générer de l'électricité en même temps que la coproduction de nombreux produits utiles fonctionnalisés ayant une valeur marchande plus élevée, tels que : l'acide tartrique, la dihydroxyacétone, le mésoxalate, l'acide glycolique etc... [28,29].

La Figure 2.2 résume la structure des différents produits oxygénés pouvant être formés à partir du glycérol. Afin de contrôler de manière plus fine la sélectivité de la réaction, des catalyseurs hétérogènes ont été spécialement conçus. Ces catalyseurs hétérogènes peuvent être spécifiques, soit de l'oxydation des groupements « hydroxyles primaires » du glycérol pour former l'état glycérique et l'affichage tartronique, soit de l'oxydation groupement « hydroxyle secondaire » pour conduire à la 1,3-dihydroxyacétone, recevoir hydroxypyruvique et l'évaluation mésoxalique.

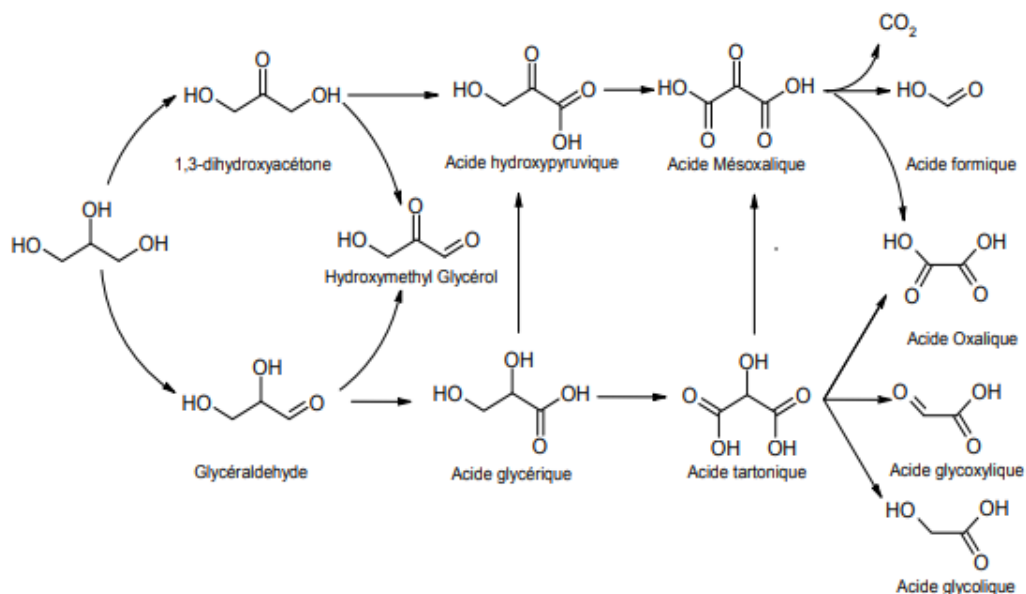
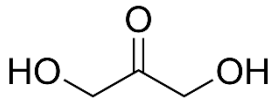
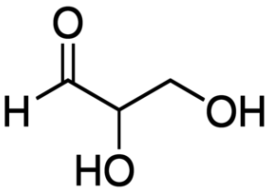


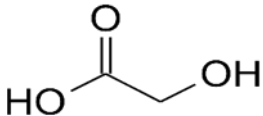
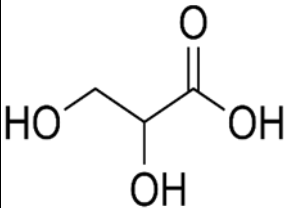
Figure 2.2 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation du glycérol.

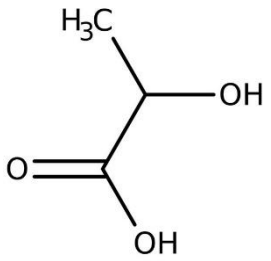
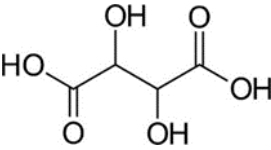
2.3 Les différents produits issus de la réaction d'électro-oxydation du glycérol

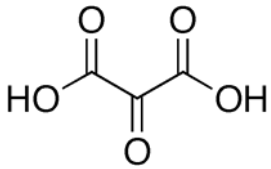
Les différents produits issus de la réaction d'électro-oxydation du glycérol sont représentés dans le **tableau 2.1**

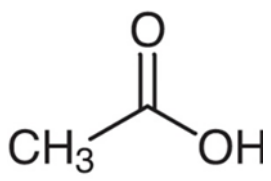
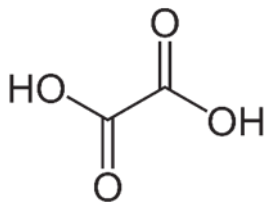
Tableau2.1 : Produits issus de la réaction d'électro-oxydation du glycérol et leurs applications. [30].

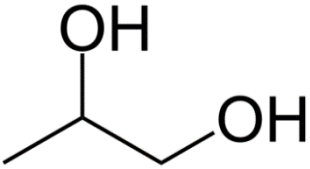
Produit	Forme brut	Description	Application
Dihydroxyacetone (DHA) 	C ₃ H ₆ O ₃	<p>-Le dihydroxyacétone est composé de trois atome de carbone ce qui en fait un trios (un simple saccharide).</p> <p>-C'est un cétotriose comprenant de l'acétone avec de l'hydroxyle substituant aux positions 1 et 3.</p>	<p>-Un intermédiaire polyvalent pour produire d'autres bio composés et comme agent tannant en cosmétique.</p> <p>- Agent antifongique et matière première pour la D, L-sérineproduction, monomère pour biomatériaux polymères.</p> <p>- En tant que métabolite pour l'homme, Escherichia coli et Métabolite de Saccharomyces cerevisiae</p>
Glycéraldéhyde (GLAD) 	C ₃ H ₆ O ₃	<p>- Le glycéraldéhyde, également appelée glycérose</p> <p>- C'est un triose monosaccharide, qui est le plus simple de tous les aldoses courants et il est connu sous le nom de glycerol</p> <p>- C'est un solide cristallin incolore et sucré,</p>	<p>- Agent anti-âge dans la production de glycation avancée produits finis (AGE)</p> <p>- Un métabolite fondamental, modification et réticulation des protéines.</p>


		<p>qui pourrait être obtenu comme espèce intermédiaire au cours de l'oxydation du glycérol.</p>	
<p>Acide glycolique</p> 	<p>$C_2H_4O_3$</p>	<p>- C'est un acide conjugué de glycolate et le plus petit α-hydroxy acide (AHA) connu sous le nom d'hydroxyacétique ou acide hydroacétique</p> <p>- C'est un inodore, hygroscopique et incolore solide cristallin, qui est extrêmement soluble dans l'eau.</p>	<p>- En tant qu'agent anti-oxydant ou produit de peeling chimique dans les industries cosmétiques .</p> <p>- Un précurseur de matériau de synthèse de médicament et de biopolymère fabrication matérielle</p> <p>- Il est largement utilisé dans la production de produits biodégradables poly(acide glycolique) (PGA) pour un matériau d'emballage idéal poly(acide lactique-co-glycolique) (PLGA) à usage médical applications.</p>
<p>Acide glycérique</p> 	<p>$C_3H_6O_4$</p>	<p>- C'est un acide conjugué de glycérate, et un acide naturel à trois carbones</p> <p>- C'est un acide trionique, comprenant de l'acide propionique remplacé aux deuxième et troisième positions par groupes hydroxy.</p>	<p>- En tant qu'intermédiaire pour une oxydation supplémentaire en tartronique ou acide mésoxalique</p> <p>- Il possède une activité anticholestérol et des esters de l'acide glycérique qui a une activité antitrypsine</p>
<p>Acide lactique</p>	<p>$C_3H_6O_3$</p>	<p>- C'est l'acide conjugué du lactate, et un α-hydroxy acide (AHA) en raison de l'existence du</p>	<p>- En tant qu'ingrédient principal dans l'industrie alimentaire en tant que conservateur, acidulant et inhibiteur de</p>

		<p>groupe carboxyle, qui est adjacent au OH grouper</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'acide lactique est synthétisé de manière conventionnelle par synthèse chimique ou par fermentation de glucides comme le glucose, le lactose ou le saccharose 	<p>bactéries détérioration</p> <ul style="list-style-type: none"> - Une matière première en cosmétique, pharmacie, textile et les fabricants de cuir et de bioplastique (PLA) - En tant que composé intermédiaire pour générer de l'acide acrylique, 1,2-propanediol, acide pyruvique, acétaldéhyde et 2,3-pentanedione
<p>Acide tartronique</p> 	<p>$C_3H_4O_5$</p>	<ul style="list-style-type: none"> - C'est un acide conjugué de tartronate et un dicarboxylique acide connu sous le nom d'acide 2-hydroxymalonique - C'est un acide malonique substitué par un groupe hydroxy à la deuxième position et sa dérivée, 2-l'acide méthyltartronique est un acide isomalique - L'acide tartronique est un acide conjugué de ahydroxymalonnate et un hydroxymalonnate (1-) 	<ul style="list-style-type: none"> - En tant qu'agent d'administration de médicaments dans le traitement du diabète et les maladies ostéoporotiques - En tant qu'agent anticorrosif et protecteur dont son rôle comme un piègeur d'oxygène aide à prévenir l'oxydation la décomposition dans l'industrie alimentaire et la corrosion dans chaudières ou autres applications à haute température - En tant que composé intermédiaire pour générer du mésoxalique acide par la technique d'oxydation catalytique.
<p>Acide mésoxalique</p>	<p>$C_3H_2O_5$</p>	<ul style="list-style-type: none"> - C'est un acide conjugué de mésoxalate qui est connu sous le nom l'acide céto malonique ou l'acide oxomalonique 	<ul style="list-style-type: none"> - En tant que précurseur dans la synthèse de 4-l'acide chlorophénylhydrazone mésoxalique qui est connu être un agent anti-VIH

	<p>- L'acide mésoxalique est à la fois un acide cétonique et un acide dicarboxylique, qui perd volontairement deux protons pour produire du mésoxalate, un anion divalent C_3O_2</p>	
---	---	--

<p>Acide acétique</p> 	<p>CH_3COOH</p>	<p>- C'est un acide conjugué si acétate qui est connu comme acide éthanóïque et méthane carboxylique - C'est un acide faible et le synthétique le plus vital acide carboxylique - Sous sa forme pure/non diluée, il est appelé acétique glacière acide, un liquide incolore avec un piquant et fort l'odeur, qui caractérise l'odeur du vinaigre</p>	<p>- Production de vinaigre, antifongique, antibactérien, inhibition des glucides, métabolisme, synthèse de composés chimiques comme l'acétate de vinyle monomère, ester et l'anhydride acétique. - Participer à la fabrication de parfums, colorants et encres, purification de composés organiques, antiseptique contre staphylocoques, pseudomonas, streptocoques, entérocoques et d'autres</p>
<p>Acide oxalique</p> 	<p>$C_2H_2O_4$</p>	<p>- C'est un conjugué d'oxalate et le plus simple acide dicarboxylique - C'est un cristallin incolore qui forme une incolore solution dans l'eau</p>	<p>- Agent de nettoyage, y compris la stérilisation des ménages articles, enlèvement des restes, nettoyage des peaux de cuisine, baignoires et comptoirs. - Additif détergents et agents de blanchiment,</p>

			<p>traitement des minéraux mécanismes, agent de blanchiment dans l'industrie textile, purification et dilution de certains produits chimique</p>
Acide formique	HCOOH	<ul style="list-style-type: none"> - C'est un conjugué d'ion formiate qui s'appelle acide méthanoïque. - C'est un électrolyte fort, un combustible liquide à la pièce température et la forme la plus simple de carboxylique acide. - C'est un intermédiaire important dans la synthèse chimique et pourrait se produire naturellement, en particulier chez certaines fourmis 	<ul style="list-style-type: none"> - Combustible dans les piles à combustible, agent réducteur et environnement alantigivrage bénin des pistes (sels d'acide formique). - C'est un intermédiaire dans la synthèse de certains des produits organiques composés, finition et ensilage d'herbe en Europe. - Utilisé dans les additifs alimentaires et le tannage du cuir en Asie
1,2-propanediol	C ₃ H ₈ O ₂	 <ul style="list-style-type: none"> - Il est connu sous le nom de propylène glycol, est un incolore, liquide inodore, clair et visqueux avec légèrement bon goût 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisé dans les résines polyester insaturées, pharmaceutiques produits alimentaires, cosmétiques, détergents liquides, tabac, arômes et parfums, produits d'hygiène personnelle et préparation des peintures. - Comme agents antigels et déglacants
1,3-propanediol	C ₃ H ₈ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> - C'est un composé 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisé dans les

		diol similaire avec 1,2-propriétés du propanediol - C'est aussi un liquide incolore et visqueux miscible avec l'eau	cosmétiques, les lubrifiants et les médicaments. -- Comme composé intermédiaire dans la production de polymères (polyester, polyéthers, polyuréthanes et polytriméthylène téréphtalate (PTT))
---	--	--	--

2.4 Oxydation électro catalytique de glycérol

De nombreux catalyseurs ont été rapportés pour l'électro- oxydation de glycérol en milieu alcalin et en milieu acide. Les métaux nobles sont des catalyseurs les plus utilisés en raison de leur excellente activité, les plus rapportés comprennent : le platine (Pt), le palladium (Pd) et l'or (Au), leurs catalyseurs bimétalliques et tri métalliques bien que le principal inconvénient du Pt et du Pd soit leur désactivation à des temps de réaction élevés [20].

Ils ont également signalé que le palladium (Pd) est le principal concurrent du platine, tandis que l'or (Au) est le deuxième concurrent le plus puissant. Certaines études ont montré que les matériaux en or présentent une activité élevée dans des conditions alcalines, où des paramètres tels que la taille des particules d'or et les charges métalliques d'or ont une forte influence sur l'activité de la réaction d'électro-oxydation du glycérol (GEOR). L'intérêt de l'or vient de la voie de la réaction puisque les matériaux à base d'Au ont tendance à former des composés à valeur ajoutée importants pour des applications médicales comme la dihydroxyacétone, l'hydroxypyruvate et le mésoxalate [26].

Cependant, l'oxydation de l'alcool dans la phase aqueuse d'utilisation d'Au comme catalyseur est plus sélective et moins sujette à la lixiviation et à la désactivation des métaux

causées par la suroxydation et l'auto-empoisonnement par des sous-produits fortement adsorbés par rapport au Pt et au Pd [18].

D'autre part, les métaux non nobles tels que : Ni, Co, et Cu, et leurs oxydes ont attirés l'attention principalement en raison de leur faible coût et de leur abondance.

Le comportement d'une électrode métallique de ces métaux dans des solutions alcalines impliquent la formation électrochimique de films d'oxyde ou d'hydroxyde de métal, c'est-à-dire NiO (OH) et CuO (OH), qui ont été proposés comme des médiateurs redox associés aux oxydations des analytes [20].

2.4.1 Les catalyseurs à base des métaux nobles

Les métaux nobles tels que le Pt, le Pd, l'Au et leurs alliages ont déjà été étudiés comme électro catalyseurs pour l'électro oxydation du glycérol. Cependant, leur coût élevé, la lenteur de la cinétique d'oxydation du glycérol ainsi que leur taux d'empoisonnement élevé par les intermédiaires générés in-situ, comme le CO empêchent leur application

a) Le Platine

Le platine est incontournable en milieu acide car ce métal permet d'adsorber les alcools de manière dissociative, l'adsorption d'alcool sur une surface de platine conduit à la formation d'espèces de CO adsorbées, ce qui conduit au poison de la surface catalytique [31].

La sélectivité sur le processus d'oxydation du groupe OH secondaire du glycérol a été significativement améliorée en combinant Pt avec d'autres métaux, tels que Bi, résultant en un rendement de 30% d'hydroxyacétone à un taux de conversion de 60%. Le Pt / C combiné avec Bi a été largement étudié, car il a entraîné l'oxydation des groupes OH primaires et secondaires du glycérol, qui induisent la production d'acide tartonique jusqu'à 83 % en poids sur la sélectivité et 90 % en poids de conversion du glycérol à un pH de 9–11. De plus, les métallosilicates se sont également avérés à fournir une oxydation sélective des glyceraldéhydes, la dihydroxyacétone et de l'acide glycérique via des modifications de la taille des pores.

Les effets du potentiel d'électrode et de la valeur pH du milieu réactionnel sur l'oxydation électro catalytique du glycérol aux électrodes de platine ont été étudiés par Roquet et al. En utilisant des analyses de chromatographie liquide pendant un potentiel à une électrolyse contrôlée à long terme. En particulier, la sélectivité pour la production de

glycéraldéhyde dépende du potentiel appliqué et de la valeur pH de l'électrolyte. En milieu acide, l'oxydation dissociative de glycérol, conduisant à l'acide formique, à l'acide oxalique et à l'acide glycolique, était le principal processus observé lorsque le potentiel de l'électrolyse se situait dans la soi-disant « région de l'oxygène ».

Inversement, la sélectivité envers la formation de glycéraldéhyde était très élevée lorsque le potentiel appliqué a été choisi avant l'apparition de l'oxydation de la surface de l'électrode en platine. En alcalin médias, peu de produits de dissociation ont été détectés.

Cependant, le taux de conversion a été sensiblement augmenté par rapport à celui observé en milieu acide. Récemment, Fernan desGomes et Tremiliosi-Filho en proposé que la base d'études spectroscopiques d'électro oxydation du glycérol sur un platine de surface poly cristallin et la sélectivité de la réaction sur platine ne dépendait pas de la valeur du pH. En milieux acide ainsi que dans les milieux alcalins, acide tartronique (tartronate), acide glycolique (glycolate), acide glyoxylique(glyoxylate), acide formique (formiate) et dioxyde de carbone (carbonate) se sont formés [17].

b) Le palladium

Le palladium présente une bonne activité catalytique vis-à-vis a l'électro oxydation du glycérol. Le comportement catalytique de ce dernier en milieu alcalin a été apparu en deux ondes d'oxydation voltammétriques dans un balayage positif du potentiel d'électrode. La première oxydation l'onde est apparue à des potentiels légèrement plus élevés que la désorption de zone d'hydrogène à partir d'une surface de palladium [17].

c) L'or

D'après les rapports de la littérature, l'or est le deuxième plus grand concurrent des catalyseurs au platine pour le GEOR. En particulier, les catalyseurs à base d'or présentent une activité élevée pour le GEOR en milieu alcalin. Alcalins [32].

Plusieurs études ont rapporté l'activité de l'électro-catalytique de catalyseurs à base d'or pour diverses réactions d'oxydation en catalyse hétérogène, telles que l'oxydation de petites molécules organiques comme l'éthanol, le glycérol et l'éthylène glycol. La plupart des métaux nobles comme l'or, sont très inertes et remarquables [33].

2.4.2 Les catalyseurs à base des métaux non-noble

Le nickel et le cuivre ont suscité un intérêt croissant comme électro catalyseurs pour diverses applications de conversion énergétique, Cela est dû à leurs propriétés uniques, à savoir un faible prix, l'abondance de la terre, une surface électro active élevée et une conductivité électrique [34] et ont été introduits comme matériaux électro catalytiques alternatifs moins chers, dotés d'une bonne activité et d'une tolérance élevée à l'empoisonnement par le CO, en remplacement des métaux nobles coûteux [28].

a) Le Cuivre

Les catalyseurs à base de cuivre ont suscité un grand intérêt au fil des ans notamment dans le domaine de l'électro catalyse, grâce à leurs activités électro catalytiques élevées, leur faible coût, leur abondance et leurs bonnes conductivités électriques. Par exemple, les nanomatériaux à base de cuivre ont été considérés comme des électro catalyseurs prometteurs pour des applications potentielles telles que la réduction du CO₂, la division de l'eau, les piles à combustible et l'oxydation de plusieurs composés organiques tels que le méthanol, le glycérol, les diols aliphatiques et les hydrates de carbone [35].

Les nanostructures CuO et Cu₂O sont prometteurs dans le développement de capteurs pour l'oxydation de l'alcool en raison de leur surface très spécifique, bon activité électrochimique et possibilité de favoriser les réactions de transfert d'électron à un sur potentiel inférieur [36].

L'Oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur à bande interdite étroite de type p qui possèdent des semi-conducteurs intéressants, à émission de champ, optiques, mécaniques et propriétés électriques se trouve dans des applications a des capteurs de gaz, cellules solaire, supraconducteurs à haute température, dispositifs de stockage magnétique, émetteurs de champ et comme agents antibactériens et anticancéreux [16].

b) Le Nickel

Les électro catalyseurs à base de nickel ont suscité un grand intérêt en raison de leur grande stabilité et de leur résistance à l'empoisonnement par le CO.

En outre, la sélectivité et les performances du nickel peuvent être facilement améliorées en le dopant avec d'autres métaux de transition. [37].

L'oxyde de nickel (NiO) c'est un semi-conducteur d'oxyde métallique de type p, est utilisé dans les piles alcalines, les cellules solaires à colorant, les piles à combustible à oxyde solide, les couches antiferromagnétiques, les dispositifs électrochimiques et les capteurs de gaz en raison de ses propriétés électroniques et magnétiques particulières.

Il a une capacité théorique élevée, une cinétique de réaction rapide et une bonne réversibilité du cycle possédée permettent au NiO d'être utilisé dans les batteries lithium-ion. Les nanoparticules de NiO en raison de stabilité chimique élevée, des propriétés anti-inflammatoires, des effets de cytotoxicité, leur capacité à libérer et adsorber les ions métalliques sont utilisées comme et agent antimicrobien [37].

Comme le NiO et le CuO présentent tous deux des propriétés individuelles particulières, le transfert mutuel de porteurs de charge a lieu et les fonctionnalités combinées des deux matériaux sont très importantes. Leurs fonctionnalités combinées peuvent être réalisées lorsqu'ils sont couplés sous forme de nano composite.

Des nano-composites impliquant NiO et CuO comme semi-conducteurs d'oxyde métallique, ont été synthétisés avec succès précédemment pour leurs propriétés fonctionnelles [38].

2.5 Performances catalytiques des catalyseurs

2.5.1 Techniques de caractérisation électrochimiques

L'étude des caractéristiques fondamentales des processus électrochimiques peut être effectuée à partir de la voltammétrie cyclique.

a) Voltammétrie cyclique

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire varier de façon linéaire le potentiel de l'électrode de travail entre deux limites et à enregistrer le courant. Les courbes intensité-potentiel ($I = f(E)$) enregistrées sont appelées voltammogrammes [39].

Dans la pratique ces courbes sont obtenues en appliquant à l'électrode indicatrice, à partir d'un potentiel initial E_i un balayage de potentiel qui varie (le plus souvent) linéairement avec le temps [40].

Lorsqu'une réaction de transfert de charge est limitée par un phénomène de transport de matière, un phénomène d'adsorption, ou un phénomène mixte, le tracé $I = f(E)$ présente un pic. Ce transfert de charge peut accompagner une réaction d'oxydation ou une réaction de

réduction. Par convention, si le pic possède une intensité positive, il s'agit d'une réaction d'oxydation ; si le pic possède une intensité négative, il s'agit d'une réaction de réduction.

La forme du voltammogramme est strictement dépendante de la nature du matériau d'électrode, de l'électrolyte support, des espèces en solution et de leur concentration, de la vitesse de variation du potentiel et de la température. [39] qui permet aussi de contrôler la vitesse de variation linéaire de potentiel. Pour réaliser la mesure du courant en fonction du potentiel d'électrode la cellule électrochimique doit contenir trois électrodes [14].

b) Chronoamperometrie

La chronoampérométrie est une technique qui permet d'examiner le courant (ou le flux des espèces consommées ou produites à l'électrode) en fonction du temps lors d'une électrolyse [14].

La Chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électro active s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée [41].

2.5.2 Techniques Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

a) Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer la structure d'un matériau, sa cristallinité, la taille des cristallites et les paramètres de maille.

Cette technique non destructive est basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Un faisceau monochromatique interagit avec les atomes de la matière disposés selon certaines directions de l'espace. Une partie du rayonnement incident poursuit son chemin dans l'échantillon et l'autre partie, de même longueur d'onde que le faisceau incident, est diffractée par l'échantillon à certains angles spécifiques [39].

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet d'obtenir des informations relatives à la morphologie et à la répartition des éléments d'un matériau, communément employée afin d'en étudier l'homogénéité

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions :

Diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. **[41]**.

CHAPITRE 3

PARTIE EXPERIMENTALE

Il existe plusieurs voies de synthèse possible pour obtenir les oxydes métalliques à base de cuivre et de nickel ; en fonction des caractéristiques souhaitées, nous avons utilisé la méthode de Co-précipitation pour synthétiser les différents catalyseurs.

La synthèse par Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition). Après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées.

Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis le produit obtenue est séché pour évaporé le solvant, ensuite broyé pour diminué la taille des grains de poudre. Finalement, le précipite doit subir une calcination pour éliminer les traces de précurseur et oxyder le précipite [41].

3.1 Synthèses des électro-catalyseurs

3.1.1 Synthèse du catalyseur oxyde de cuivre (CuO)

La poudre d'oxyde de cuivre (CuO) a été préparée par une réaction de précipitation simple, selon les équations suivantes :



Des nanostructures de CUO ont été synthétisées par précipitation à l'aide de nitrate de cuivre ($\text{Cu (NO}_3\text{)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Tout d'abord, 24,16g de précurseur a été dissous dans 100 ml d'eau distillait pour former une concentration de 1M. La solution de NaOH 2M a été versée gouttes à gouttes sous agitation vigoureuse en gardant la même vitesse d'agitation, préchauffée à 60°C pendant 1h, une fois les réactions terminées, on filtre le précipite.

Des précipités noirs ont été obtenus et lavés à plusieurs reprises par de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteint 7. Par la suite, les précipités lavés ont été séchés à 80 °C pendant 24h. Enfin, ont été calcinés à 500 °C pendant 4 h. [42].

3.1.2 Synthèse du catalyseur d'oxyde de Nickel (NiO)

Tout d'abord, 23,771g de précurseur (sulfate de nickel) a été dissous dans 200 ml d'eau distillation pour former concentration de 0,5 M. La solution de NaOH 1,5 M a été versée gouttes à gouttes sous agitation vigoureuse jusqu'à pH atteint à 11. Préchauffé à 80°C pendant 1h, une fois les réactions terminées on filtre le précipite. Des précipités verts obtenus ont été lavés à plusieurs reprises par l'eau distillée jusqu'à la neutralité (pH=7). Par la suite, les précipités lavés ont été séchés à 80 °C pendant 24h. Enfin, les précurseurs ont été calcinés à 500 °C pendant 4h [43].

3.1.3 Synthèse du catalyseur mixte oxyde de Nickel et oxyde de cuivre (Cu-NiO)

On fait dissoudre, 5,942g de précurseur sulfate de nickel et 4,262g de nitrate de cuivre séparément dans 250 ml d'eau distillation pour atteindre une Concentration de 0,5 M. La solution de NaOH 5 M a été versée gouttes à gouttes sous agitation vigoureuse. Préchauffé à 80°C pendant 1h. Une fois les réactions terminées on filtre le précipite. Des précipités noirs ont été obtenus, lavés à plusieurs reprises par de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteint 7. Par la suite, les précipités lavés ont été séchés à 80 °C pendant 24h. Enfin, les précurseurs ont été calcinés à 500 °C pendant 4h [44].

3.2 Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Cette partie est consacré à la présentation des différentes techniques de caractérisation des catalyseurs réalisées au sein du laboratoire des applications énergétiques de l'hydrogène, pour la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB), au niveau de laboratoire physique fondamental et appliquée.

a) Diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines, la taille des cristallites et les paramètres de maille présente dans un solide qui doit présenter une succession de plusieurs mailles pour former des raies de diffraction visibles.

En effet, un faible nombre de mailles constituant les cristallites conduirait plutôt à la détection de larges raies de diffraction, du fait que les longueurs d'ondes des rayons X, de l'ordre de l'Angström, sont proches des distances interatomiques des solides à analyser. [7,21]

Les expériences de la diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre avec un rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) et la gamme angulaire est compris entre $2\theta =$ de 20° à 90° , et les diffractogrammes ont été traités et affinés à l'aide du logiciel Match 2.

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique. [21]



Figure 3.1 : Microscope électronique à balayage QUANTA 650

3.3 L'étude électrochimique

Les études électrochimiques ont été réalisées au Laboratoire des matériaux et traitement de surface (LTSM) de l'Université Saad Dahleb de Blida.

Les mesures électrochimiques telles que voltamétrie cyclique (CV) a été réaliser à l'aide d'un Potentiostat / galvanostat (model 283), En utilisant le montage expérimental qui se compose d'une cellule électrolytique à trois électrodes et une plaque d'agitation présenté sur la Figure suivante :

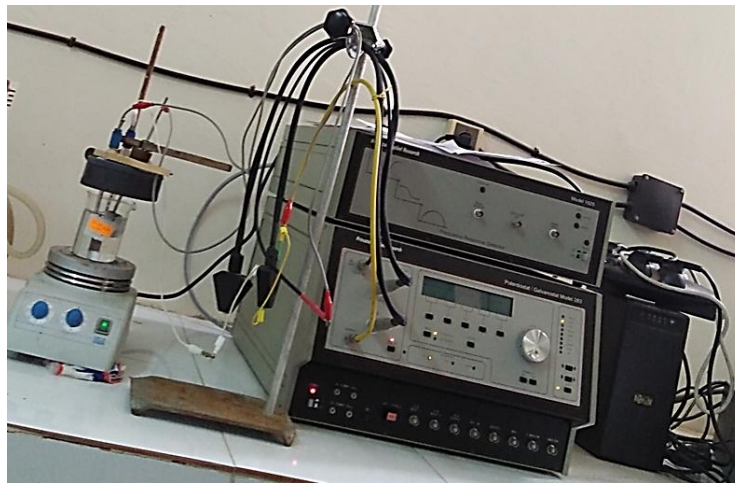


Figure 3.2: Potentiostat/galvanostat (model 283)

a) Voltamètre cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de E_i à E_λ suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_i à vitesse v constante afin de décrire un cycle de potentiel (E_λ est le potentiel d'inversion) [41].

Le comportement électrochimique, ainsi que l'activité électro catalytique des différentes électrodes (CuO, NiO et CuO-NiO) ont été sondés en mesurant des voltamogrammes cyclique (CV) en présence et en absence de glycérol.

Les mesures de voltammétrie cyclique ont été effectuées en variant linéairement le potentiel d'électrode avec la vitesse de balayage, v , dans la gamme entre -1et 1V et de 20 mv/s -1 mv/s

b) Cellule électrochimique

Le comportement électrochimique de l'électrode dans une solution aqueuse de glycérol a été étudié à l'aide d'un Potentiostat dans une cellule électrochimique d'une capacité

totale de 200 ml. La solution a été préparée à partir de glycérol pur (pureté >99%) avec une concentration initiale de [0,1M] et une solution de [0.1M] NaOH (pH=13).

En utilisant une cellule a trois électrodes qui sont placée en parallèle et très proche.

- Une électrode de travail, siège de la réaction électrochimique étudiée.
- Une contre-électrode, qui permet de boucler le circuit électrique au sein de la cellule électrochimique. Ici, la contre électrode consiste en une tige de platine
- Une électrode de référence (électrode calomel saturée (ECS) dans [3M] de kCl) à partir de laquelle sont déterminées et contrôlées les valeurs du potentiel d'électrode
- Le système a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante de 300 rpm.



Figure 3.3 : Cellule électrochimique

c) Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est constituée de poudres catalytiques compacter déposée sur un support conducteur avec une surface géométrique de 1.5 cm^2 . la pastille catalytique de 2g a été préparée en mélangeant 80% de la poudre catalytique et 20% de graffite (afin d'augmenter la conductivité électrique)

3.4 Mesures de chronoampérométrie en cellule d'électrolyse

La Chronoampérométrie est une électrolyse, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution de 0.1M en NaOH et 0.1M en glycérol et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Si une espèce électro active s'oxyde ou se réduit au potentiel appliqué, une décroissance de la densité de courant avec le temps est observée [41].

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré d'une part, à la caractérisation physico-chimique par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB) de nos catalyseur synthétisé par Co-précipitation a savoir CuO synthétisé , CuO commercial , NiO synthétisé et le mixte CuO-NiO et d'autre par, à l'étude de comportement électrochimique de nos catalyseur en absence et en présence glycérol à l'aide, de la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie afin de convertir le glycérol en produits de valeur ajoutée

4.1 Aspect physique des catalyseurs synthétisés

On a obtenu des catalyseurs sous forme de poudre de couleur noire. On outre, la poudre d'oxyde de cuivre est plus fine par rapport aux autres, les grains des différents catalyseurs ne sont pas identiques



Figure 4.1. Poudres synthétisés

4.2 .Caractérisation des Structure et la morphologie des électro-catalyseurs synthétisés

4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les structures cristallines des oxydes monométalliques synthétisés (CuO et NiO) et de l'oxyde mixte (CuO-NiO) ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX)

avec un tube à rayons X en céramique Cu K α 1 ($\lambda = 0,1540562$ nm) comme indiqué sur la figure 4.2.

La figure 4.2.a a montré plusieurs pics de diffraction à $2\theta = 35.6^\circ, 38.8^\circ, 48.9^\circ$, qui correspondent aux CuO (111), (111) et (202), indiquant la formation du CuO monoclinique selon la fiche (JCPDS 89-5895).

Le spectre DRX de NiO sur la figure 4.2.b indique des pics majeurs à $37,2^\circ, 43,2^\circ, 62,8^\circ, 75,5^\circ$ et $79,5^\circ$ correspondant à (111), (200), (220), (311) et (222) qui sont indexés sur la phase cubique à faces centrées de NiO selon la fiche (JCPDS 47-1049).

La figure 4.2.c représente le spectre de l'oxyde mixte CuO(50) -NiO(50) où on peut voir plusieurs pics de diffraction à $32.55^\circ, 35.6^\circ, 38.8^\circ, 48.9^\circ, 53.6^\circ, 58.37^\circ, 66.2^\circ, 68.17^\circ, 72.5^\circ, 75.3^\circ$ qui correspondent au (110), (111), (111), (202), (020), (202), (311), (220), (311), (222) respectivement du plan de CuO monoclinique. Tandis que les pics $37.2^\circ, 43.2^\circ, 62.8^\circ, 75.5^\circ$ et 79.5° sont associés aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) de NiO cubique à face centrée selon la fiche (JCPDS 80-1268),

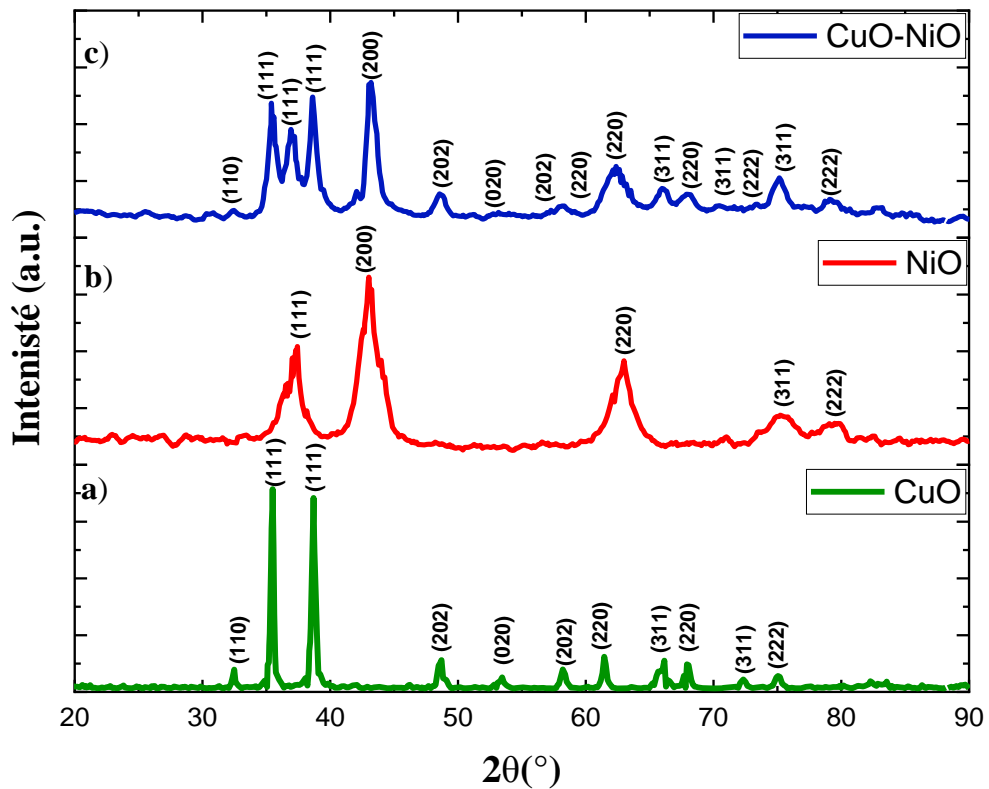


Figure 4.2 : Diffractogrammes DRX (a) CuO, (b) NiO, (c) CuO(50)-NiO(50).

4.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les catalyseurs sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'apprécier la morphologie des particules du CuO, NiO et CuO-NiO et la dimensionnelle des grains.

L'observation directe des clichés MEB montre que le catalyseur CuO préparé par Co-précipitations est présenté dans la figure 4.3.a a une bonne dispersion et c'est avérée être une structure de type nano tige avec une porosité importante et la Figures 4.3.b, montre que les nanoparticules de NiO est de la forme plus en moins sphérique avec une porosité bien visible à leur surface. En revanche, des nanoparticules d'oxyde mixte CuO-NiO est présentée dans la figure 4.3.c qui montre des nanoparticules de forme d'amas, de diamètre 200nm et 900nm avec une faible porosité.

4.3. Etude Electrochimique de l'interface catalyseur /électrolyte

L'électro-oxydation du glycérol en utilisant nos électro-catalyseurs synthétisés à savoir : CuO synthétise, CuO commercial et le mixte CuO-NiO, a été effectué dans une cellule à trois électrodes dans une gamme de potentiels prés définis avec différentes vitesses de balayage.

Pour la caractérisation électrochimique des catalyseurs (semi-conducteur) CuO, CuO commercial, et CuO-NiO, les voltammogrammes sont enregistrés dans un électrolyte alcalin de NaOH à 0,1M en absence et en présence de catalyseur. La surface des catalyseurs est préalablement polarisée au cours de plusieurs cycles voltammétriques entre -1 et 1V à une vitesse de 20 mV/s, la chronoampérométrie a été réalisé au cours de 3h de réaction en appliquant les potentiels tirés de la voltammétrie cyclique pour chaque système étudié.

Il est important de signaler qu'on n'a pas pu étudier L'oxyde de Nickel à cause de manque de temps.

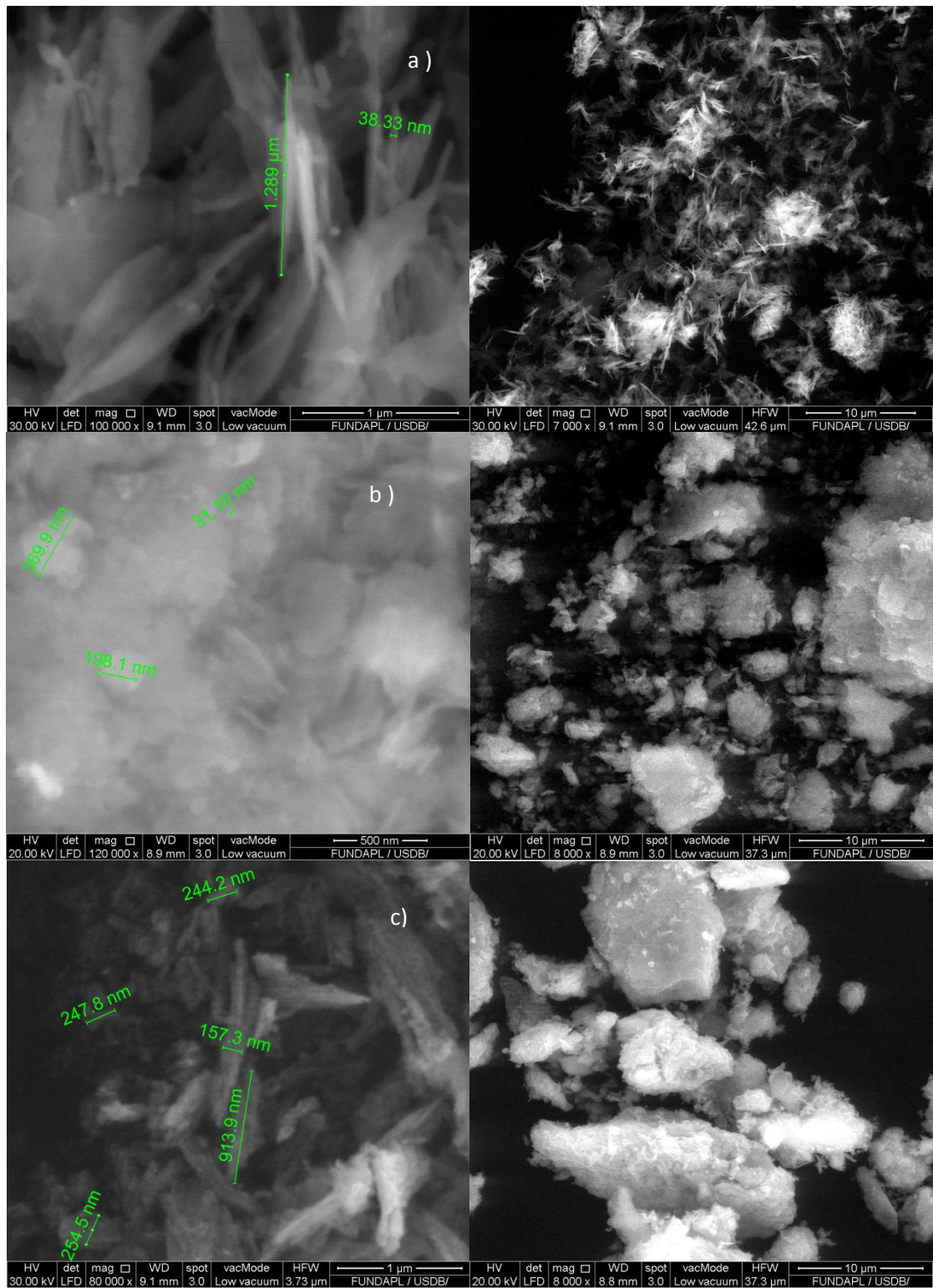


Figure 4.3 : Morphologie par MEB a) CuO b) NiO c)CuO-NiO.

4.3.1. CuO synthétisé

- **Voltammétrie cyclique**

Les Figures 4.4.- 4.6 montrent les voltammogrammes cycliques de l'interface électro-catalyseur CuO/ NaOH 0,1M en absence et en présence du glycérol.

Cependant, on a étudié le comportement électrochimique de notre système dans une gamme de potentiel de -1 à 0,5V avec une vitesse de balayage allant de 1 jusqu'au 20mV/s,

La figure 4.4 présente le voltammogramme cyclique du système en absence du glycérol avec une vitesse de balayage 20mV/s, on remarque qu'il n'y a aucun pic anodique ni cathodique.

La figure 4.5 présente le voltammogramme cyclique du système en absence du glycérol avec une vitesse de balayage 1mV/s, il apparue deux pic anodiques dans l'intervalle [-0,51 - 0,04V] et aucun pic cathodique n'a apparue. En peu déduire que la vitesse de balayage a un effet sur la cinétique de la réaction électrochimique.

D'autre part, le voltammogramme cyclique présenté dans la figure 4.6. En présence du glycérol, montre l'apparition des deux pics anodiques dans le même intervalle cité précédemment.

On peut conclure que les voltammogrammes cycliques obtenus en absence et en présence du glycérol sont quasiment les mêmes, c'est deux pics renseigne sur l'oxydation de l'eau et celui de catalyseur CuO.

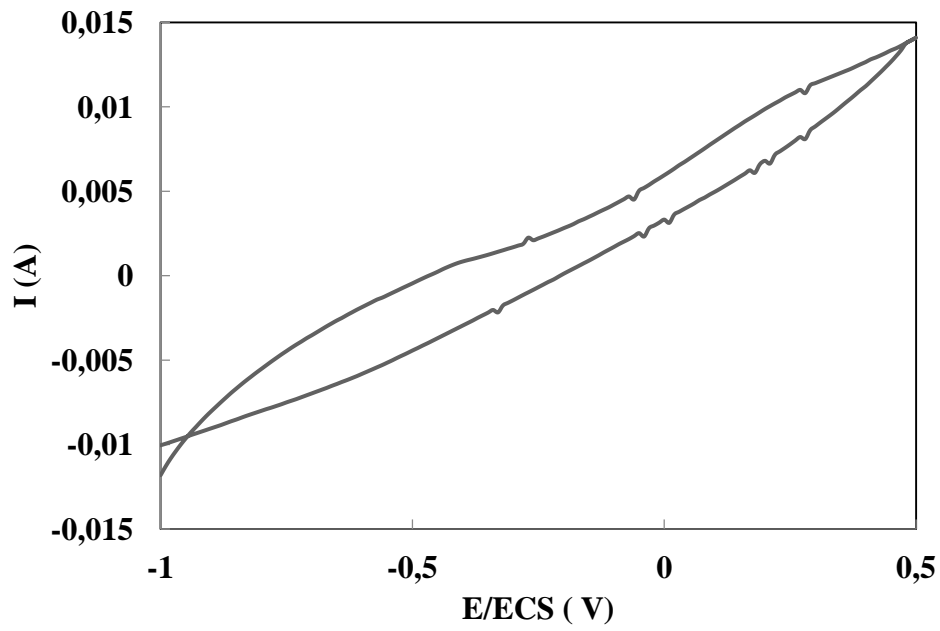


Figure 4.4 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO / 0.1M de NaOH avec une vitesse de balayage 20mV/s

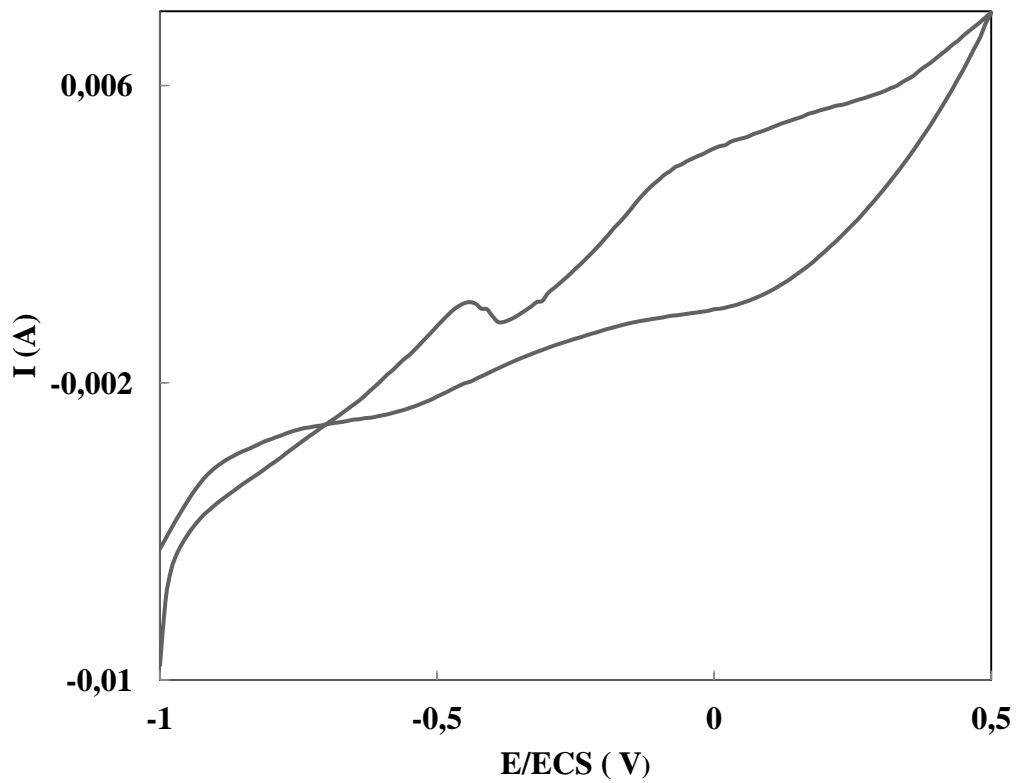


Figure 4.5 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO de 0.1M de NaOH avec une vitesse de balayage 1mV.

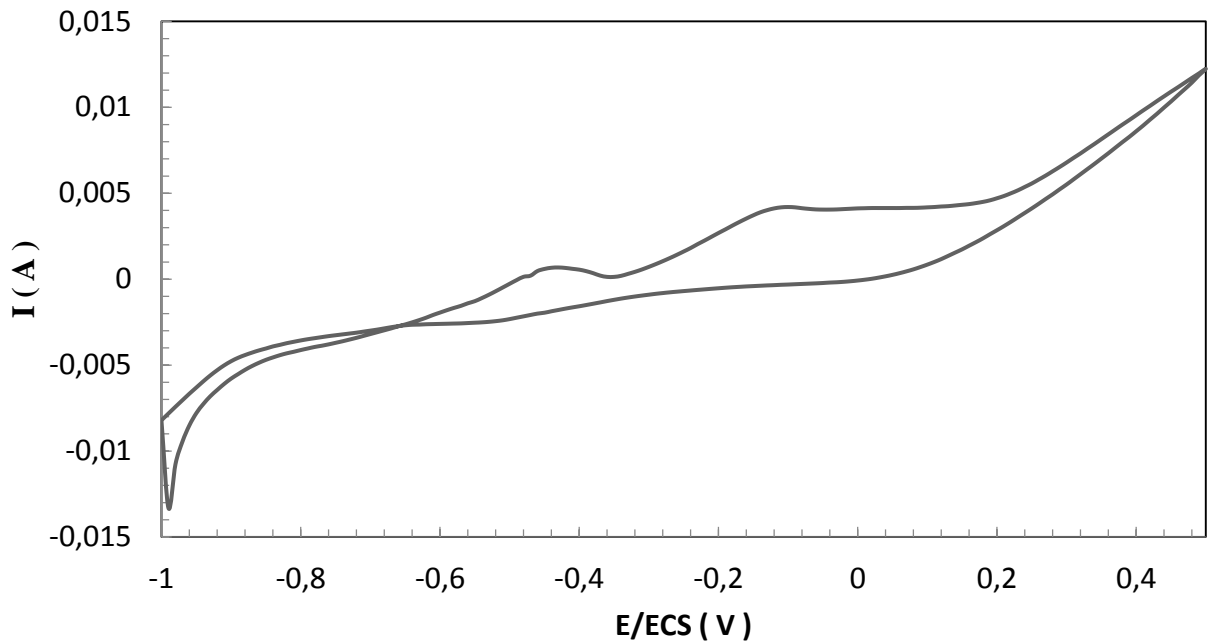


Figure 4.6 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO / 0.1M de glycérol avant la réaction avec une vitesse de balayage 1mV/s

- **chronoampérométrie**

En exploitation des résultats de la voltammétrie cyclique, nous avons appliquée un potentiel de -0.1v pour lancer la réaction pendant 3h (10800s)

La figure 4.7 présente la courbe chronoampérométrique d'électro-oxydation , on observe la diminution de courant au cours de la réaction d'oxydation de 0.00025 a 0.00005A , jusqu'au 464 s, au-delà, une augmentation du courants a été constaté et cela est du à une réaction du réduction, ce courant se stabilise .

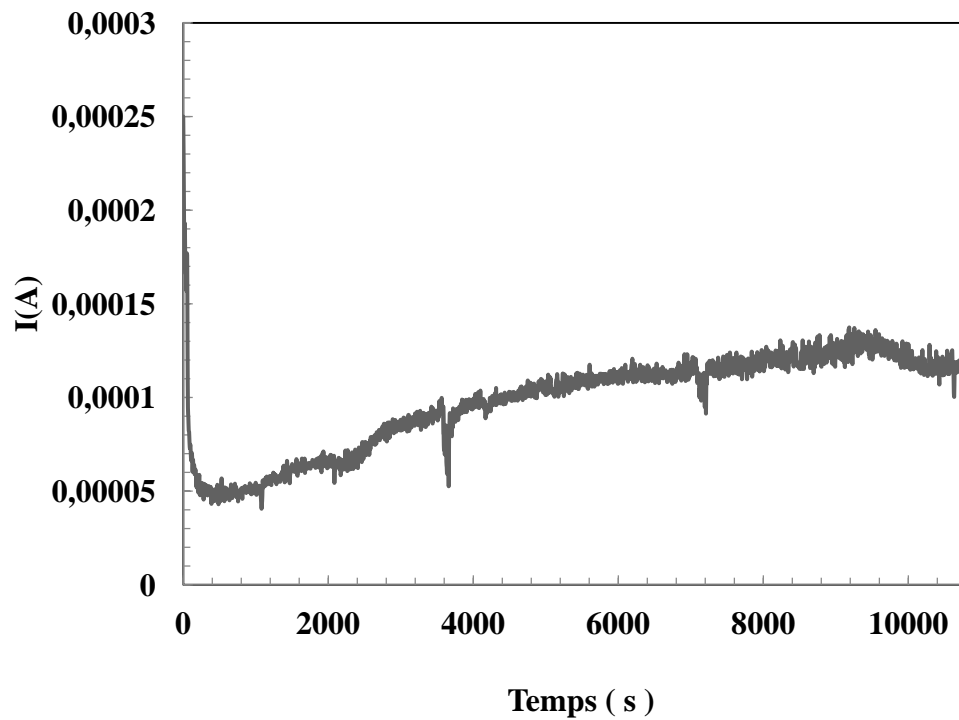


Figure 4.7 : Courbe chronoampérométrique de l'interface CuO/0.1M glycérol

- **voltampérometrie cyclique après la réaction**

La figure 4.8 présente le voltammogramme cyclique après 3h de la réaction en présence du glycérol, la lecture de la figure mentionne l'apparition deux pic d'oxydation et un seul de réduction.

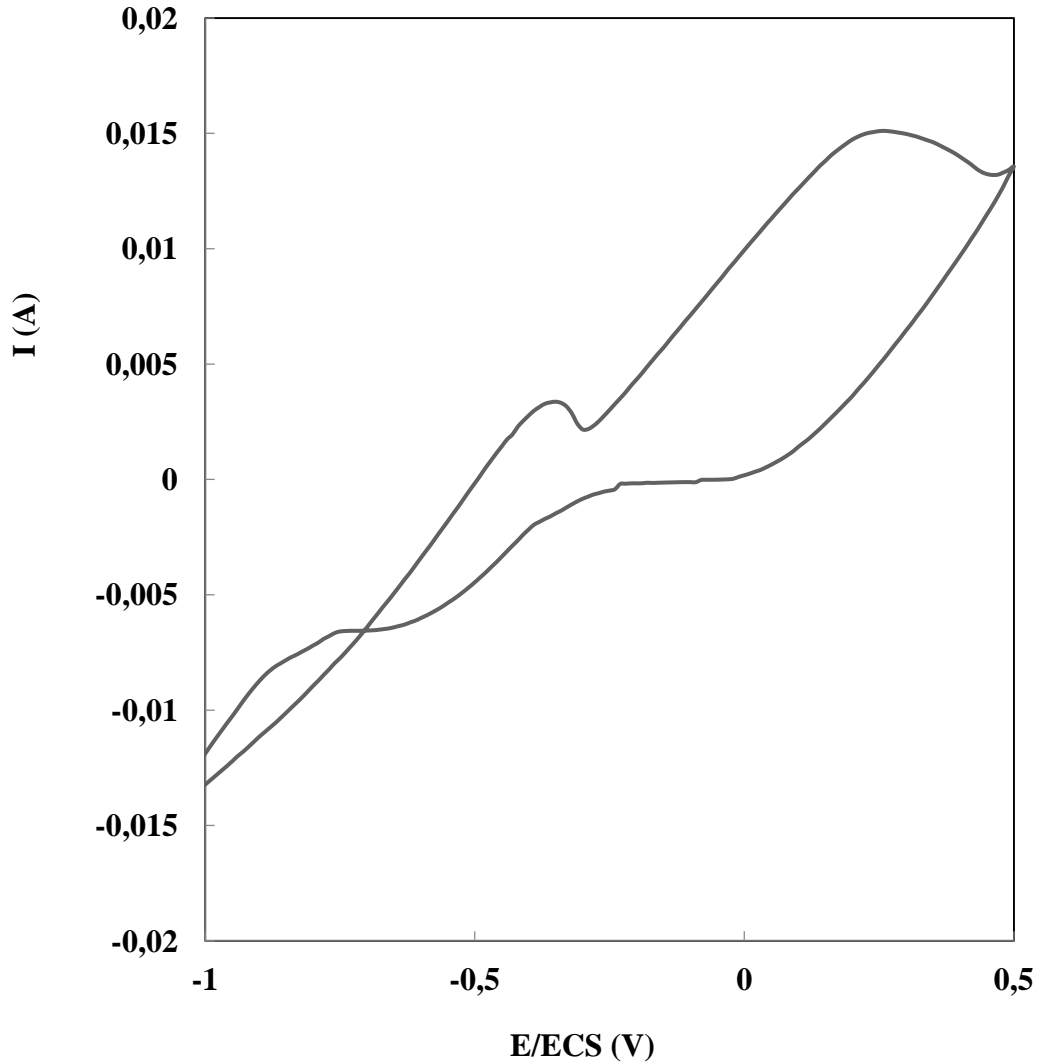


Figure 4.8. : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO / 0.1M de glycérol après la réaction avec une vitesse de balayage 1mV/s

4.3.2.CuO commercial

- voltammétrie cyclique

Les Figures montrent le voltammogrammes cycliques de l'interface CuO commercial dans une gamme de potentiel de -0,8 à 0.2 V et une vitesse de balayage de 1 à 20 mV/s dans un électrolyte 0,1M NaOH sans et avec le glycérol.

La figure 4.9. Présente le voltammogramme cyclique du système en absence du glycérol avec une vitesse de balayage 20mV/s, on remarque qu'il n'y a aucun pic anodique ou cathodique qui apparaisse.

La figure 4.10 présente le voltammogramme cyclique du système en 0.1M de NaOH avec une vitesse de balayage 1mV/s, le comportement de l'interface totalement a changé, on a observé l'apparition d'un pic anodique à -0.05V et un autre pic cathodique à 0,01V, ceci est explique par le déroulement des réactions d'oxydation et réduction effectuées.

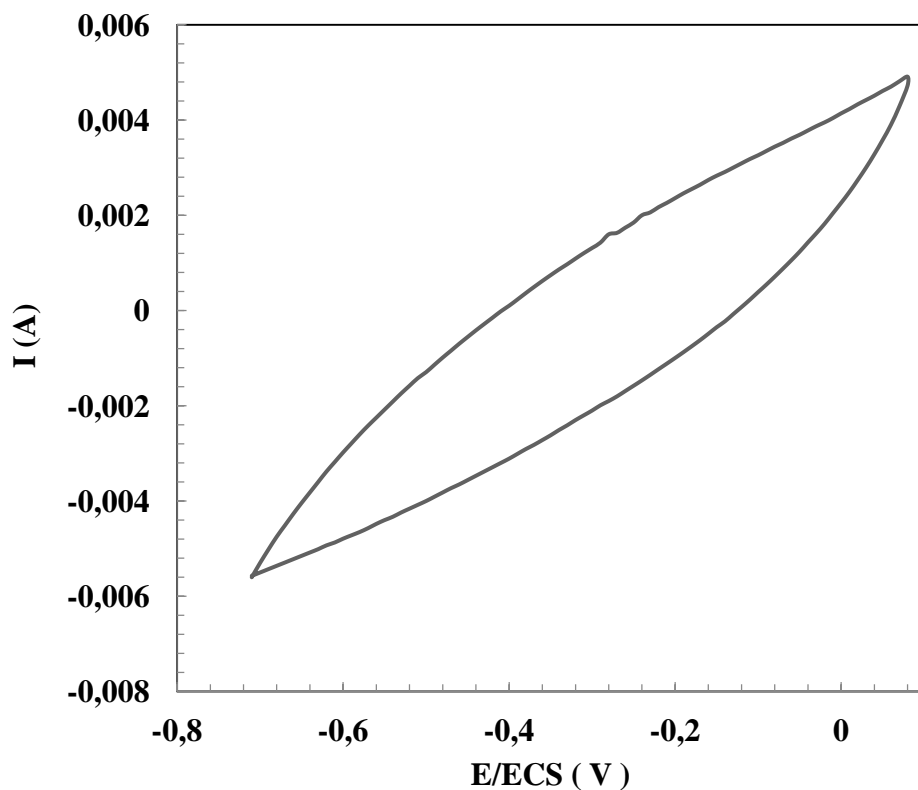


Figure 4.9. : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial de 0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 20mV/s

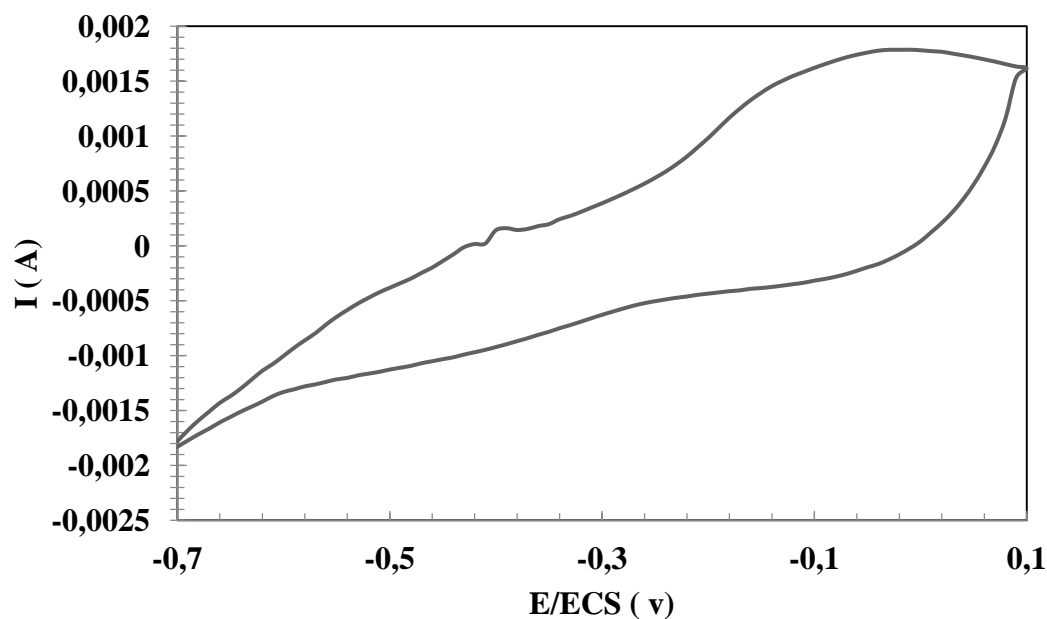


Figure 4.10. Voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial / 0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 1mv/s

Le voltammogrammes cycliques du l'interface CuO commercial / en présence du glycérol à une vitesse 1mV/s avant la réaction est mentionné dans la figure 4.11, l'analyse de cet dernière caractérise une réaction d'oxydation -0,15V et une autre réduction à -0,56 V,

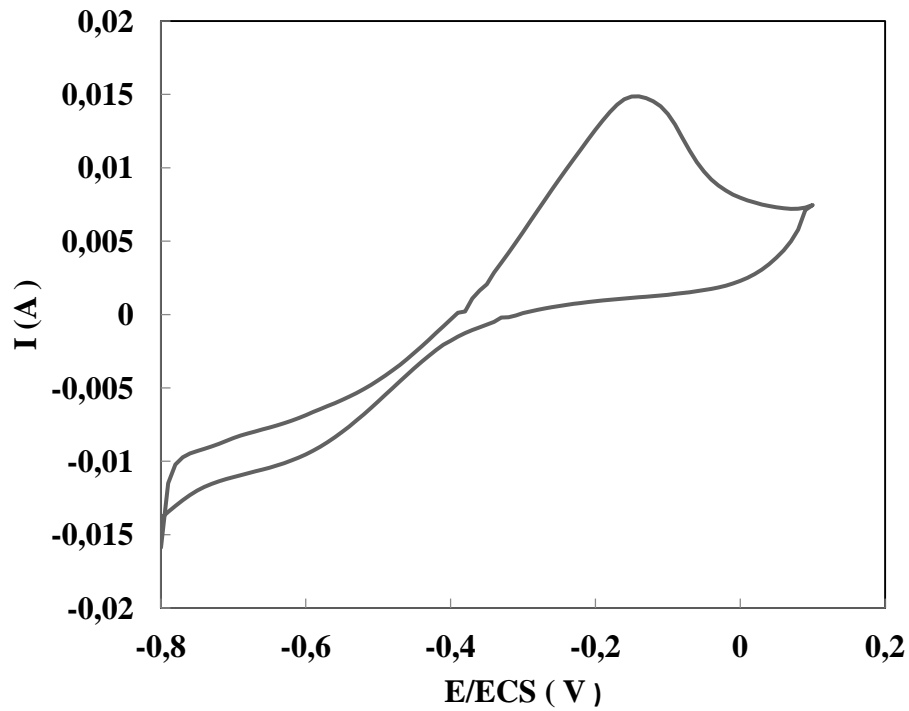


Figure 4.11: Voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial / 0.1M glycérol avant la réaction avec une vitesse de balayage 1mv/s

- **Chronoampérométrie**

La figure 4.12 présente une courbe chronoampérométrique pendant 3h ou on a pu voir clairement la diminution de l'intensité de courant pendant 4298s puis il se stabilise

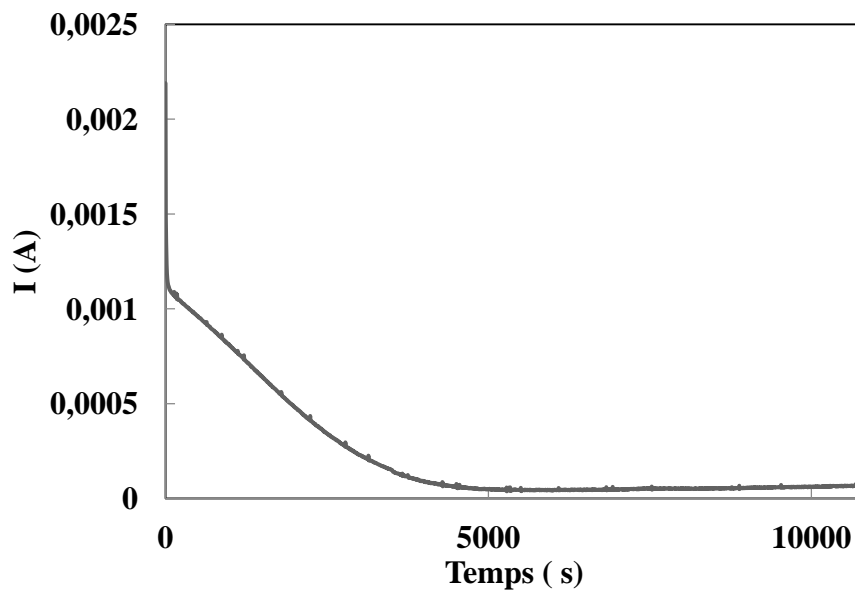


Figure 4.12 : Courbe chronoampérométrique de l'interface CuO commercial/0.1M glycérol

- **voltampérométrie cyclique après la réaction**

Le voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial / en présence du glycérol à une vitesse 1mV/s après 3h de la réaction, est mentionné dans la figure 4.13, on a observé un pic anodique -0,15V et un pic cathodique à -0,56 V

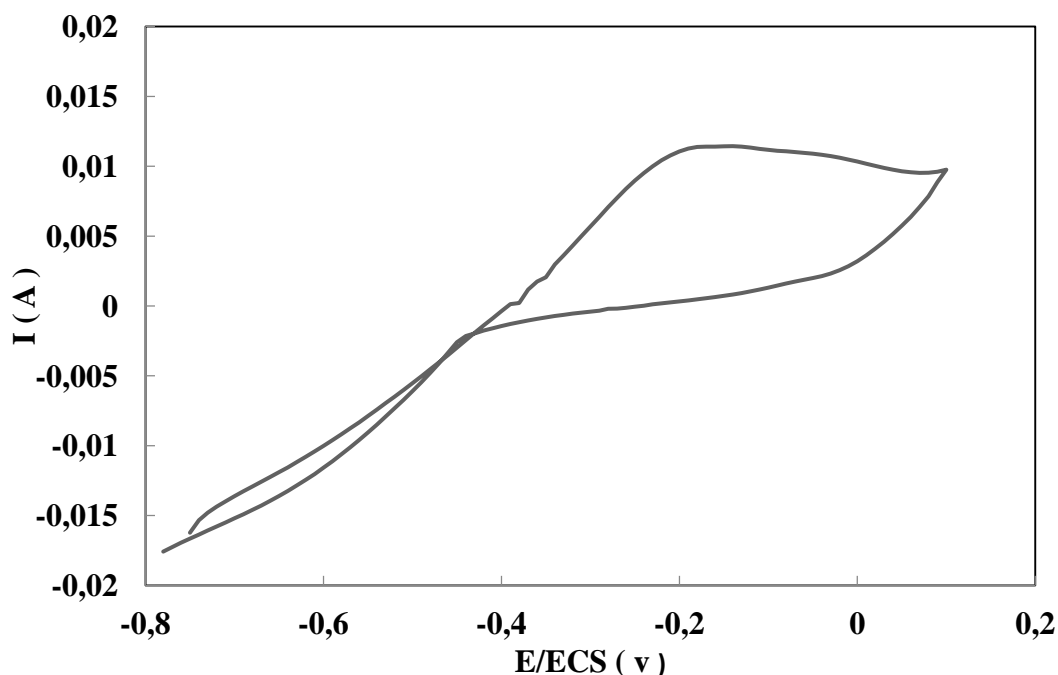


Figure 4.13 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO commercial / 0.1M glycérol après la réaction avec une vitesse de balayage 1mv/s

4.3.3. CuO-NiO synthétisé

- **voltammétrie cyclique**

Les figures suivante montrent les voltammogrammes cyclique de l'interface électrocatalyseur CuO – NiO / NaOH 0,1M en absence et en présence du glycérol, dans une gamme de potentiel de -0.68 à 0,78V avec des vitesses de balayage de 1 mV/s à 20 mV/s,

L'analyse des figures 4.14 - 4.16 a deux vitesse de 20 -1 mV/s et en présence de glycérol aucun pic anodique ni cathodique n'apparu

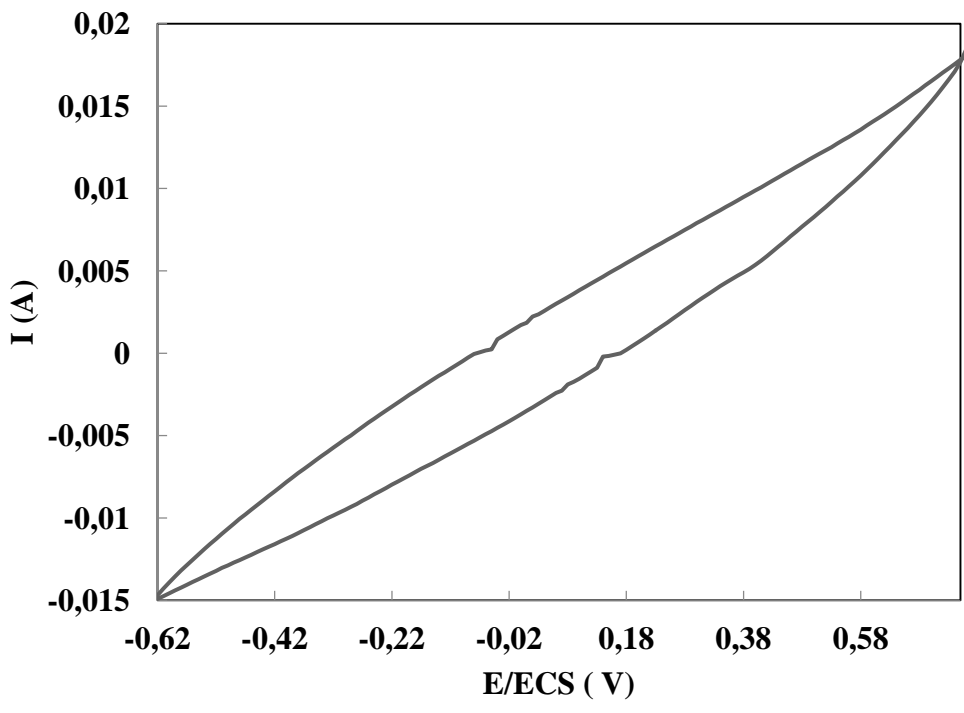


Figure 4.14: Voltammogramme cyclique de l'interface CuO-NiO / 0.1M de NaOH avec une vitesse de balayage 20mV/s

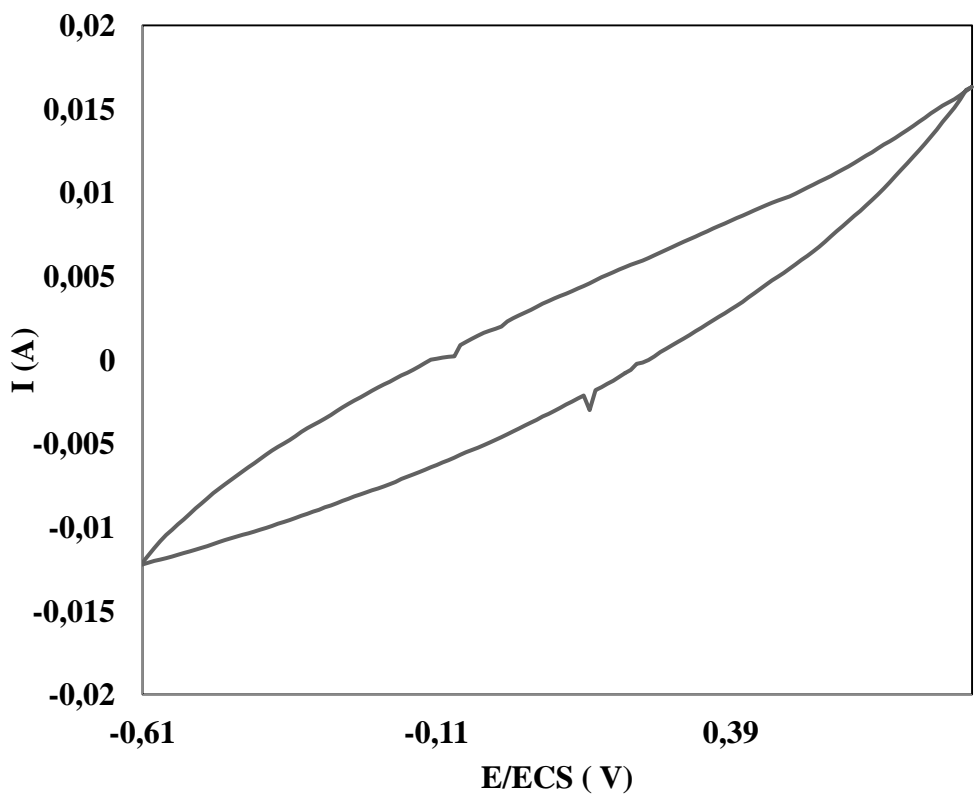


Figure 4.15 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO-NiO / 0.1M de NaOH avec une vitesse de balayage 1mV/s

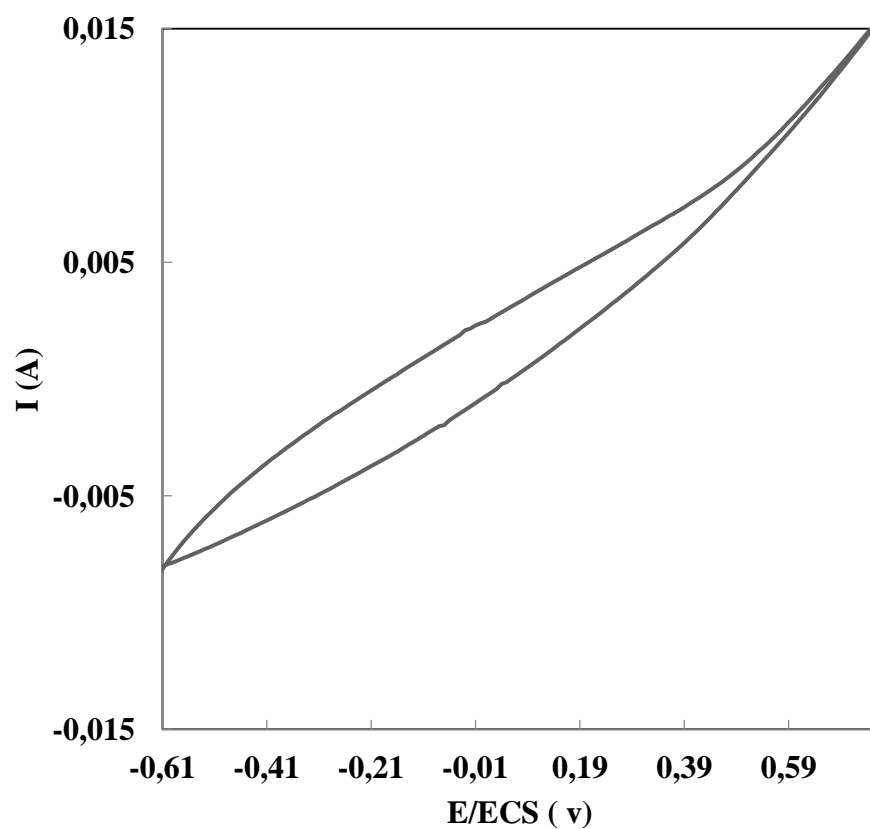


Figure 4.16 : Voltammogramme cyclique de l'interface CuO-NiO / 0.1M de glycérol avec une vitesse de balayage 1mV/s

CONCLUSION

Dans notre travail l'intérêt principal est de synthétiser des électro-catalyseurs de différents oxydes tels que : CuO, CuO Commercial, NiO et le mixte CuO- NiO par la méthode de Co-précipitations afin de les utiliser dans l'électro-oxydation du glycérol dans un milieu alcalin et étudier leurs activités catalytique.

Les résultats obtenus après les différentes analyses et caractérisations nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- le MEB renseigne sur la morphologie des nanoparticules des trois catalyseurs synthétise avec des différent forme.
- la DRX nous a permis d'avoir la structure monoclinique et phase cubique à face centré.
- le catalyseur CuO synthétisé et le CuO commercial possède une activité catalytique, par contre le mixte CuO-NiO ne présente aucune activité catalytique.

Pour la poursuite de cette étude ca sera très intéressant d'utiliser plusieurs méthode d'analyse et caractérisation à savoir : CPG, CGMS, HPLC, BET et MET.

Références

1. **Florian Auneau** : ‘ transformation du glycérol par catalyse hétérogène : aspects théoriques et expérimentaux’, université clude bernard - Lyon I, france,2011.
2. **Yifan Liu,WenjianYu** :Electro-catalytic oxidation of glycerol on platinum, article publié Dec1018
3. **Ching shya Lee** : ‘study of glycerol electrochemical conversion into added-value compounds’, thèse de doctorat ,institut national polytechnique –toulouse-france,2016
4. **ching shya lee ,Prof. Dr .Mohamed Kheireddine Aroua** : ‘valorization of bioglycerol through dehydration followed by electrochemical conversion,’2015.
5. **Dr Christophe cordella**, Ingénieur de recherche afssa : Le glycérol un alcool pas comme les autres, P15-17 ,2004.
6. **Christoph.R. Schmidt.B**, glycerol, ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry, 12-477, 2006.
7. **Bitty Roméo Serge Kouame** : ‘étude de la valorisation de molécules bio-sourcées par conversion électro-catalytique. Catalyse’, thèse de doctorat, Université de Poitiers, france,2020.
8. **Koichi Takamura, Herbert Fischer**: physical properties of aqueous glycerol solutions, university of wyoming ,usa ,journal of petroleum science and engineering 98–99 article publié 2012.
9. **Rosaria Ciriminna,Cristina Della** : ‘understanding the glycerol market’, european journal of lipid science and technology, 116(10), 1432–1439,article publié 2014 .
10. **X Philip Ye,Shoujie Re**: Value-Added Chemicals from Glycerol, the university of Tennessee,43-80,2014 .
11. **Yang F, Hanna M**: ‘value-added uses for crude glycerol-a byproduct of biodiesel production’, biotechnology for biofuels, 5(1), 13, article publié 2012.
12. **Singhabhandhu A,Tezuka T**: ‘a perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock Energy’, 35(6), 2493–2504, 2010.
13. **Tan H W, Abdul Aziz A R**: ‘Glycerol production and its applications as a raw material: a review’,senewable and Sustainable energy, 27, 118–127, article publié, 2013.
14. **Lea Bonnot** : ‘Valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux’, thèse de doctorat, Université de bordeaux, France ,2017.
15. **Sebastian Noel Robledo**: “Development of an electrochemical sensor for the determination of glycerol based on glassy carbon electrodes”,S0925-4005(17)30101-6,article publié 2017.
16. **Simões, M, Baranton** : ‘Electrochemical Valorisation of Glycerol’.,Chemosuschem, 5(11), 2106–2124, article publié 2012.
17. **Muhammad Sheraz Ahmad a, Mohd Hasbi**: ‘a review on advances in green treatment of glycerol waste with a focus on electro-oxidation pathway’ doit: 10.1016/j.chemosphere.2021.130128, 2021.
18. **A. Villa, N. Dimitratos**: “Glycerol oxidation using gold-containing catalysts” , 48 ,1403-1412,2015
19. **Yahi nora ep aghri** : ‘préparation et caractérisation des catalyseurs à base de nickel – reactivite catalytique en reformage sec du méthane’, thèse de doctorat, alger,2019.

20. **Talebian-Kiakalaieh, A., Amin** : ‘Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes. *Applied Energy*, 230, 1347–1379. Doi:10.1016/j.apenergy.2018.09.006, article publié 2018.
21. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* article publié 2020.
22. **Houache, MSE, Hughes, K**: ‘Perspective sur la sélection de catalyseur pour la valorisation électrochimique du glycérol énergie et carburants durables’ doi: 10.1039/c9se00108e.2019
23. **Dasari, M. A., Kiatsimkul**: ‘Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol applied catalysis a General,281(1-2): 225-231, 2005.
24. **Arcanjo, M. R. A., Silva Jr** : ‘Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst’ .*catalysis today*,2016
25. **Clomburg, J. M., & Gonzalez, R** : ‘Metabolic engineering of *Escherichia coli* for the production of 1,2-propanediol from glycerol’,108(4): 867-879,2011.
26. **C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy** : ‘Examen des différentes méthodes de développement de nanoélectro-catalyseurs pour l’oxydation de composés organiques’, 53,6865–6880,2008.
27. **Ghaith, M. E., El-Nagar, G. A., Abd El-Moghny, M. G., Alalawy, H. H., El-Shakre, M. E., & El-Deab, M. S.** (2020). Electrocatalysis by design: Enhanced electro-oxidation of glycerol at niox nanoparticle modified 3D porous carbon felts. *International Journal of Hydrogen Energy*. Doi:10.1016/j.ijhydene.2020.01.213.
28. **Rahim, S. A. N. M, Lee, C. S., Abnisa**: ‘a Review of Recent Developments on Kinetics Parameters for Glycerol Electrochemical Conversion – A by-product of Biodiesel’. *Science of the Total Environment*, 135137, 2019.
29. **KARAM , A**: ‘Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits’, thèse de doctorat ,2010
30. **Velázquez-Hernández, I., Estévez** :‘ Synthesis and application of biogenic gold nanomaterials with {1 0 0} facets for crude glycerol electro-oxidation. *Fuel*’, 279, 118505, 2020.
31. **Alaba, P. A., Lee, C. S., Abnisa**: ‘A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation. *Reviews in Chemical Engineering*, 0(0), 2020.
32. **V.L. Oliveira et al** : ‘Electroanalytical Chemistry’, 703 ,56-62, article publié 2013.
33. **Rizk, M. R., & Abd El-Moghny, M. G**: ‘Controlled galvanic decoration boosting catalysis: Enhanced glycerol electro-oxidation at Cu/Ni modified macroporous films’. 10.004, article publié 2020.
34. **M elnagar, G. A., Rizk, M. R**: ‘Tailor- designed porous catalysts: Ni- doped Cu/Cu2O foams for efficient glycerol electro- oxidation’.doi:10.1002/celc.201902166,2020.
35. **F, Arevalo, Y, Osuna**: “Development of an electrochemical sensor for the determination of glycerol based on glassy carbon electrodes”,2017.
36. **Allaf, R. M., & Hope-Weeks, L. J.** (2014). ‘synthesis of zno-cuo Nanocomposite Aerogels by the Sol-Gel Route’,1–9,article publié 2014.
37. **LOUNAS Ali** :‘préparation de l’électrode de fer sous forme decouche mince,étude de l’oxydation et de la réduction du fer dans différents milieu’,2011.
38. **Thibault Rafaïdeen** :’ étude de l’activation électro-catalytique décomposés issus dela biomasse’, thèse , 2020.

39. **Nadia Madoui** « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs » (2017)
40. **Houache, M. S. E., Hughes, K., & Baranova, E.** Perspective on Catalyst Selection for Electrochemical Valorization of Glycerol. *Sustainable Energy & Fuels*. doi:10.1039/c9se00108e . (2019).
41. Conversion du Glycérol avec des composés carbonylés catalysés par catalyseur écologique.
42. **Ania, C. O., & Béguin, F.** Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Research*, 41(15): 3372-3380. (2007).
43. **Catalysis B: Environmental** 265 (2020) 118543).
44. **V.L. Oliveira et al.** / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703 (2013)56-62).
45. **Clomburg, J. M., & Gonzalez, R.** Metabolic engineering of *Escherichia coli* for the production of 1,2-propanediol from glycerol. *Biotechnology and Bioengineering*, 108(4): 867-879 (2011).