

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة البليدة 1

Université Blida 1

Faculté des Sciences

Département de chimie



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master

Option : Chimie Appliqué

**Thème**

**Elimination d'un colorant source de contamination de l'eau par oxydation anodique**

**Réalisé par :**

M<sup>elle</sup> DAOUDI Yasmina

et

M<sup>elle</sup> ASSAL Nadia

**Devant le Jury :**

Mme. ZIANE Rania

U. Blida 1

Présidente.

Mme. CHTOUANE Samia

U. Blida 1

Examinatrice.

Mme.. SMAILI Fatiha

U. Blida 1

Encadreuse.

**Année universitaire : 2020/2021**

## **REMERCIEMENTS**

*En tout premier lieu, nous remercions le bon Dieu qui nous a donné le courage, la volonté et la santé afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene.*

*Notre gratitude s'adresse à **Mme SMAILI Fatiha** pour son encadrement, son encouragement, sa patience, ses conseils à faire ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à **Mme ZIANE Rania** qui a accepté de présider le jury de soutenance.*

*Nous tenons à remercier sincèrement et cordialement **Mme CHETOUANE Samia** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous remercions nos familles pour tout le soutien matériel et moral qu'elles nous ont apporté durant ces années d'études jusqu'à présent.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à la responsable du département, **Mme BRAHIMI**, et à tous nos enseignants du département de chimie de l'université de Blida.*

*Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*Mes chers parents*

*Ma mère Rabia et Mon père Hazzadine*

*Ma sœur Wafa*

*A mon petit frère Yacine*

*A mon prince Mouadth*

*A mon cher mari Ayoub*

*A tous mes amis*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A tous ceux que j'ai oublié ou ignoré*

*Nadia*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents*

*Ma mère Khadija et Mon père Mohamed*

*Aux âmes pures et généreuses, aux âmes innocentes et aux vents de ma  
vie, mes sœurs «Sabrina», «Nabila», «Ratiba», et «Razika». A mon  
meilleur frère «Redouane» et toute ma famille et mes amies.*

*Yasmine*

### **Résumé en français :**

La présente étude vise à élaborer un film dioxyde de plomb à la surface du plomb en milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  par des méthodes électrochimiques, à savoir la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie. Le film dioxyde de plomb obtenu a été analysé électrochimiquement par la mesure du potentiel libre, par la méthode de Tafel et caractérisé physiquement par la microscopie électronique à balayage couplé par EDS. Les résultats obtenus ont montré que les potentiels libres de dioxyde de plomb et plomb mesurés dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  sont respectivement de 1,255 et -0,515V/ECS, le courant de corrosion de plomb a diminué, il est passé de 75,35 à 18,36  $\mu\text{A}$ , est dû à la formation d'un film de dioxyde de plomb protecteur. Un taux de recouvrement total de la surface de plomb, le dépôt est sous forme d'un ensemble d'agrégat de taille variable. L'analyse EDS, montre deux pics relatifs au plomb et oxygène, signe que le dépôt obtenu est composé uniquement de plomb et de l'oxygène. La dégradation du colorant safranine dans une solution aqueuse de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a été étudiée par chronopotentiométrie en utilisant du  $\text{PbO}_2$  comme anode. Le safranine a été oxydé avec succès par des radicaux hydroxyles électrogénérés par l'oxydation de l'eau sur la surface de l'électrode  $\text{PbO}_2$ .

**Mots clés :** *Safranine, Electrode Pb /  $\text{PbO}_2$ , oxydation électrochimique.*

## الملخص بالعربية:

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير غشاء من ثاني أكسيد الرصاص  $PbO_2$  على سطح الرصاص في وسط حمضي من  $H_2SO_4$  تركيزه 0.5 مول/ل وذلك باستخدام التقنيات الكهروكيميائية أي الكرونوأمبيرومترية، الكرونوبنتسيومترية. تم توصيف هذا الغشاء كهروكيميائياً عن طريق قياس فرق الكمون OCP وإستعمال طريقة Tafel وتم توصيفه فيزيائياً بواسطة المسح المجهرية الإلكتروني المقترن ب EDS. أظهرت النتائج المحصل عليها أن فرق الكمون لأكسيد الرصاص أكبر بكثير من معدن الرصاص وأن تيار تآكل الرصاص تناقص من 75.35 إلى 18.36 ميكروأمبير. بسبب تشكل فيلم واقية ثاني أكسيد الرصاص بينما تحليل EDS أظهر ذروتين تتعلق بالرصاص والأكسجين هذا دليل على أن الغشاء المتشكل ما هو إلا ثاني أكسيد الرصاص تمت دراسة تفكك صبغ الصافرانين في محلول مائي من كبريتات الصوديوم 0.1 مول/ل . ثم أكسدة صبغ الصافرانين بنجاح بواسطة الجذور الهيدروكسيلية المولدة بالكهرباء بواسطة أكسدة الماء على سطح هذا الأنود.

**الكلمات المفتاحية:** ثنائي أكسيد الرصاص، الأكسدة الكهروكيميائية، صبغ الصافرانين.

# SOMMAIRE

Introduction Général.....	1
<b>Chapitre I</b>	<b>Recherche bibliographique</b>
<b>I. 1. Le plomb.....</b>	<b>3</b>
<b>I. 1. a. Généralités et sources.....</b>	<b>3</b>
<b>I. 1. b. Propriétés physico-chimiques du plomb.....</b>	<b>3</b>
<b>I. 2. Différentes formes d'oxydes de plomb.....</b>	<b>5</b>
<b>I. 2. a. Propriétés physico-chimique du dioxyde de plomb.....</b>	<b>5</b>
<b>I. 3. L'oxydation anodique pour la dépollution.....</b>	<b>6</b>
<b>I. 3. a. Oxydation anodique directe.....</b>	<b>6</b>
<b>I. 3. b. Oxydation anodique indirecte.....</b>	<b>7</b>
<b>I.3.c. Description et caractéristiques de ·OH.....</b>	<b>7</b>
<b>I. 4. Généralités sur les colorants.....</b>	<b>8</b>
<b>I. 4. a. Définition.....</b>	<b>8</b>
<b>I. 4. b. classification technique des colorants.....</b>	<b>8</b>
✚ Colorants naturels.....	8
✚ Colorants synthétique.....	8
<b>I. 4. c. Classification chimique des colorants.....</b>	<b>8</b>
✚ Les colorants azoïques.....	9
✚ Les colorants anthraquinoniques.....	9
✚ Les colorants triphénylméthanes.....	9
✚ Les colorants indigoïdes.....	10
✚ Les colorants xanthènes.....	10
<b>I. 4. d. Classification selon le domaine d'application (Classification tinctoriale).....</b>	<b>10</b>
✚ Les colorants acides ou anioniques.....	11
✚ Les colorants basique ou cationiques.....	11
<b>I. 4. e. Toxicité des colorants.....</b>	<b>11</b>
<b>I. 4. f. Safranine.....</b>	<b>11</b>
<b>I. 4. g. Propriétés physico-chimique de safranine.....</b>	<b>12</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>13</b>

## **Chapitre II**

## **Matériels et méthodes d'études**

II. 1.Introduction.....	15
II. 2.Matériels utilisés.....	15
II. 2. 1.Chaine électrochimique de mesure.....	15
II.2.2.Cellule de mesure.....	15
II. 2. 3. Les électrodes.....	16
✚ a) Electrode de travail.....	16
✚ b) Electrode de référence.....	17
✚ c) Electrode auxiliaire.....	17
II. 2. 4. Bain thermostat.....	18
II. 2. 5. Température de solution.....	19
II. 2.6. Produits chimiques.....	19
II.2.6.a. Préparation d'une solution aqueuse des safranine.....	19
II. 3. Technique électrochimiques d'élaboration des couches minces.....	19
II. 3. 1. Le potentiel libre.....	19
II. 3. 2. Voltammétrie cyclique.....	20
II. 3. 3. Chronoampérométrie.....	21
II. 3. 4. Chronopotentiométrie.....	22
II. 3. 5. Polarisation potentiodynamique.....	22
II. 3. 6. Spectroscopie d'adsorption ultraviolet-visible (UV-Vis).....	23
II. 3. 6. a. Principe de l'UV-Vis.....	23
Références bibliographiques.....	24

## **Chapitre III**

## **Résultats Expérimentaux**

III. Introduction.....	26
<b>Partie A : Elaboration d'électrode PbO<sub>2</sub> par oxydation anodique du plomb dans une Solution acide.....</b>	<b>26</b>
III. A. 1. Mesure du potentiel libre.....	26
III. A. 2. Voltammétrie cyclique de l'interface Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 mol L <sup>-1</sup> .....	27
III.A.2.1.Indiexation des pics.....	28
III. A. 3. Elaboration du film de dioxyde de plomb sur l'électrode de plomb selon le mode	



<b>Potentiostatique</b> .....	30
<b>III. A. 4. Elaboration du film de dioxyde de plomb sur l'électrode de plomb selon le mode Intentiostatique</b> .....	33
<b>III. A. 5. Analyse électrochimique de l'état de surface du plomb avant et après Modification</b> .....	35
<b>III. A. 5. a. Mesure du potentiel libre</b> .....	36
<b>III. A. 5. b. Polarisation Potentiodynamique</b> .....	37
<b>III.A.6.Caractérisations physiques</b> .....	39
<b>III. A. 6. a. Caractérisations par microscope électronique à balayage(MEB) de plomb modifié Par un film d'oxyde de plomb</b> .....	39
<b>Partie B : Application de PbO<sub>2</sub> pour la dégradation électrochimique d'un colorant de Safranine</b> .....	41
<b>III. B. 1. Etude par voltammétrie linéaire</b> .....	41
<b>III. B. 2. Spectrophotométrie UV-Visible</b> .....	42
<b>III. B. 2. a. Influence du temps sur la dégradation du safranine</b> .....	43
<b>III. B. 3. b. Influence du courant sur la dégradation du safranine</b> .....	44
<b>Références bibliographiques</b> .....	49
<b>Conclusion générale</b> .....	50

## Liste des figures

<b>Figure I. 1 :</b> Diagramme de Pourbaix E-pH du système plomb-eau à 25°C .....	5
<b>Figure II. 1 :</b> VersaStat 3.....	15
<b>Figure II. 2 :</b> Montage électrochimique.....	15
<b>Figure II. 3 :</b> Cellule électrochimique.....	16
<b>Figure II. 4 :</b> électrode de travail Pb.....	17
<b>Figure II. 5 :</b> électrode de référence.....	17
<b>Figure II. 6 :</b> Contre électrode en platine (XM140, Radiomètre).....	18
<b>Figure II. 7 :</b> Bain thermostat.....	19
<b>Figure II. 8 :</b> Voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.....	21
<b>Figure III. 1 :</b> Variation de potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de plomb Immergée dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 mol L <sup>-1</sup> PH=0.3 ; à 25°C.....	27
<b>Figure III. 2 :</b> Voltammogramme cyclique, enregistré à l'interface Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 mol L <sup>-1</sup> , à 5mVs <sup>-1</sup> et 25 °C.....	27
<b>Figure III. 3 :</b> (a) Voltammogramme de Pt / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M (courbe rouge) ; (b) Voltammogramme de Pb / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M (courbe noire) ; 5 mV/s, 25°C.....	30
<b>Figure III. 4 :</b> Chronoampérogramme à potentiel de pic E=1.36V pendant 10 min, dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M, T: 25°C.....	31
<b>Figure III. 5 :</b> Chronoampérogramme à potentiel de pic E=1.36V, dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M, T : 25°C.....	33
<b>Figure III. 6 :</b> Chronopotentiogramme à courant de pic I=0.8721 mA pendant 10 min, dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M, T : 25°C.....	35
<b>Figure III. 7 :</b> Potentiel libre dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5mol L <sup>-1</sup> : (a) : Pb ; (b) : PbO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figure III. 8 :</b> Courbe de polarisation potentiodynamique du plomb, dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M Domaine de balayage de -0.7 à -0.3V/ECS, V=1mV/s.....	38
<b>Figure III. 9 :</b> Courbe de polarisation potentiodynamique du PbO <sub>2</sub> , dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	

Domaine de balayage de 1.18 à 1.58V/ECS, $v=1\text{mV/s}$ .....	39
<b>Figure III. 10 :</b> (a, b) image de MEB d'un film de $\text{PbO}_2$ obtenu à 1.36V durant 20 min.....	41
<b>Figure III. 11 :</b> Spectre EDS de la surface d'électrode.....	41
<b>Figure III. 12 :</b> Voltammogramme linéaire de $\text{PbO}_2$ dans $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . La vitesse de balayage= $50\text{mVs}^{-1}$ , $T= 25^\circ\text{C}$ .....	43
<b>Figure III. 13 :</b> Spectre d'absorption du colorant Safranine.....	44
<b>Figure III. 14 :</b> Spectre UV-Vis de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Safranine dans $0.1\text{mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à différents Temps d'électrolyse (0 à 80 min) à $I=0.1\text{A}$ .....	45
<b>Figure III. 15 :</b> Spectre d'absorption UV-Vis de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Safranine dans $0.1\text{mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à différents temps d'électrolyse (0 à 80 min) à $0.2\text{A}$ .....	46
<b>Figure III. 16 :</b> Spectre d'absorption UV-Vis de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Safranine dans $0.1\text{mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à différents temps d'électrolyse (0 à 80 min) à $0.3\text{A}$ .....	47
<b>Figure III. 17 :</b> Effet du courant sur l'oxydation électrochimique de safranine $10^{-4}\text{M}$ dans $0.1\text{mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , $T=25^\circ\text{C}$ .....	48
<b>Figure III. 18 :</b> Effet de l'intensité de courant sur le pourcentage d'élimination pour $10^{-4} \text{ Mol L}^{-1}$ de Safranine à $25^\circ\text{C}$ .....	50

## Liste des tableaux

---

<b>Chapitre I</b>	
<b>Tableau I.1:</b> Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	3
<b>Tableau I.2:</b> Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de plomb.....	6
<b>Tableau I.3:</b> Caractéristiques physico-chimiques du Safranine.....	12

---

<b>Chapitre II</b>	
<b>Tableau II.1:</b> Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	19

---

<b>Chapitre III</b>	
<b>Tableau III.1:</b> Paramètres extraits des chronoampérogrammes.....	33
<b>Tableau III. 2:</b> Paramètres extraits des chronopotentiogrammes.....	35
<b>Tableau III.3 :</b> Paramètres électrochimiques du Pb dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M, à 25°C.....	38
<b>Tableau III.4:</b> Paramètres électrochimiques du PbO <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M, à 25°C.....	38
<b>Tableau III.5:</b> Quantification par l'EDS de plomb modifié par le dioxyde de plomb.....	40
<b>Tableau III.6:</b> Evolution de la concentration du safranine en fonction du temps pour I=0.1A.....	43
<b>Tableau III.7:</b> Evolution de la concentration du safranine en fonction du temps pour I=0.2A.....	44
<b>Tableau III.8:</b> Evolution de la concentration du safranine en fonction du temps pour I=0.3A.....	44
<b>Tableau III.9:</b> Le taux de dégradation en fonction du temps.....	47

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

**ECS**: Electrode au calomel saturé en KCl

**ENH** : électrode normale à hydrogène

**E<sub>i</sub>** : potentiel initial

**E<sub>f</sub>** : potentiel final

**I<sub>pa</sub>, I<sub>pc</sub>** : courant de pic anodique et cathodique

**E<sub>pa</sub>, E<sub>pc</sub>** : Potentiels de pic anodique et cathodique

**E<sub>pa/2</sub>, E<sub>pc/2</sub>** : les potentiels à mi- hauteur des pics anodiques et cathodiques

**ΔE<sub>p</sub>** : Différence de potentiel entre E<sub>pa</sub> et E<sub>pc</sub>

**I<sub>0</sub> et I** : Intensité du rayonnement avant et après avoir traversé le milieu absorbant respectivement

**ε** : Coefficient d'absorption molaire (L. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>).

**L** : l'épaisseur de la cuve (la longueur de solution à traverser en cm).

**C** : Concentration de l'échantillon (mol. L<sup>-1</sup>).

**K<sub>s</sub>** : produit de solubilité

**Q** : est la quantité d'électricité

**N** : le nombre d'électrons

**M** : la masse molaire

**m** : la masse

**ρ** : la masse volumique

**F** : faraday 96500c

**P<sub>i</sub>** : produit ionique

**H<sup>+</sup>** : des protons

**μA** : micro ampère

**MEB** : microscope électronique à balayage

**EDS** : Spectroscopie à dispersion

**η** : la surtension

**E** : potentiel

**E<sub>exp</sub>** : potentiel expérimentale

**E<sub>théo</sub>** : potentiel théorique

**(·OH)** : radicaux hydroxyles

**pH** : potentiel de hydrogène

**UV-Vis** : Ultraviolet- Visible

**A** : Absorbance

**λ**: Longueur d'onde de la radiation (nm)

**min** : minute

**E<sup>0</sup>**: Potentiel standard

**I** : intensité de courant

**VC** : Voltammétrie cyclique

**e** : Epaisseur du film

**ρ** : Masse volumique

**T** : Température (K)

**S**: Aire de la surface de l'électrode de travail (cm<sup>2</sup>)

**F**: constante de Faraday (C·mol<sup>-1</sup>)

**R**: Constante des gaz parfaits

**t** : Temps de dégradation exprimé en min



## Introduction générale

---

L'eau est une exigence importante pour tous les organismes vivants. Elle a un rôle important pour les procédés industriels. L'un des plus grands défis actuels et futurs auxquels l'humanité est confrontée est le manque d'eau alors que la population mondiale et les taux de consommation d'eau ne cessent de croître ; par conséquent, le traitement des eaux usées issus des activités de textile est devenu une préoccupation majeure pour de nombreux pays dans le monde. Leur traitement par les procédés traditionnels s'avère inefficace ce qui a encouragé la recherche d'autres techniques de traitement utilisant les méthodes d'oxydation puissantes, telles que la technique d'oxydation électrochimique, qui est basée sur la génération des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) adsorbés à la surface d'une anode de haute surtension de d'oxygène par oxydation de l'eau dans un milieu acide ou neutre.

Parmi ces anodes, le dioxyde de plomb est fréquemment employé dans l'industrie en raison de ses excellentes propriétés telles que, sa résistance chimique dans les milieux acides ou alcalins, son faible coût par rapport à celui des métaux nobles et surtout la disponibilité du plomb en Algérie.

Pour sa forte surtension de dégagement d'oxygène, le dioxyde de plomb est parmi les matériaux d'anodes les plus couramment utilisés pour la dégradation de matières organiques.

L'objectif de ce travail est, en premier lieu, l'élaboration et la caractérisation d'une anode de dioxyde de plomb et, en second lieu, l'étude de son activité électrocatalytique vis-à-vis de la dégradation du safranine, colorant utilisé dans l'industrie textile.

Ce mémoire de Master est rédigé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les oxydes de plomb et leurs propriétés physico-chimiques. Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales et les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Le troisième chapitre est subdivisé en deux parties. Dans la partie A, sont présentés les résultats de l'élaboration par voie électrochimique d'une anode de  $\text{PbO}_2$  à partir du plomb métallique. L'étude de



## **Introduction générale**

---

l'activité électrocatalytique de cette électrode vis-à-vis de la dégradation du safranine constitue l'essentiel des résultats de la partie B.

### I.1. Le Plomb

#### I.1.a. Généralités et sources

Le plomb, est un métal lourd naturellement abondant dans la croûte terrestre. Il est l'un des polluants environnementaux les plus étudiés. Il est gris bleuâtre, mou, peu conducteur de la chaleur et de l'électricité, cristallise dans le système cubique à faces centrées. Il appartient au groupe IV-A (la famille des cristallogènes) de la classification périodique des éléments. Les deux états d'oxydation Pb (II) et Pb (IV) sont stables. Le plomb natif est rare, on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids [1]. Il existe sous deux formes, inorganique et organique. Une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels de plomb. Parmi ses sels les plus fréquemment rencontrés, on retrouve les chlorures, les chromates, les nitrates, les phosphates et les sulfates [2]. Sous forme organique, il se rencontre le plus souvent dans le plomb tétra méthyle et le plomb tétra éthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [2]. Les sources de plomb sont naturelles et anthropogéniques.

Le plomb est un métal utilisé depuis plus de 7000 ans dans de nombreuses applications en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion [1]. Il était traditionnellement employé dans l'imprimerie et la fonderie, à la fabrication et la réparation des accumulateurs électriques [3]. Il existe cependant de nombreuses autres sources de plomb dans l'environnement telles que les vieilles peintures ou autres matériaux de construction (linoléum, matériaux d'isolation ou de rembourrage etc.), des sources liées aux automobiles (batteries, huiles de moteur usées, émissions de gaz) [4].

#### I.1.b. Propriétés physico-chimiques du plomb

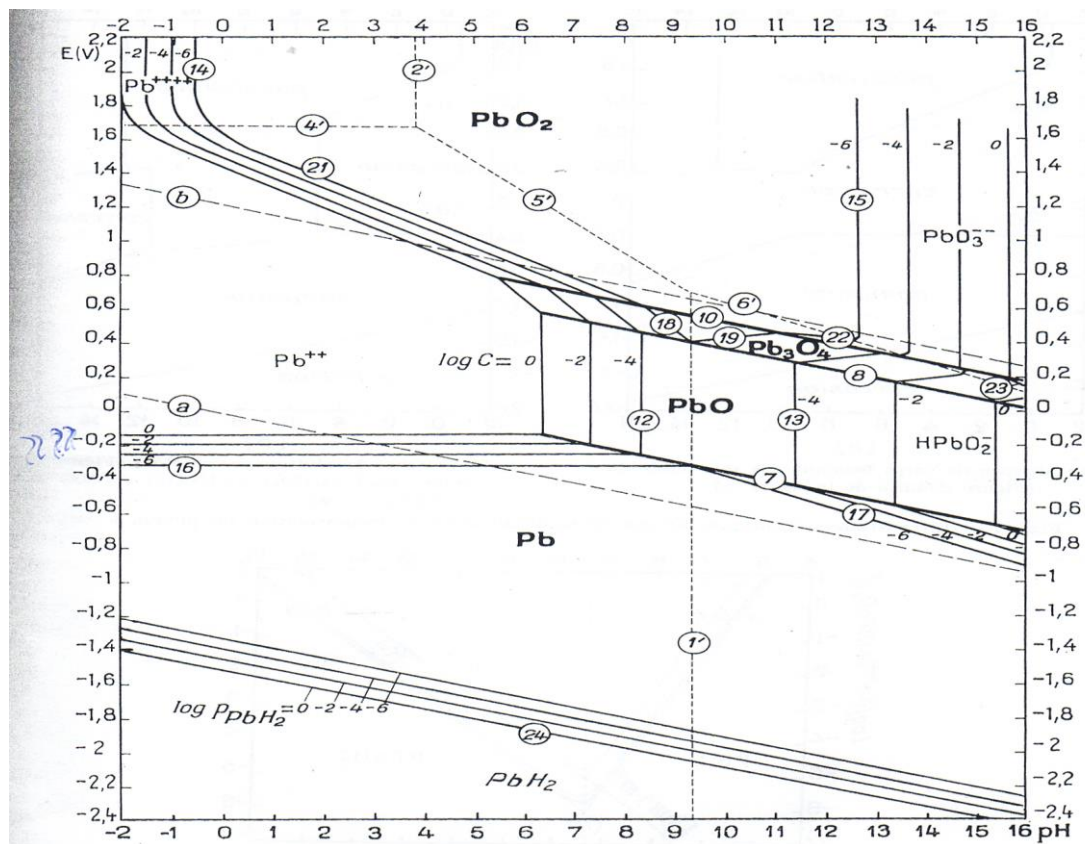
Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans Tableau I.2.

## Chapitre I.A : Recherche bibliographique

**Tableau I.1** : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [5]

Symbole	Pb
Numéro Atomique	82
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	207,2
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	11,34 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Nombre d'oxydation	+2, +4
Potentiel standard	- 0,1262 V (Pb <sup>2+</sup> / Pb ) ; +1.694V( Pb <sup>4+</sup> / Pb <sup>2+</sup> )
Principal minerai d'origine	Galena
Point d'ébullition (C°)	1749

Le diagramme d'équilibres E-pH du système plomb-eau (diagramme de Pourbaix), représenté sur la figure I.3.



**Figure I.1** : Diagramme de Pourbaix E-pH du système plomb-eau à 25°C

### I.2. Différentes formes d'oxydes de plomb

Le plomb possède différentes formes d'oxydes [6].

**a. PbO** : est le monoxyde de plomb obtenu par chauffage du plomb en présence d'air [7]. Il présente deux polymorphes :  $\alpha$ -PbO (rouge) et  $\beta$ -PbO (jaune).

**b. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** : est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air libre. Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Il est de couleur rouge-orangée, il se décompose par la chaleur en PbO et en oxygène selon l'équation [8] :



**c. Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : est une poudre noir se décompose aux alentours 360°C pour former le minium (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [9].

**d. PbO<sub>2</sub>** : est le dioxyde de plomb de formule brute PbO<sub>2</sub> avec un état d'oxydation +4. Il est notamment utilisé dans les batteries au plomb .Il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, la deuxième est quadratique ou  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> [7]. Le PbO<sub>2</sub> est un semi-conducteur de type -n [10]. La résistivité de ( $\beta$  – PbO<sub>2</sub>) mesurée par électrolyse est de  $0.91.10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à 20°C soit une conductivité électrique de  $1.1 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [11]. la coloration de PbO<sub>2</sub> est brune- noir. Le dioxyde de plomb a connu un développement particulièrement important pour éliminer les composés organiques en raison de son coût inférieur à celui des métaux nobles, de sa facilité de préparation, de sa stabilité chimique dans les milieux corrosifs [12-15], et de son potentiel élevé en oxygène, ce qui le place parmi les anodes les plus couramment utilisées pour la dégradation des matières organiques [16-18]. Le dioxyde de plomb peut en effet être formé simplement par polarisation anodique, dans une solution d'acide sulfurique, d'un support en plomb [7]. On parle alors de PbO<sub>2</sub> anodisé. Il est également possible, toujours par polarisation anodique, de déposer le PbO<sub>2</sub> sur un support quelconque (Ti, graphite), mais à partir d'une solution des ions métalliques de plomb. On dit que le dioxyde de plomb est électrodéposé.

### I.2. a. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de plomb sont données dans Tableau I.2.

**Tableau I.2** : Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de plomb

<b>Propriété chimique</b>	Masse molaire : 239, 2 g/mol
	Formule brute : PbO <sub>2</sub>
	Masse volumique : 9,38 g/cm <sup>3</sup>
<b>Propriété physique</b>	Point de fusion : 290 °C
	Solubilité dans l'eau : nulle
	Entropie standard $S^\circ$ : 68.6 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
	Enthalpie standard de formation $\Delta H_f^\circ$ : -277.4 KJ.mol <sup>-1</sup>

Notre travail porte sur la dégradation d'un colorant par l'oxydation anodique, donc nous donnerons des informations sommaires sur l'oxydation anodique et les colorants dans ce qui suit.

### I.3. L'oxydation anodique pour la dépollution

L'oxydation anodique est la méthode électrochimique la plus classique pour détruire des polluants organiques toxiques et réfractaires dans l'eau et atteindre leur minéralisation totale (Conversion en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> ... et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération de radicaux hydroxyles (•OH) adsorbés à la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène, par oxydation de l'eau en milieu acide ou neutre . En effet, le radical •OH ( $E^\circ = 2,8$  V/ESH à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $E^\circ = 1,77$  V/ESH à 25 °C) ou l'ozone O<sub>3</sub> ( $E^\circ = 2,07$  V/ESH à 25 °C).

L'oxydation anodique des composés organiques et inorganiques se réalise par l'intermédiaire de deux voies : oxydation anodique directe et oxydation indirecte [19].

### I.3. a. Oxydation anodique directe

Elle se fait dans une cellule électrochimique munie de deux électrodes (anode et cathode) et un électrolyte de support pour assurer la conductivité électrique. Le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'eau sur anode conduisant à l'évolution d'oxygène moléculaire dépend de la nature du matériel de l'anode utilisé. Cela implique une surtension du dégagement d'O<sub>2</sub> qui est différente d'une anode à l'autre.

Les anodes présentant une surtension élevée permettent la génération des radicaux hydroxyles comme espèces intermédiaires. Dans ce cas les radicaux formés sont physisorbés à la surface de l'anode, sont quasi-libres (mobiles) et donc très réactives. Les radicaux générés réagissent avec la matière organique et l'oxyde jusqu'à sa transformation en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [20].

### I.3. b. Oxydation anodique indirecte

L'ajout ou la présence du sel dans l'eau permet d'une part d'améliorer la conductivité de la solution et d'une autre part de générer in situ des oxydants capables de dégrader les composés organiques. L'utilisation du chlorure de sodium (NaCl) et du sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) produit l'acide persulfurique H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et l'acide hypochloreux HClO qui sont des oxydants assez puissants capables d'oxyder ou de modifier la structure des composés organiques réfractaires [21].

### I.3. c. Description et caractéristiques de •OH

Le radical hydroxyle •OH est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [22]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10<sup>-9</sup> sec [23]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2.81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de

loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (Tableau 2.1).

### I.4. Généralités sur les colorants

#### I.4.a. Définition

Un colorant est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux.

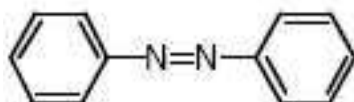
#### I.4.b. classification technique des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). On distingue des colorants naturels et d'autre synthétiques ; qui sont généralement utilisés dans différents domaines industriels telles que l'industrie agroalimentaire, textile, et l'industrie des peintures.

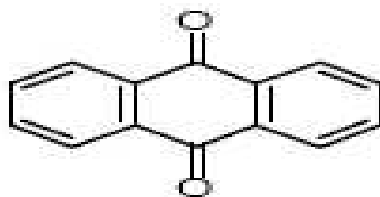
- **Colorants naturels :** Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise pas dans l'industrie du textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementations plus strictes.
- **Colorants synthétiques :** Les colorants synthétiques dominant aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [24]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [25].

### I.4.c. Classification chimique des colorants

- **Les colorants azoïques** : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [26, 27]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [28].

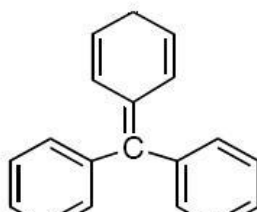


- **Les colorants anthraquinoniques** : Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.



Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

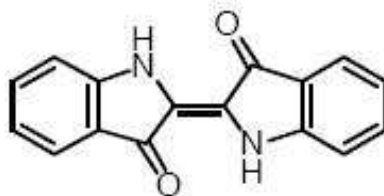
- **Les colorants triphénylméthanés** : Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.





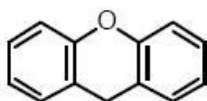
Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

- **Les colorants indigoïdes :** Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [29]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :



Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile.

- **Les colorants xanthènes :** Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [30, 31].



### I.4.d. Classification selon le domaine d'application (Classification tinctoriale)

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

➤ **Les colorants acides ou anioniques :**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

➤ **Les colorants basiques ou cationiques :** Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant safranine. Le choix du composé organique (colorant) modèle a été guidé par les critères suivants : Solubilité dans l'eau ; Analyse aisée par UV-visible.

### I.4.e. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Beaucoup d'études [32, 33] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel.

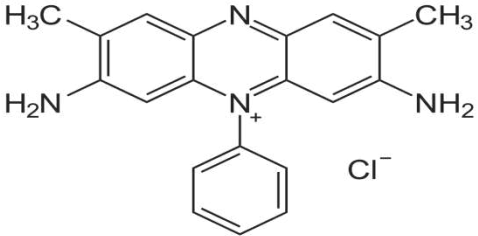
### I.4.f. Safranine

La Safranine appelée le 3,7-Diamino-2,8-diméthyl-5-phénylphenolazine chloride, fait partie des colorants basiques ou cationiques qui sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Elle est utilisée dans la coloration de Gram à la place de la fuchsine, et largement utilisée dans les industries du textile pour teindre la laine, le coton, et la soie. Son contact peut causer des irritations de la peau et de l'œil, il peut également causer des dommages permanents à la cornée et la conjonctive [34].

### I.4.g. Propriétés physico-chimiques de la Safranine

Les propriétés physico-chimiques de la Safranine sont présentées dans le tableau I.3

**Tableau I.3** : Propriétés physico-chimiques de la Safranine

Colorant	Safranine
Formule moléculaire brute	$C_{20}H_{19}ClN_4$
Structure chimique	
Nomenclature (UICPA)	3,7 diamino-2-8-diméthyl-5-phénylphénazinium Chloride
Apparence	Poudre rouge foncé (lorsqu'il est dissous dans l'eau, le colorant a une couleur rose)
Famille	Des cationiques
Solubilité dans l'eau (g/L)	Elevée 50 à 25 °C
$\lambda$ max (nm)	518
Masse molaire (g/mol)	350,84

### Références bibliographiques

- [1] M.M. Salvarredy Aranguren, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III, (2008).
- [2] C.N. Hewitt, M.B.Rashed. Exhaust. Appl. organomet. Chem, 2 (1988) 25- 100.
- [3] J.E.Fergusson, Pergamon Press, Oxford, 1 (1990) 614-619.
- [4] TE. KNIGHT, MS. KUMAR, J. Feline Med. Surg., 5 (2003) 249-255.
- [5] Hand book of chemistry and physics, W.M.Haynes, Editor in chief 94<sup>th</sup> edition (2013-2014).
- [6] Patnaik, Pradyot, "Handbook of inorganic chemicals". New York: McGraw-Hill, (2003).
- [7] W. Mindt, J. Electrochem . Soc., 116 (1969) 1076-1080.
- [8] P.Garnier, G.Calvarin et D.Weigel Extrait du journal de chimie physique, 11 (1972) 1711-1718.
- [9] Webster, John G. et Eren, "Measurement, instrumentation, and sensors handbook: spatial, mechanical, thermal, and radiation measurement", (2014).
- [10] F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563-1566.
- [11] U.B. Thomas, J. Electrochem. Soc., 94 (1948) 42-49.
- [12] Awad, H.S., Galwa, N.A. Chemosphere,61 (2005) 1327-1335.
- [13] Devilliers, D., Dinh-Thi, M.T., Mahe, E., Xuan, Q.L. Electrochim. Acta., 48 (2003) 4301-4309.
- [14] Sirés, I., Brillas, E., Cerisola, G., Panizza, M., J. Electroanal. Chem., 613 (2008) 151 –159.
- [15] Li,Xi., Li,X., Yang,W., Chen,X.,Li,W.,Luo,B.,Wang,K., Electrochim. Acta., 146 (2014) 15-22.
- [16] Panizza, M., Cerisola, G., Electrochim. Acta., 49 (2004) 3221-3226.
- [17] Polcaro, A.M., Palmas, S., Renoldi, F., Mascia, M. J. Appl. Electrochem., 29 (1999) 147-151.
- [18] Quiroz, M.A., Reyna, S., Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S., De Battisti, A., Appl. Catal. B, 59 (2005) 259-266.
- [19] Chen, G., Sep purify Techno, 38 (2004) 11-41.
- [20] Flamur Sopaj, Thèse de doctorat de l'université Paris-Est, 2013.

- [21] P.Canizares, Lobato J., Paz R, Rodrigo M , Water Res, 39(2005) 2687-2703.
- [22] M. Millet. L'oxygène et les radicaux libres (1ère partie). *Bios*, 23(1-2), (1992a) 67-70.
- [23] P. Maestre. Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, (1991) 237 p.
- [24] S.H. Lin, J. Chem. Technol. Biotechnol. 57 (1993) 387-391.
- [25] Ramakrishna K.R., Water Sci. Technol.36 (1997) 189-196.
- [26] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [27] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [28] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 289-302.
- [29] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. 98 (2003) 91-106.
- [30] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Dyes Pigments 36 (1998) 313-322.
- [31] G.D. Halsey, Advan catalysis, 4 (1952) 259-269.
- [32] F.Banat, S. Al-Asheh, M. Al-Rawashed, M. Nusair, Desalination, 181 (2005) 225-232.
- [33] J.Shore, Shirley Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre, 140 (1990).
- [34] C. L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards Journal of environmental health, 40 (1978) 256-263.

## II.1 Introduction

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisées le long de ce travail.

## II.2 Matériels utilisés

### II.2.1 Chaîne électrochimique de mesure

Une chaîne de mesure électrochimique a été utilisée pour réaliser l'ensemble des études expérimentales : VersaStat 3, de marque Princeton Applied Research piloté par le logiciel VersaStudio (Figure II.1).



*Figure II.1: Versastat 3*

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration de films dioxyde de plomb ainsi que leur étude électrochimique est montré ci-dessous (Figure II.2).



*Figure II.2: Montage électrochimique.*

## II.2.2 Cellule de mesure

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre 150 ml à double paroi pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule d'électrolyse est une cellule classique à trois électrodes ; une électrode de référence au calomel saturé, une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine et une électrode de travail qui représente le substrat.



*Figure II.3 : cellule électrochimique*

## II.2.3 Les électrodes

### a) Electrode de travail

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétriques. Pour réaliser le processus d'électrodéposition de dioxyde de plomb nous avons utilisé une électrode de plomb de surface  $0.25\text{cm}^2$ , et pour faire la dégradation une électrode de plomb de surface  $18\text{ cm}^2$ . Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif au carbure de silicium (SiC) 1200/4000. Après polissage, l'électrode est rincée à l'eau distillée avant chaque essai.



*Figure II.4 : électrode de travail Pb*

### **b) Electrode de référence**

L'électrode de référence choisie est une électrode au calomel saturée (ECS :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  de potentiel à 0,244 V/ENH à 25°C), de marque Radiomètre. Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à cette électrode.

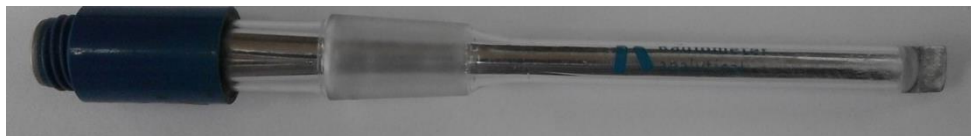


*Figure II.5 : électrode de référence*

### **c) Electrode auxiliaire**

Elle assure le passage du courant en fermant le circuit de mesure. La contre électrode doit être placée par rapport à l'électrode de travail de telle façon à obtenir une bonne répartition des lignes de courant, ce qui favorise l'obtention d'un dépôt uniforme. L'électrode auxiliaire utilisée est une plaque de platine de 8mm de côté, type XM 140, de marque Radiometer Analytical.





*Figure II.6 : Contre électrode en platine (XM 140, Radiometer)*

#### II.2.4 Bain thermostaté

Une résistance électrique en forme de serpentin chauffe, par effet Joule, l'eau contenue dans le bac du bain thermostaté (Figure II.7), à une température constante. Cette dernière est contrôlée par un régulateur de température. Une pompe fait circuler le liquide caloporteur entre les parois de la cellule. Le bain thermostaté utilisé durant ce travail est de marque (Fisher scientific Polystat 36).



*Figure II.7 : Bain thermostaté*

**II.2.5 Température de la solution :** Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à une température de 25°C.

### II.2.6 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail ainsi que leur marque sont indiqués dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 :** Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique	Marque	Pureté
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99.0 %
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biochem Chemopharma	99.0 %

Dans cette étude, l'acide sulfurique est utilisé comme électrolyte support pour convertir anodiquement le plomb en dioxyde de plomb et le sulfate de sodium pour faire la dégradation d'un colorant de safranine.

#### II.2.6.a Préparation d'une solution aqueuse de safranine

Une quantité de la poudre du colorant est pesée et diluée dans l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique.

### II.3 Techniques électrochimiques d'élaboration des couches minces

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des couches minces sont la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie.

#### II.3.1 Le potentiel libre (potentiel en circuit ouvert)

Cette technique permet de suivre l'évolution dans le temps du potentiel de l'interface métal/électrolyte, en circuit ouvert, par rapport à une électrode de référence. Le potentiel libre (le potentiel d'abandon) est déterminé à partir des courbes de suivi du

potentiel en fonction du temps. C'est la grandeur électrochimique la plus immédiatement accessible.

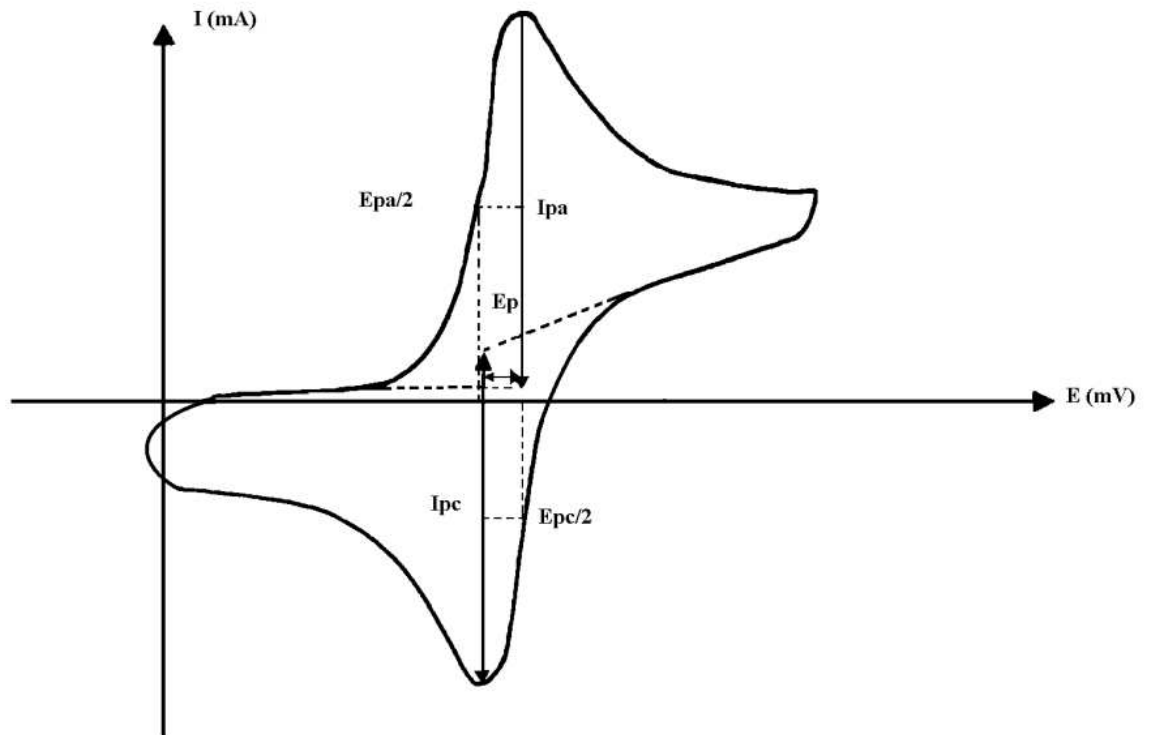
Le potentiel libre est un outil de caractérisation très puissant. En effet, conformément à la thermodynamique, toute interface électrochimique est caractérisée par un potentiel en circuit ouvert. Ce potentiel libre pouvant être :

- ✓ un potentiel d'équilibre si les deux formes oxydée et réduite sont présentes à l'interface, et dans ce cas il est calculable par l'équation de Nernst,
- ✓ ou un potentiel mixte, si les formes oxydée et réduite appartiennent à deux couples rédox différents, et dans ce cas il se calcule à partir de l'état stationnaire de la réaction de transfert de charge. Sa valeur dépend des potentiels standards des deux couples intervenant dans le processus interfacial et des deux courants d'échange.

C'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte aucune perturbation à l'état de système étudié.

### II.3.2 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est l'une des techniques électrochimiques le plus fréquemment employée, car elle est facile à utiliser, rapide et permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié (système réversible, quasi réversible et irréversible), les valeurs des pics anodiques et (ou) cathodiques. Elle consiste à appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel de  $E_i$  (potentiel initial) à  $E_f$  (potentiel final) suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial et à enregistrer la réponse en courant qui en résulte à vitesse constante. La variation de potentiel imposée est linéaire en fonction de temps. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ).



**Figure II.8 :** Voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

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

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : Les potentiels à mi- hauteur des pics anodiques et cathodiques

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### II.3.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à un potentiel constant. Cette méthode s'avère particulièrement utile, pour suivre la croissance d'un film passif uniforme et relativement épais par oxydation anodique [1-3]. Elle permet de mesurer la quantité de charge électrique nécessaire à la formation du film par

l'intégration des courbes  $i = f(t)$ , ce qui permet de calculer son épaisseur. Le choix du potentiel de formation d'un film d'oxyde est déterminé par voltammétrie cyclique.

### II.3.4 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. En chronopotentiométrie, le suivi de l'évolution du potentiel permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode [4].

### II.3.5 Polarisation potentiodynamique

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire une rampe de potentiel depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique. La courbe  $\log(i) = f(E)$  renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif. Cette méthode est applicable uniquement en cas de régime pur d'activation. On admet alors que la cinétique de corrosion est gouvernée par un processus de transfert de charge. La relation de Bütler-Völmer appliquée à la corrosion, permet de décrire le comportement d'une électrode mixte, constituée par l'oxydation du métal et la réduction d'un oxydant de la solution, selon l'équation :

$$i = i_{corr} \left[ \exp \frac{\alpha_a n_a F \eta}{RT} - \exp \frac{-\beta_c n_c F \eta}{RT} \right]$$

Avec :

$i_{corr}$ : densité de courant de corrosion,

$\alpha_a, \beta_c$  : coefficients de transfert anodique du matériau et cathodique de l'espèce corrosive, (respectivement)

$n_a$  et  $n_c$  : étant les nombres d'électrons mis en jeu dans les étapes cinétiquement déterminantes des demi réactions anodique et cathodique respectivement,

$\eta$  : la polarisation ( $\eta = E_{\text{appliqué}} - E_{\text{corr}}$ )

La courbe de polarisation potentiodynamique, tracée en coordonnées semi logarithmiques  $\log i = f(E)$  se caractérise par deux portions linéaires dans les domaines de potentiel anodique et cathodique suffisamment éloignés du potentiel de corrosion  $E_{\text{cor}}$ . L'intersection de ces deux droites, extrapolées au potentiel de corrosion, donne le logarithme de la densité de courant de corrosion.

### II.3.6 Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)

#### II.3.6. a. Principe de l'UV-Vis :

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est une méthode analytique quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution et déterminer la concentration d'un soluté dans une solution. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau fondamental de basse énergie à un niveau d'énergie supérieur. Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon l c$$

**A** : l'absorbance (la densité optique) qui mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse.

**$I_0$**  et  **$I$**  : Intensité du rayonnement avant et après avoir traversé le milieu absorbant respectivement.

**$\epsilon$**  : Coefficient d'absorption molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

**$l$**  : L'épaisseur de la cuve (la longueur de solution à traverser en cm).

**C** : Concentration de l'échantillon ( $\text{mol.L}^{-1}$ ). L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible de type "EVOLUTION 201" piloté par un ordinateur informatisé.

L'acquisition des spectres UV/Visible est effectuée grâce au logiciel "Thermo INSIGHT", ce logiciel nous permet de mémoriser et traiter les spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

**Références bibliographique**

- [1] H. Bouchemel, Thèse de doctorat, Université de l'USTHB, **2014**.
- [2] N.T.C Oliveira, S. R Biaggio, S. Piazza, C. Sunseri, F. Di Quarto, *Electrochimica Acta* 49 : **(2004)** 4563-4576.
- [3] L. de Nardo, L. Altomare, B. Del Curto, A. Cigada and L. Draghi R, *Coatings for Biomedical Applications* **(2012)**: 106–142
- [4] Ribaut C., Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, **2008**.



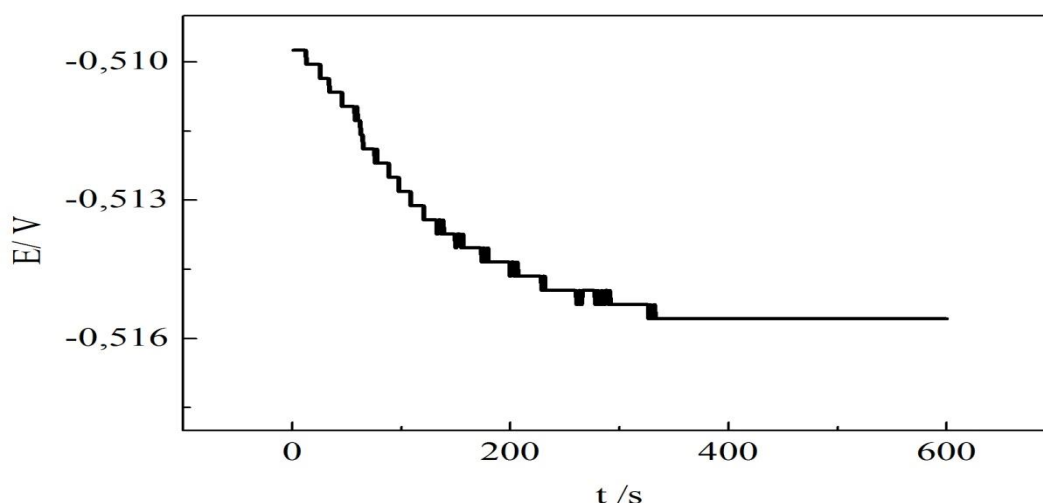
### III. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en trois parties, dans la première partie, nous présentons les résultats de l'élaboration par voie électrochimique, en milieu acide, d'une électrode de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  par conversion anodique du plomb. Différentes méthodes électrochimiques telles que la chronoampérométrie en mode potentiostatique, la chronopotentiométrie en mode intensiostatique. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation électrochimique par comparaison des potentiels libres, des courbes globales de polarisation potentiodynamique du plomb et du dioxyde de plomb et à la caractérisation physique du dioxyde de plomb par microscope électronique à balayage couplée à l'EDS. Dans la troisième partie, nous présentons les résultats de l'activité électrocatalytique de l'électrode élaborée par voie électrochimique vis-à-vis de la dégradation du colorant, safranine colorant synthétique.

#### Partie A: Elaboration d'électrode $\text{PbO}_2$ par oxydation anodique du plomb dans une solution acide

##### III.A.1. Mesure du potentiel libre

Dans le but de déterminer le potentiel libre de l'électrode de plomb, une courbe de variation du potentiel en fonction du temps est enregistrée pendant 10 minutes dans une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , à  $25^\circ\text{C}$ .

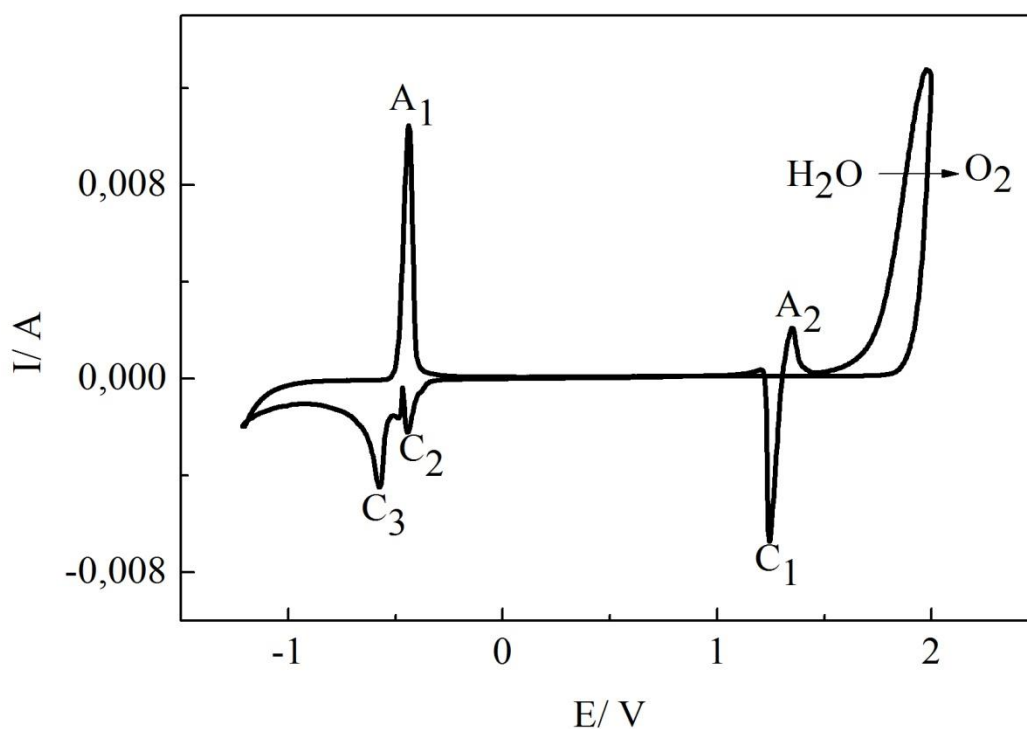


**Figure III.1 :** Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de plomb immergée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=0.3$  ; à  $25^\circ\text{C}$

La figure III.1 montre que le potentiel de l'interface Pb/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup> se stabilise à -0.515 V/ECS (-0.271 V/ENH) après cinq minutes d'immersion à circuit ouvert. La stabilisation du potentiel est le signe qu'un équilibre thermodynamique entre Pb et Pb<sup>2+</sup> est atteint à l'interface. L'application de la relation de Nernst conduit à (Pb<sup>2+</sup>) = 2.3 10<sup>-5</sup> mol/L.

### III.A.2. Voltammétrie cyclique de l'interface Pb/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup>

Dans le but de déterminer les différentes réactions interfaciales de transfert électronique qui peuvent avoir lieu à l'interface Pb/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup>, nous avons effectué une voltammétrie cyclique, dans un intervalle de potentiel allant de -1.2 V à 2V/ECS, avec un balayage en potentiel de 5 mV/s, dans le sens anodique (Figure III.2).

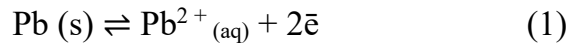


**Figure III.2 :** Voltammogramme cyclique enregistré à l'interface  
Pb/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup>, à 5mVs<sup>-1</sup> et 25°C

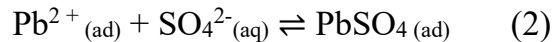
Le voltammogramme de la figure III.2 montre qu'au cours du balayage aller, un seul pic anodique (A<sub>1</sub>) apparaît à -0,43V alors que quatre pics, l'un anodique à 1,36 V (A<sub>2</sub>) et trois autres cathodiques à 1,25V (C<sub>1</sub>), -0,43V (C<sub>2</sub>) et -0,56V (C<sub>3</sub>) se forment au cours du balayage retour.

### III.A.2.1 Indexation des pics

- Le pic (A<sub>1</sub>) est attribué à l'oxydation anodique de Pb en Pb<sup>2+</sup>, selon l'équation :



Le cation Pb<sup>2+</sup> forme avec SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, à la surface de Pb, un sel peu soluble, selon l'équation (2) [1]:



La quantité n de Pb<sup>2+</sup> formé au cours du balayage aller peut être calculée par intégration du pic (A<sub>1</sub>), selon la relation :

$$n = Q_1/2F$$

Où Q<sub>1</sub> est la quantité d'électricité correspondant au pic A<sub>1</sub> (Q<sub>1</sub>= 0,111C) et F, le faraday.

$$n = \frac{0.111}{2 \times 96500} = 5.75 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

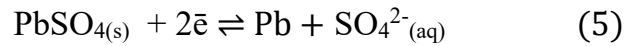
Le volume de la solution étant de 150 mL, la concentration molaire de Pb<sup>2+</sup> aurait été de 3,83.10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, s'il n'y avait pas précipitation du sulfate de plomb. La valeur du produit ionique [Pb<sup>2+</sup>] [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] calculée avant précipitation est 3,83 × 10<sup>-6</sup> × 0,5 = 1,91 × 10<sup>-6</sup>; elle montre que dans les conditions dans lesquelles a été enregistré le voltammogramme (K<sub>S, PbSO<sub>4</sub></sub> = 1,58 × 10<sup>-8</sup>), le précipité de PbSO<sub>4</sub> se forme bel et bien sur l'électrode de Pb, car le produit ionique est supérieur au produit de solubilité K<sub>S, PbSO<sub>4</sub></sub>. En additionnant les équations (1) et (2), on obtient l'équation (3) :



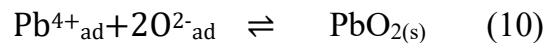
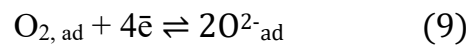
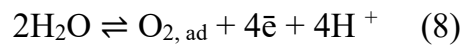
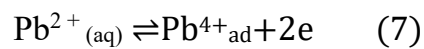
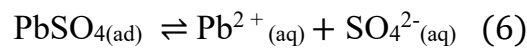
- Le pic (C<sub>2</sub>) représente la réduction de Pb<sup>2+</sup> en Pb :



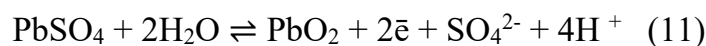
- Le pic (C<sub>3</sub>) correspond à la réduction de PbSO<sub>4</sub> en Pb :



- Le pic anodique ( $A_2$ ) n'apparaît pas au cours du balayage aller du potentiel, mais se forme au cours du balayage retour, ce qui laisse penser qu'il correspond à l'oxydation de  $\text{PbSO}_4$  en  $\text{PbO}_2$ . Cette dernière réaction est complexe, elle correspond au moins, à cinq réactions élémentaires qui sont :



La somme membre à membre des équations (6-10) donne l'équation globale de l'oxydation du sulfate de plomb en dioxyde de plomb :



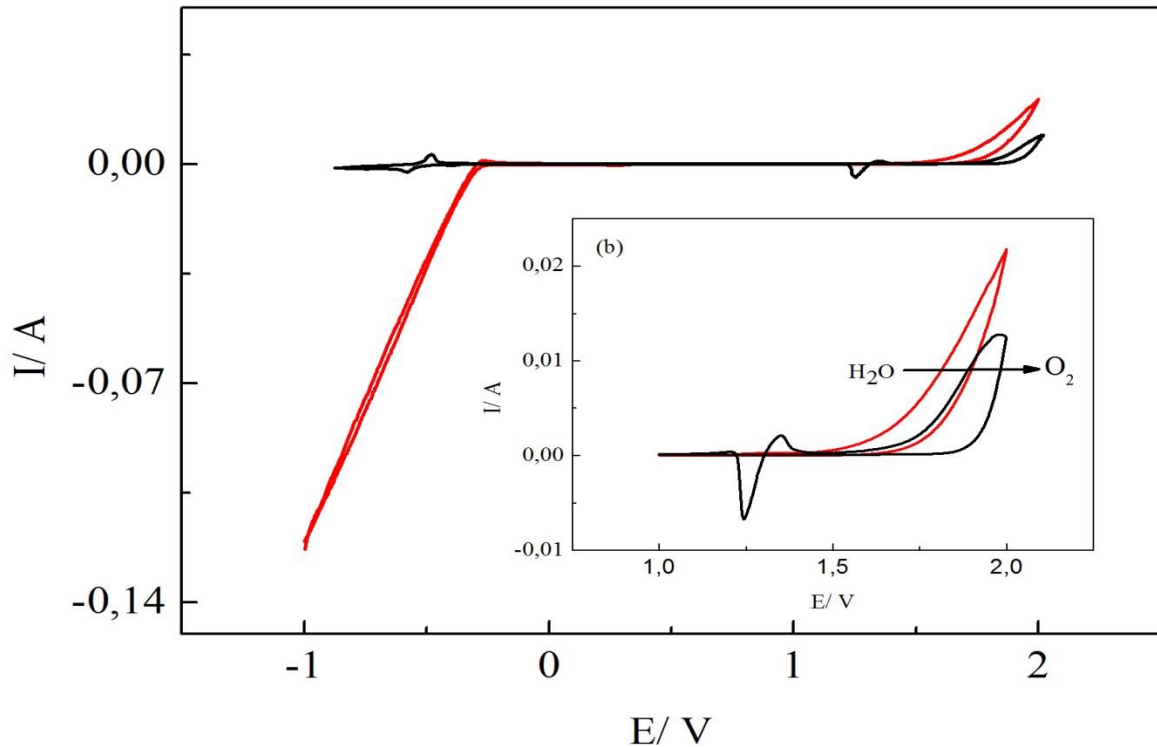
La réaction (11) ne peut donc avoir lieu qu'après oxydation de l'eau [2].

- Le pic ( $C_1$ ) correspond à la réduction  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$  selon l'équation globale [2, 3] :



À partir de ces résultats, on peut conclure que la réaction globale de formation de  $\text{PbO}_2$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comprend plusieurs étapes et ne se forme qu'à partir des potentiels supérieurs à 1,3V/ECS.

Pour vérifier cette hypothèse (oxydation de l'eau) nous avons appliqué les mêmes conditions que précédemment à une électrode de platine, électrode inattaquable ( Figure III.3).



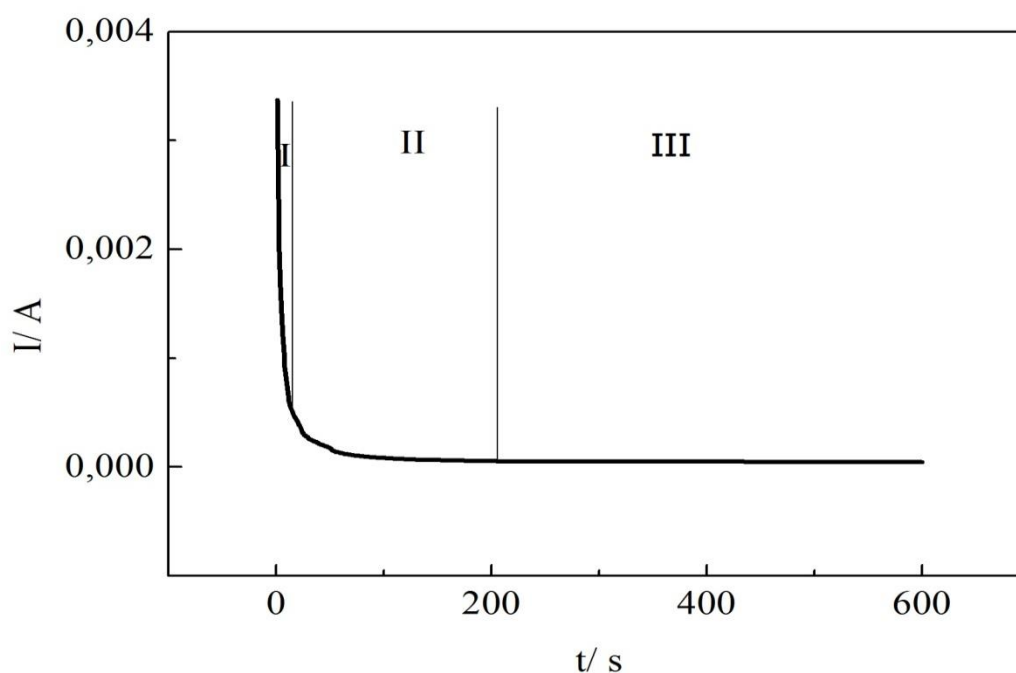
**Figure III.3 :** (a) Voltampérométrie de Pt +  $H_2SO_4$  0.5M ; Voltampérométrie de Pb +  $H_2SO_4$  0.5M (courbe noire) + Pt+  $H_2SO_4$  0.5M (courbe rouge) ; 5 mV/s, 25°C.

Le voltammogramme cyclique montre un courant positif qui apparaît à partir d'un potentiel 1.52V/ECS qui correspond à l'oxydation de l'eau. Ce qui nous permet de confirmer notre hypothèse. Un courant cathodique important qui apparaît à partir d'un potentiel de -0.5V/ECS est attribué à la réduction des protons  $H^+$ .

### III.A.3. Elaboration du film de dioxyde de plomb sur l'électrode de plomb selon le mode potentiostatique

En exploitant les résultats du voltammogramme de la figure III.2, nous avons pu choisir le potentiel à appliquer pour former un film de dioxyde de plomb. Comme indiqué sur le voltammogramme de la (figure III.2), le pic caractéristique de l'oxydation de  $Pb^{2+}$  en  $Pb^{4+}$  apparaît à un potentiel de 1.36 V. En nous basant sur ces résultats nous avons pu former un film mince de dioxyde de plomb sur l'électrode de plomb sous

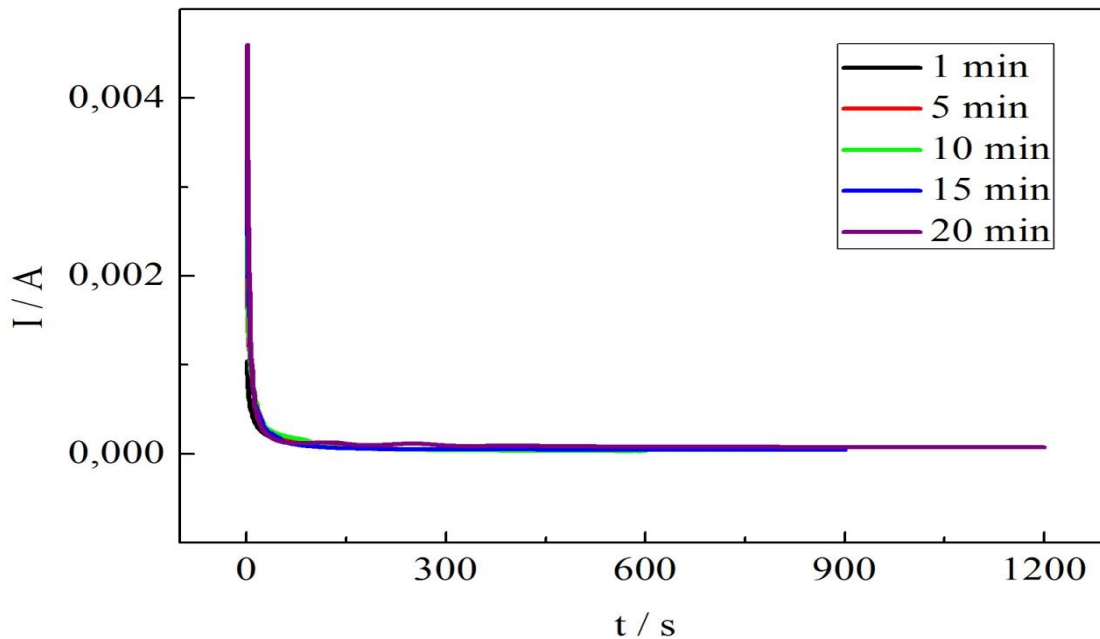
contrôle potentiostatique et ceci en soumettant l'électrode de travail à un potentiel de 1.36 V pendant 10 minutes.



**Figure III.4 :** Chronoampérogramme à potentiel de pic  $E=1.36$  V pendant 10 min, dans  $H_2SO_4$  0.5M,  $T : 25^\circ C$

Cette figure montre que lorsqu'un potentiel est appliqué à l'électrode 1,36V/ECS, l'intensité du courant enregistrée atteint presque instantanément une valeur maximale ( $I_0 = 3.37$  mA), ensuite le courant anodique décroît rapidement dans la première seconde (la zone I) et continue à décroître lentement jusqu'à  $t=200$ s (la zone II), au-delà, l'intensité du courant se stabilise à une valeur stationnaire non nul de  $43.50 \mu A$  (zone III). Cette observation peut être interprétée comme suit : La décroissance rapide de l'intensité du courant dans la première seconde est due à la formation des premiers germes [4]. La décroissance lente du courant est due au recouvrement progressif de la surface du plomb par le dioxyde de plomb, tandis que la stabilisation du courant indique que le système atteint son état stationnaire [5]. On peut conclure qu'au fur et à mesure que le temps passe, l'électrode de plomb se recouvre entièrement avec le dioxyde de plomb  $PbO_2$ , et c'est alors ce dernier qui rentre au contact avec l'électrolyte.

Dans le but de déterminer la quantité d'électricité consommée, la quantité de dioxyde de plomb déposé sur l'électrode de plomb et son épaisseur pendant la réaction interfaciale, on a effectué des films de dioxyde pendant 1, 5, 10, 15 et 20 min dans la même solution, et avec le même potentiel, après chaque expérience, cette électrode est retirée polie et rincée par l'eau distillée, les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.5.



**Figure III.5 :** Chronoampérogrammes à potentiel de pic  $E=1.36\text{ V}$ , dans  $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0.5\text{M}$ ,  $T : 25^\circ\text{C}$ .

L'intégration des chronoampérogrammes obtenus lors de l'oxydation de plomb en dioxyde de plomb à l'aide du logiciel VersaStudio permet de calculer la quantité d'électricité consommée pendant la formation du film dioxyde de plomb.

Pour une durée  $t$  donnée, la masse de dioxyde de plomb déposé est calculée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{Q}{nF} M \quad (13)$$

où  $Q$  est la quantité d'électricité mise en jeu ;  $n$ , le nombre d'électrons ( $n=4$ ) pour l'oxydation de  $\text{Pb}$  en  $\text{Pb}^{4+}$  et  $M$ , la masse molaire de  $\text{PbO}_2$ .

A partir de la masse de dioxyde de plomb déposée on peut calculer l'épaisseur du film dioxyde de plomb formé à chaque instant. L'équation utilisée pour le calcul de l'épaisseur est la suivante :

$$e = \frac{m}{\rho S} \quad (11)$$

où  $m$  est la masse dioxyde de plomb déposée,  $\rho$ , la masse volumique de dioxyde de plomb ( $9,38 \text{ g.cm}^{-3}$ ),  $S$ , la superficie de l'électrode de plomb ( $0.25 \text{ cm}^2$ ).

Les valeurs de la quantité de charge, de la masse de dioxyde déposée et celles de l'épaisseur du film dioxyde de plomb sont représentées dans le tableau (1).

**Tableau III.1** : Paramètres extraits des chronoampérogrammes.

Temps t (s)	La quantité d'électricité consommée Q (mC)	La masse déposée m (mg)	L'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )
60	15.019	0.0093	<b>0.0396</b>
300	278.532	0.1726	<b>0.7360</b>
600	828.02	0.5131	<b>2.1880</b>
900	1447.361	0.8969	<b>3.8247</b>
1200	2635.487	1.6331	<b>6.9642</b>

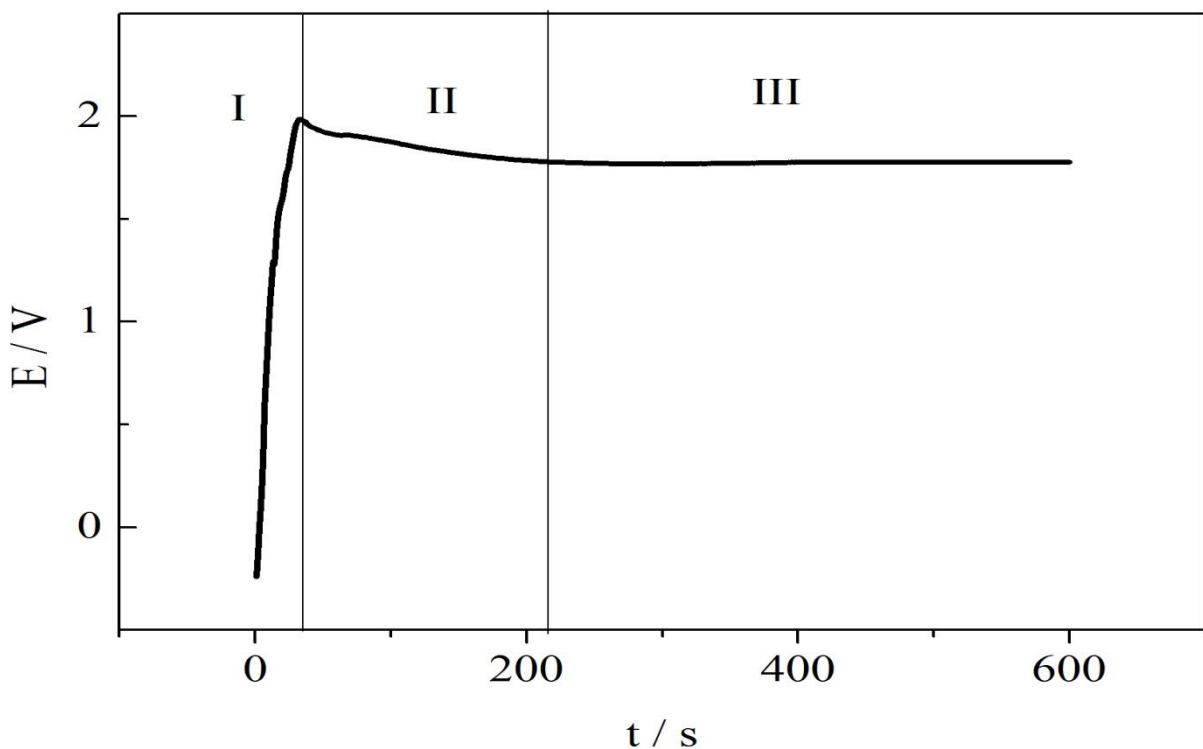
Les résultats obtenus dans le tableau III.1 montrent que l'épaisseur du film dioxyde de plomb formé sur le plomb est proportionnelle à la durée du traitement [6, 7]. Comme nous avons remarqué que le film de dioxyde de plomb obtenu à partir d'un temps d'anodisation de 10 min est uniforme et homogène recouvrait la totalité de la surface du substrat.



### III.A.4. Elaboration du film de dioxyde de plomb sur l'électrode de plomb selon le mode intentiostatique

Cette technique est aussi connue sous le nom de chronopotentiométrie. Le passage d'un courant anodique positif et constant entraîne l'oxydation à vitesse constante le plomb en dioxyde de plomb.

En exploitant les résultats du voltammogramme de la figure III.2, nous avons pu choisir le courant à appliquer pour former un film de dioxyde de plomb.



**Figure III.6 :** Chronopotentiogramme à courant de pic  $I=0,8721$  mA pendant 10 min, dans  $H_2SO_4$  0.5M,  $T : 25^\circ C$ .

La figure III.6 peut être décomposée en trois zones bien distinctes, chacune caractéristique d'une étape de la formation du film.

Zone I: Variation rapide du potentiel (E) interfaciale de presque 1400 mV. En effet, ce dernier passe de -0,525 V (qui correspond au potentiel libre de plomb) jusqu'à une valeur de potentiel proche de + 1,97V/SRE. Ce régime dure 29 secondes. Il peut être associé à la phase de déclenchement de la réaction anodique Pb en  $Pb^{2+}$ .

Zone II : Compris entre 30 secondes et 200 secondes, le potentiel est quasi stationnaire dans ce domaine, il est situé entre 1.97 et 1.79V/ECS. On observe dans cette zone, une variation de près de 1300mV par rapport au potentiel de repos sur une durée de 169 secondes. Durant ce régime (potentiel quasi-constant), l'électrode se trouve alors portée à un potentiel dont la valeur est caractéristique d'un deuxième transfert de charge ( $Pb^{2+}$  en  $Pb^{4+}$ ). Le potentiel 1,3V/ECS est très proche du potentiel de pic de la vague anodique (Figure III.2).

Zone III : Le potentiel interfacial reste constant dans toute cette zone ( $> 200$ secondes), nous sommes donc en présence d'un régime stationnaire où le potentiel se stabilise à + 1,79V/ECS. Il s'agit donc probablement au phénomène transfert de charge observé dans la zone II.

**Tableau III.2** : Paramètres extraits des chronopotentiogrammes.

Temps t (s)	La quantité d'électricité consommée Q (mC)	La masse déposée m (mg)	L'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )
60	52.33	0,0648	<b>0,276</b>
300	261.64	0,3242	<b>1.382</b>
600	523.29	0,6485	<b>2.765</b>
900	784.93	0,9728	<b>4.148</b>
1200	1046.58	1.2971	<b>5.531</b>

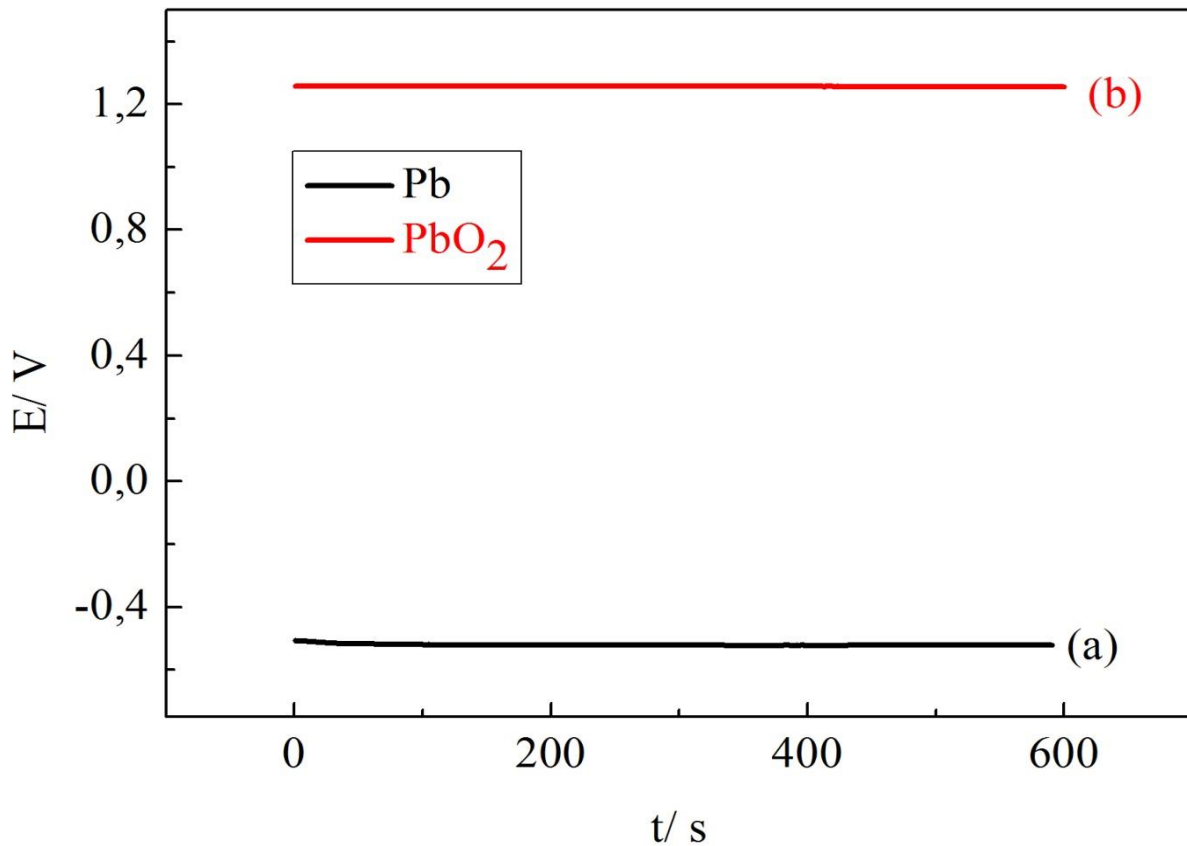
Les résultats obtenus dans le tableau III.2 montrent également que l'épaisseur du film dioxyde de plomb formé sur le plomb est proportionnelle à la durée du traitement.

### III.A.5. Analyse électrochimique de l'état de surface du plomb avant et après modification

L'état de surface de l'électrode de plomb a été analysé par des techniques électrochimiques avant et après sa modification par suivi chronoampérométrie à 1.36V pendant 20 minute ; cette analyse est basée sur la comparaison :

- Des potentiels libres,
- Des polarisations potentiodynamiques

### III.A.5.a. Mesure du potentiel libre

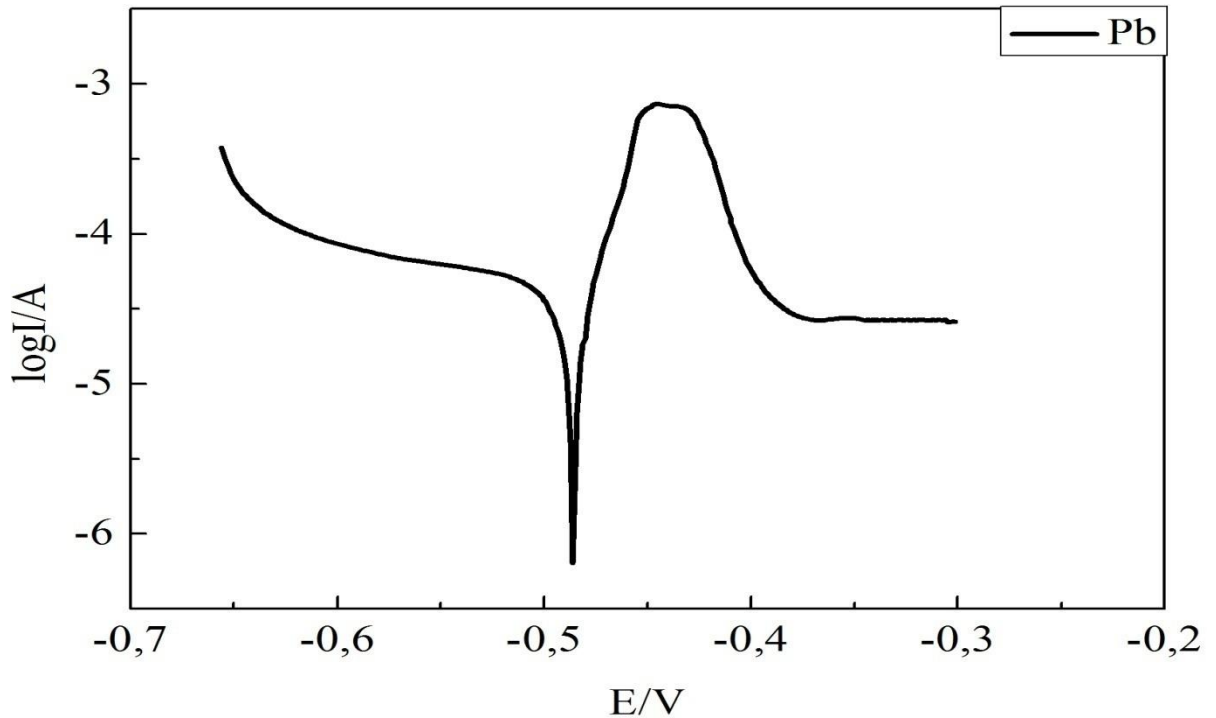


**Figure III.7:** Potentiel libre dans  $H_2SO_4$  0.5 mol  $L^{-1}$ : (a) : Pb ; (b) : PbO<sub>2</sub>

La variation du potentiel libre en fonction du temps, avant et après anodisation dans  $H_2SO_4$  0.5 mol  $L^{-1}$  est représentée sur la figure III.7. Le potentiel libre reste globalement constant au cours du temps, toutefois, nous avons pu constater une augmentation de potentiel libre après le traitement anodique dans l'acide sulfurique. En effet les potentiels libres du dioxyde du plomb et plomb mesurés dans  $H_2SO_4$  0.5M sont respectivement de 1.255 et -0.515V/ECS. Cette observation peut être interprétée par le fait que, l'électrode de plomb a été recouverte d'un film de dioxyde de plomb qui a anobli l'électrode.

## III.A.5.b. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation  $E = f(\log i)$ , consistent à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie de  $\pm 200$  mV par rapport au potentiel libre avec une vitesse de balayage du potentiel de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

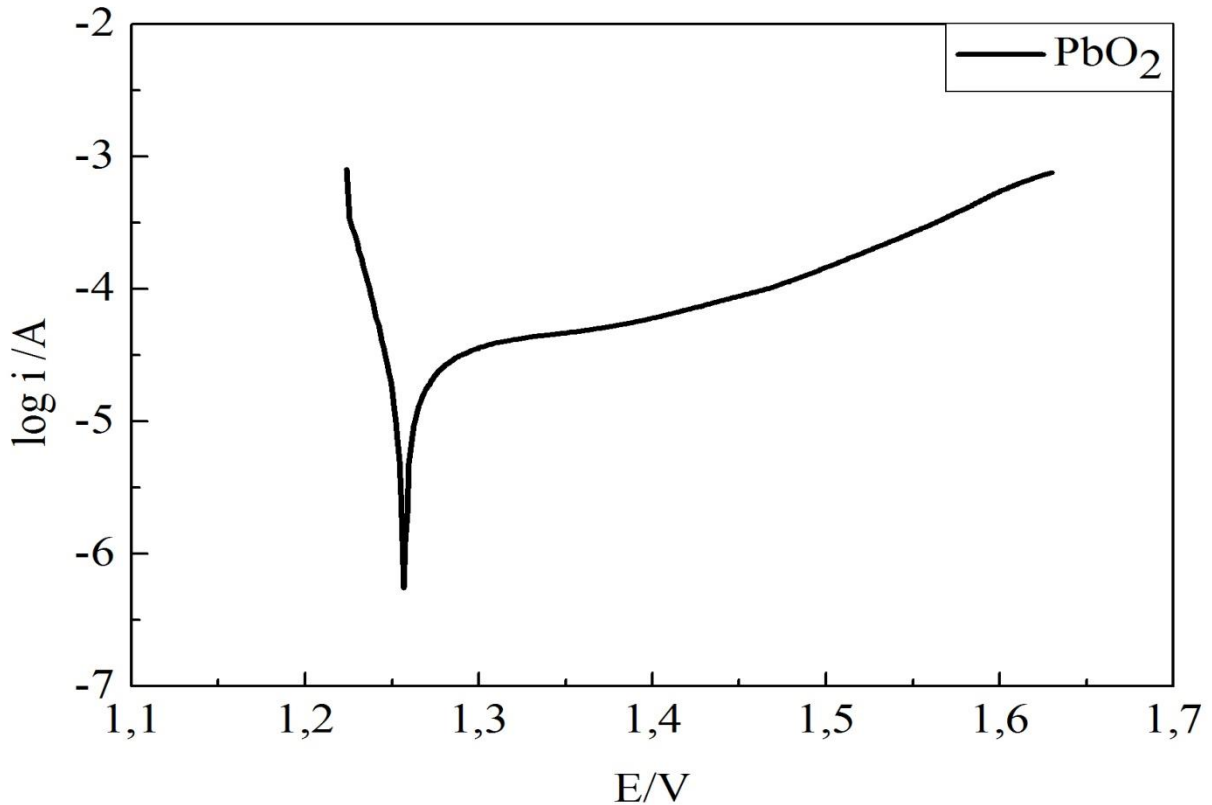


**Figure III.8 :** Courbe de polarisation potentiodynamique du plomb, dans  $H_2SO_4$  0.5M domaine de balayage de -0.7 à -0.3V/ECS,  $V=1mV/s$

La figure III.8 est constituée de deux branches : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de plomb, et la deuxième cathodique qui correspond à la réduction du cation hydrogène. On remarque un pic actif –passif pour un potentiel d'électrode supérieur au potentiel libre. Les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sont rassemblés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3** : Paramètres électrochimiques du Pb dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, à 25°C

Vitesse de balayage / mV/s	E <sub>corr</sub> / V / ECS)	i <sub>corr</sub> / (μA)
1	-0.48	75.351

**Figure III.9** : Courbe de polarisation potentiodynamique du PbO<sub>2</sub>, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M  
domaine de balayage de 1.18 à 1.58V/ECS,  $v=1\text{mV/s}$ 

La figure III.9 montre l'absence du pic actif –passif dans la branche anodique.

**Tableau III.4** : Paramètres électrochimiques du PbO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, à 25°C.

Vitesse de balayage / mV/s	E <sub>corr</sub> / V / ECS)	i <sub>corr</sub> / (μA)
1	1.256	18.36

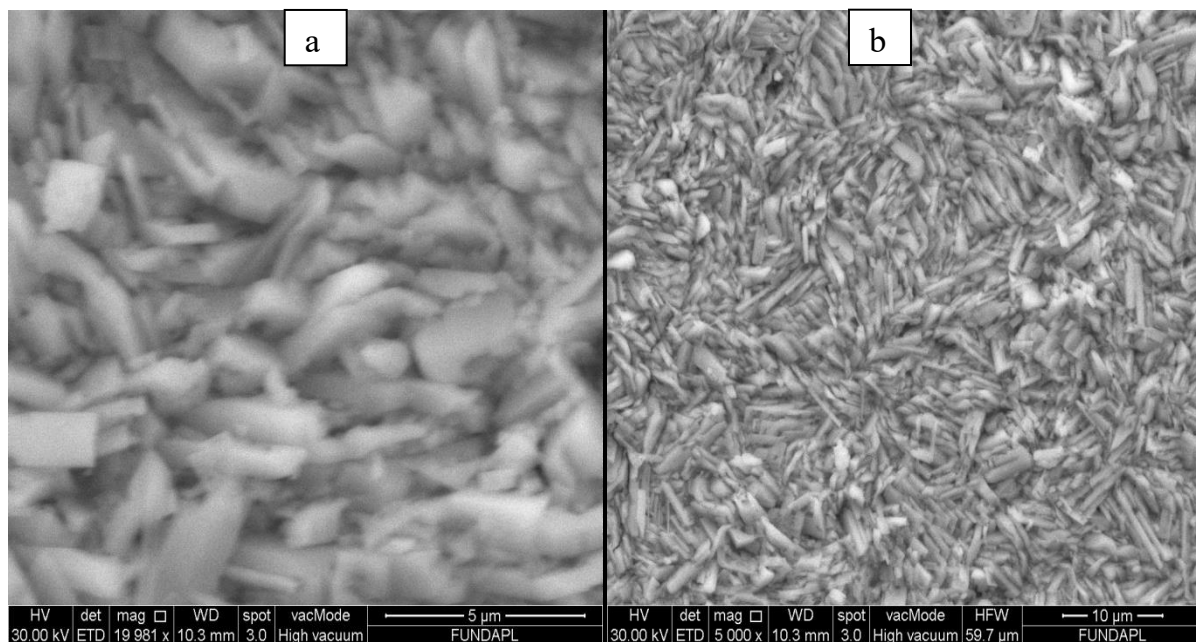
En comparant les paramètres électrochimiques obtenus à partir des deux tableaux (Tableau III.3 et Tableau III.4), on remarque que le courant de corrosion a diminué, il est passé de 75,35 à 18,36 μA, due à la formation d'un film de dioxyde de plomb protecteur. Le potentiel de corrosion s'est anobli, il est passé de -0,48 à 1.25V. Ce résultat montre clairement que la surface étudiée a été effectivement modifiée.

### III.A.6. Caractérisations physiques

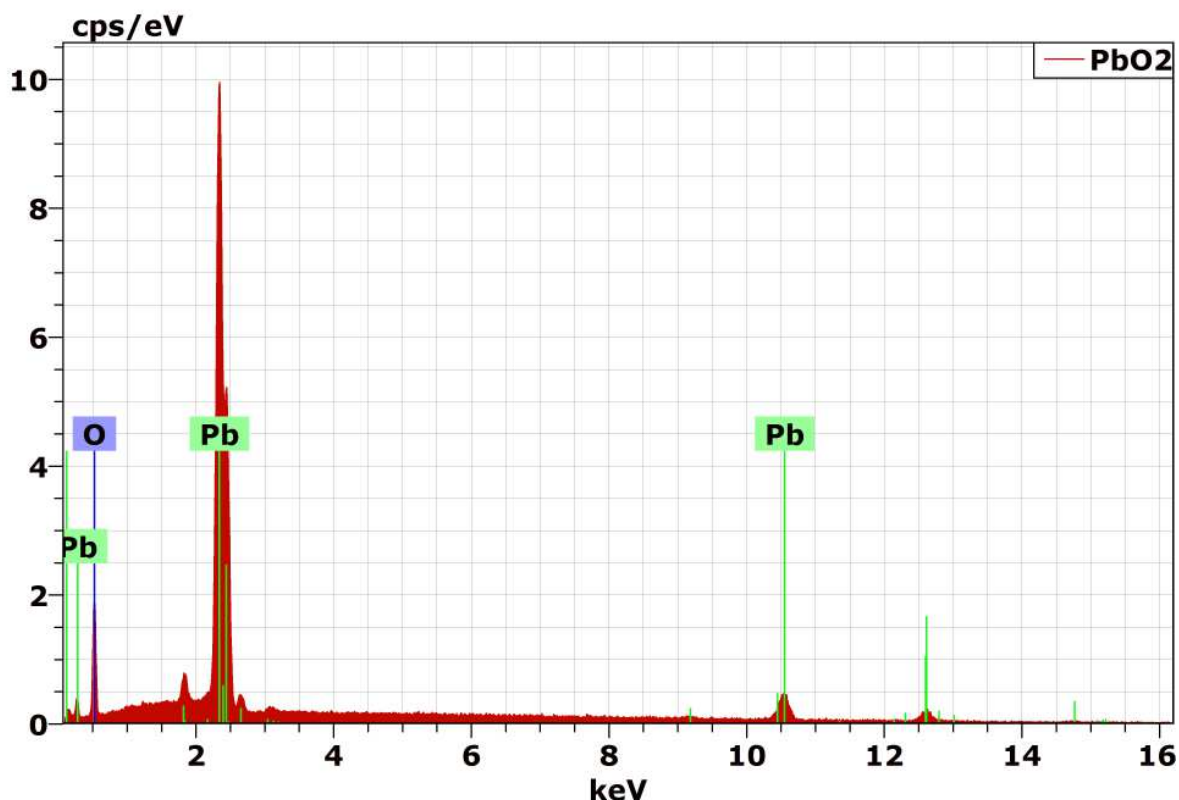
#### III.A.6.a Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) de plomb modifié par un film d'oxyde de plomb

L'analyse de l'échantillon par microscope électronique à balayage MEB a été réalisée en utilisant un appareil de type FEI QUANTA 650 couplé à une sonde d'analyse (BRUKER) de Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS) qui permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans la zone analysée.

La figure III.10 présente des images MEB de la déposition de l'oxyde de plomb  $PbO_2$  sur le support Pb obtenu par chronoampérométrie à 1.36V pendant 20min dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M à différents grossissements.



**Figure III.10.** (a, b) images de MEB d'un film de  $PbO_2$  obtenu à 1.36V durant 20 min.



*Figure III. 11 : Spectre EDS de la surface d'électrode.*

On observe un taux de recouvrement total de la surface, le dépôt est sous forme d'un ensemble d'agrégat de taille variable. L'analyse EDS (Figures III.11), montre deux pics relatifs au plomb et oxygène, signe que le dépôt obtenu est composé uniquement de plomb et de l'oxygène.

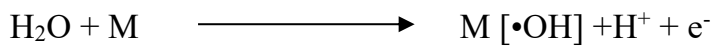
**Tableau III.A.5 :** Quantification par l'EDS de plomb modifié par le dioxyde de plomb

Elément	séries	C norm. [masse %]	C Atom. [masse %]	C erreur (3 Sigma) [masse %]
Plomb	L	78.96	22.46	6.59
Oxygène	K	21.04	77.54	8.14

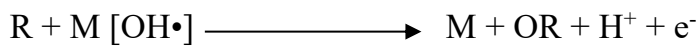
### Partie B: Application de $\text{PbO}_2$ pour la dégradation électrochimique d'un colorant de safranine

L'oxydation anodique directe des composés organiques polluants est réalisée par oxydation anodique de l'eau, pour la production des radicaux  $\bullet\text{OH}$  sur la surface d'électrode. La dégradation se fait par un mécanisme radicalaire en deux étapes comme le montrent les réactions suivantes [8].

L'étape 1 : Oxydation anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M



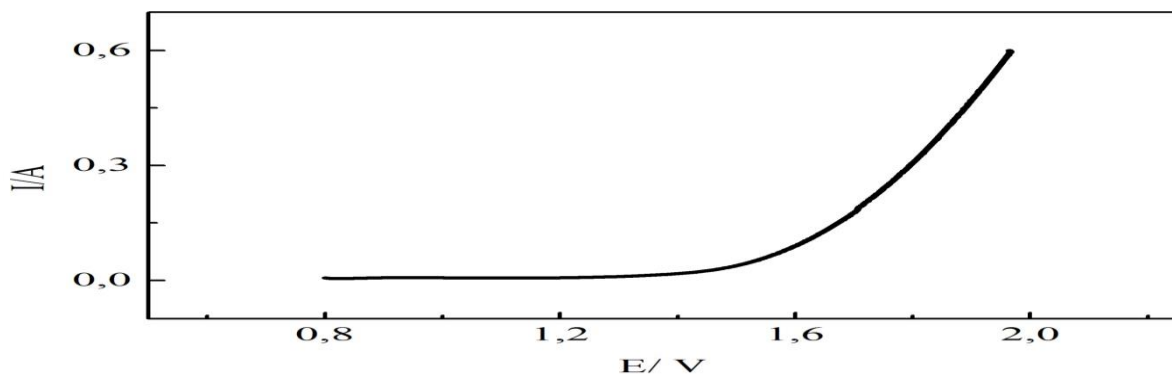
L'étape 2 : Oxydation de produits organiques R par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  :



Pour étudier la réactivité du bioxyde de plomb préparé par voie électrochimique vis-à-vis de la réaction de dégradation du safranine en milieu aqueux, nous avons utilisé l'électrolyse à potentiel constant. La dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement.

#### III.B.1. Etude par voltammétrie linéaire

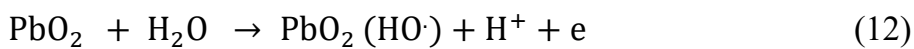
Dans le but de déterminer la surtension de dégagement d'oxygène sur  $\text{PbO}_2$ , nous avons fait une étude par voltammétrie linéaire dans une solution aqueuse de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  avec une vitesse de 50 mV/s.



**Figure III.12 :** Voltammogramme linéaire de  $\text{PbO}_2$  dans  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . La vitesse de balayage =  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$



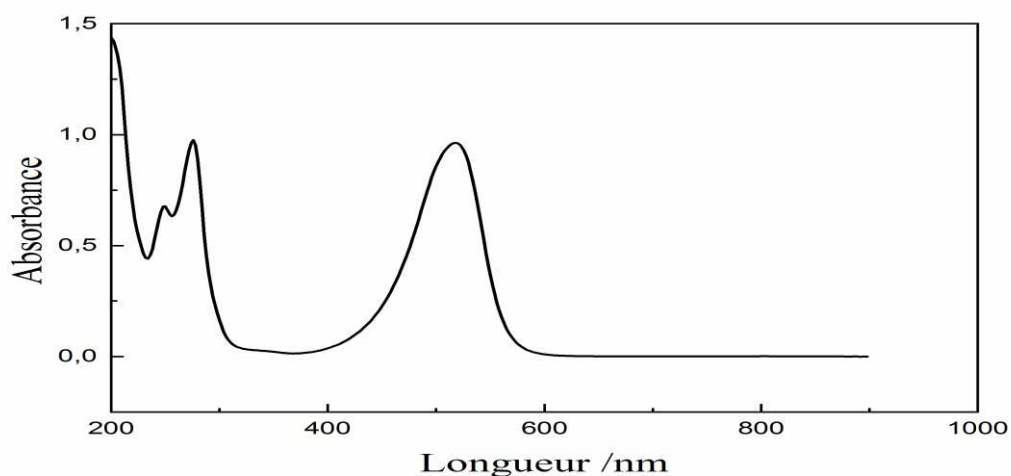
La figure III.12 montre que le potentiel de dégagement d'oxygène commence à 1,6V / ECS (la surtension de dégagement d'oxygène sur  $\text{PbO}_2$  est de  $\eta = E_{\text{exp}} - E_{\text{theo}} = 0,61\text{V} / \text{ENH}$ ). Donc à cause de sa surtension élevée de dégagement d'oxygène, Il est considéré parmi les anodes les plus couramment utilisées pour la dégradation des matières organiques. Ce comportement indique que la possibilité de production des radicaux hydroxyles adsorbés à l'anode  $\text{PbO}_2$  dans la région de l'oxydation de l'eau (voir l'équation (12)). Ces radicaux hydroxyles adsorbés ( $\bullet\text{OH}$ ) sont capables de dégrader presque tous les polluants organiques en raison de leur pouvoir oxydant très élevé (2,81 V / NHE) et de leur non-sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques [9].



Dans ce contexte ; l'oxydation anodique du colorant safranine sur un dioxyde de plomb a été étudiée.

### III.B.2. Spectrophotométrie UV- Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse utilisée pour le suivi de la décoloration de la solution aqueuse de la safranine et la dégradation de cette substance en effectuant une électrolyse à courant constant (chronopotentiométrie) et à température ambiante. Différents échantillons ont été prélevés au cours de l'électrolyse puis analysés par spectroscopie UV-Visible.



*Figure III.13 : Spectre d'absorption du colorant Safranine*

Le spectre d'absorption du Safranine ( $C=10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) à pH neutre (6.0) montre que la safranine absorbe de 200 nm jusqu'à 600 nm. Cette molécule absorbe donc dans l'UV et dans le visible, avec deux maxima à 276 nm et 518 nm.

### III.B.2.a. Influence du temps sur la dégradation du Safranine

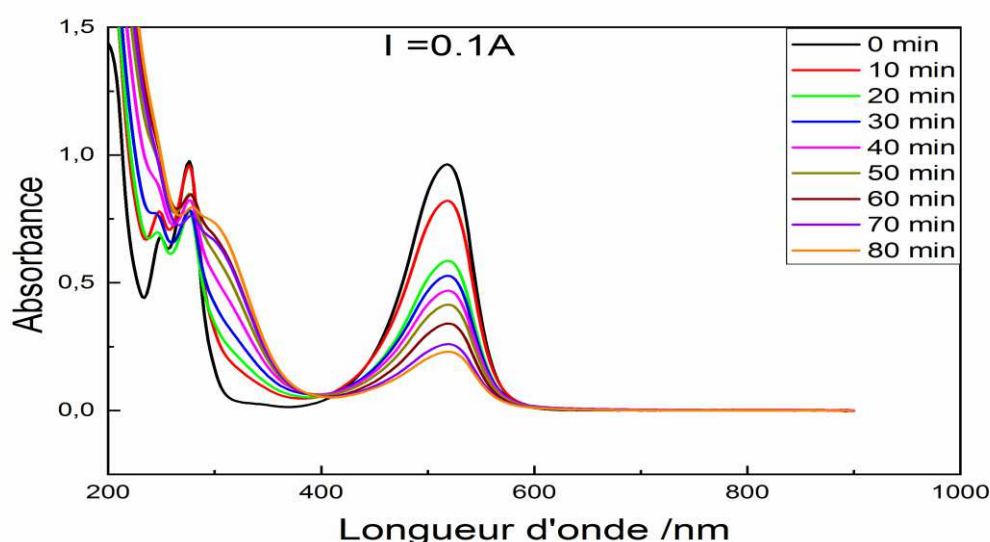
**Conditions opératoires :** Nous avons utilisé l'électrode en dioxyde de plomb de surface 18 cm<sup>2</sup>.

- Safranine,  $C=10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>
- Le pH de la solution est de 6
- $T=25^{\circ}\text{C}$
- Le courant 0.1A

Le résultat obtenu est indiqué dans le tableau III.6 et est représentée sur la figure ci-dessous (Figure III.14).

**Tableau III.6 :** Evolution de la concentration du safranine en fonction du temps pour  $I=0.1\text{A}$

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
A	0.9630	0.8211	0.6764	0.5272	0.4689	0.4142	0.3401	0.2599	0.2302
A/A <sub>0</sub>	1	0.8526	0.7024	0.5475	0.4869	0.4301	0.3532	0.2699	0.2390
C/C <sub>0</sub>	1	0.8526	0.7024	0.5475	0.4869	0.4301	0.3532	0.2699	0.2390



**Figure III.14:** Spectre d'absorption UV-Vis de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> Safranine dans  $0,1\text{molL}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différents temps d'électrolyse (0 à 80 min) à  $I= 0.1\text{A}$

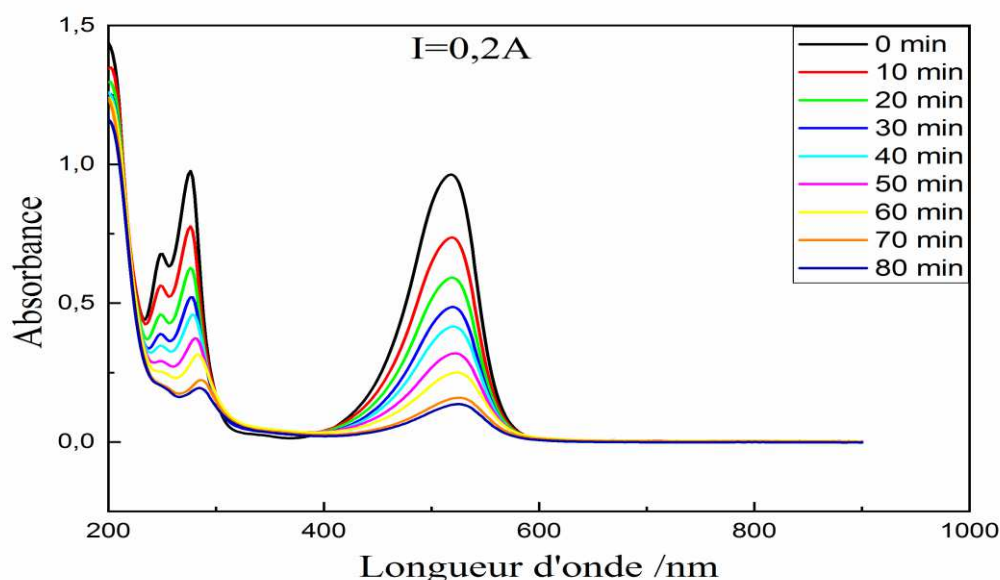
La figure III.14 montre la variation du spectre d'absorption du spectre UV – Vis de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de safranine au cours de sa dégradation avec le temps d'électrolyse à 0.1 A. On remarque l'absorbance maximale du safranine à 580 nm diminué avec l'augmentation du temps d'électrolyse, ce qui a permis de conclure que la dégradation électrochimique du safranine augmente avec l'augmentation du temps d'électrolyse de 0 à 80 minutes.

### III.B.3.b Influence du courant sur la dégradation du Safranine

Pour étudier l'influence du courant, des spectres d'absorption UV-Vis ont été réalisés selon les mêmes conditions opératoires que précédemment, sauf que les courants ont été modifiés. Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux III.7 et III.8 et sont représentées sur la figure III.21.

**Tableau III.7 :** Evolution de la concentration du Safranine en fonction du temps pour  $i=0.2A$

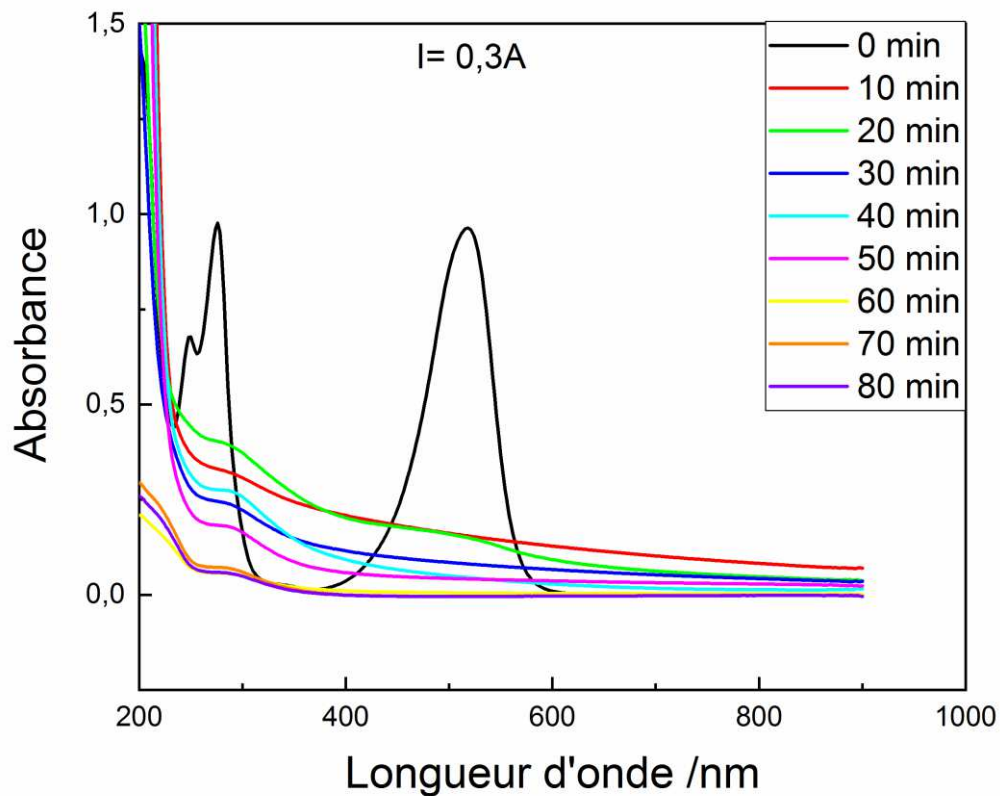
t (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
A	0.9630	0.7362	0.5916	0.4855	0.4148	0.3172	0.2468	0.1553	0.1332
A/A <sub>0</sub>	1	0.7645	0.6143	0.5042	0.4307	0.3294	0.2563	0.1613	0.1383
C/C <sub>0</sub>	1	0.7645	0.6143	0.5042	0.4307	0.3294	0.2563	0.1613	0.1383



**Figure III.15:** Spectre d'absorption UV-Vis de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> Safranine dans  $0,1\text{molL}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différents temps d'électrolyse (0 à 80 min) à 0.2A

**Tableau III.8 :** Evolution de la concentration du Safranine en fonction du temps pour  $i=0.3A$

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
A	0.9630	0.1549	0.1501	0.0812	0.0454	0.0418	0.0047	0.0046	0.0041
A/A <sub>0</sub>	1	0.1609	0.1559	0.0844	0.0472	0.0432	0.0049	0.0048	0.0042
C/C <sub>0</sub>	1	0.1609	0.1559	0.0844	0.0472	0.0432	0.0049	0.0048	0.0042



**Figure III.16 :** Spectre d'absorption UV-Vis de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  Safranine dans  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différents temps d'électrolyse (0 à 80 min) à  $0.3A$

D'après la loi de Beer-Lambert:

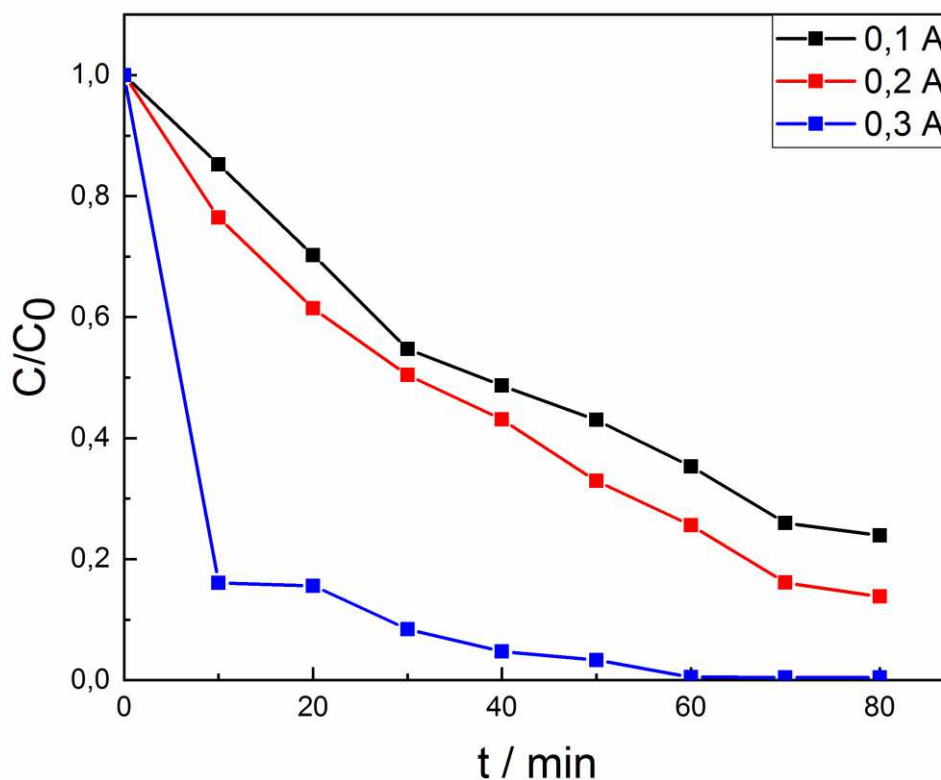
$$A_{t=0} = \epsilon \times l \times C_0 \quad (1)$$

$$A_{t} = \epsilon \times l \times C \quad (2)$$

En faisant le rapport (2)/(1) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0$$

On trace  $C/C_0 = f(t)$  pour les trois courants 0.1, 0.2 et 0.3A (voir la figure III.17).



**Figure III.17.** Effet du courant sur l'oxydation électrochimique de safranine  $10^{-4} M$  dans  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La figure III.17 montre l'évolution cinétique du processus de décoloration du colorant, pour différents courants (0.1, 0.2 et 0.3 A) en fonction du temps. La performance de la dégradation de la safranine a été évaluée à différents courants de la région de l'oxydation d'eau allant de 0,1 à 0.3A (Figure III.17). La vitesse de la réaction de dégradation augmentait avec l'augmentation du courant. Cela peut être dû à l'augmentation de la quantité des radicaux hydroxyles produite avec l'augmentation du courant.

Le taux de dégradation a été calculé par la relation suivante :  $\frac{(C_0-C)}{C_0} \times 100$  .

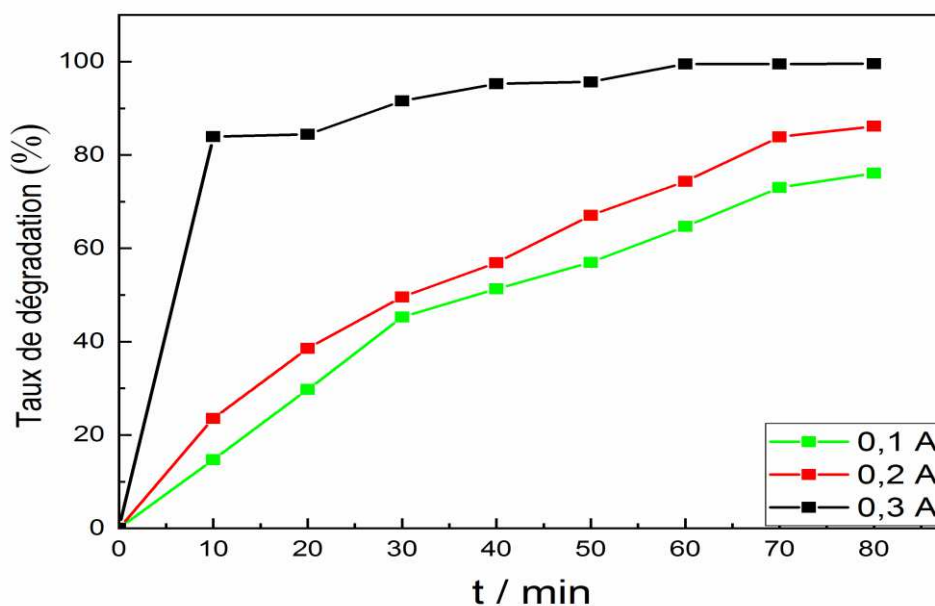
Où  $C_0$  et  $C$  sont la concentration du safranine initialement et au temps  $t$  en (mol/l) respectivement.

On calcule le taux dégradation pour les trois valeurs de courants. Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus.

**Tableau III.9 : Le taux de dégradation en fonction du temps**

Temps d'électrolyse	Taux de dégradation à 0.1A	Taux de dégradation à 0.2A	Taux de dégradation à 0.3A
0	0	0	0
10	14.73	23.55	83.91
20	29.76	38.57	84.41
30	45.25	49.58	91.57
40	51.31	56.92	95.28
50	56.98	67.06	95.66
60	64.68	74.37	99.51
70	73.01	83.87	99.52
80	76.09	86.17	99.57

On trace le temps de dégradation en fonction du temps (voir la figure III.18).



**Figure III.18 :** Effet de l'intensité du courant sur le pourcentage d'élimination pour  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de safranine à  $25^{\circ}\text{C}$

L'intensité du courant joue un rôle important dans la réaction électrochimique de la dégradation des polluants. L'effet de l'intensité du courant sur le taux d'élimination de safranine a été montré dans la Fig III.18. Le taux d'élimination de Safranine a augmenté avec l'augmentation de l'intensité du courant appliquée. Après une électrolyse à courant constant de 80 minutes, les taux d'élimination du Safranine ont atteint 76,09 %, 86,17 % et 99,57 % à des intensités du courant de 0.1, 0.2 et 0.3 A, respectivement.

**Références bibliographiques**

- [1] S. Brinid, M. Metikog-Hukovid, R. Babid ; Journal of Power Sources 55 (1995) 19-24.
- [2] D. Pavlov, M. Bojinov, T.Laitinen, et al ; Electrochimica 36 (1991)2087-2092.
- [3] Detchko Pavlov, Chapter 2 – Fundamentals of Lead–Acid Batteries (Second Edition), A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product, (2017) 33–129.
- [4] Shen-Jiang Xia, Wei-Fang Zhou, Journal of Electroanalytical Chemistry 379 (1994) 361-364.
- [5] J. Wei, N. Nagarajan, I. Zhitomirsky, Journal of Materials Processing Technology 186 (2007) 356–36
- [6] N. Nagarajan, H. Humadi, I. Zhitomirsky, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3039–3045.
- [7] E. Michaelis, D. Wohrle, J. Rathousky, M. Wark, *Thin Solid Films* 497 (2006) 163 – 169. [
- [8] Elsa Weiss, thèse doctorat, L’université Paul Sabatier (2006).
- [9] Chianca de Mouraa, D., Antonio Quiroz, M., Ribeiro da Silvaa,D., Salazarc,R. Martínez-Huitlea,C.A, Environ. Nanotechnol.Monit.Manage, 5 (2016) 13-20.



## Conclusion Générale

---

L'objectif principal de ce mémoire de Master est de former un dioxyde de plomb à la surface du plomb dans un milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M et tester son activité électrocatalytique vis-à-vis de la dégradation du safranine.

Le plomb métallique a été converti avec succès en dioxyde de plomb par anodisation en milieu acide sulfurique, par chronoampérométrie, et par chronopotentiométrie.

Le film dioxyde de plomb obtenu a été analysé électrochimiquement par la mesure du potentiel libre, par la méthode de Tafel

Les résultats obtenus ont montré que :

- Les potentiels libres du dioxyde de plomb et du plomb avant sa conversion, mesurés dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, sont respectivement de +1.255V et -0.515V/ECS. L'anoblissement du potentiel après conversion anodique est une preuve que l'électrode de plomb a été effectivement recouverte par un film d'oxyde de plomb.
- Le courant de corrosion diminue après conversion anodique, il passe de  $75,35\mu\text{A cm}^{-2}$  à  $18,36\mu\text{A cm}^{-2}$  ; cette diminution de plus de quatre fois du courant de corrosion est une autre preuve de la formation d'un film d'oxyde de plomb adhérent et protecteur.
- La forte surtension de dégagement d'oxygène sur  $\text{PbO}_2$  (0,61 V / ENH) nous a conduit à tester l'efficacité électrocatalytique de ce dernier sur la dégradation électrochimique du safranine. Des tests d'électrolyse à courant constant ont indiqué que l'oxydation de safranine est possible au contact de  $\text{PbO}_2$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  à pH neutre. La dégradation électrochimique de safranine augmente avec la durée d'électrolyse. Pour une durée de 60 min à courant 0,3A, le pic d'absorption UV-Visible de safranine disparaît totalement, ce qui conduit à conclure que la dégradation du safranine est presque complète, dans les conditions de l'expérience (99.51 %).
- La performance de la dégradation du safranine a été évaluée à différents courants de l'intervalle d'oxydation de l'eau allant de 0,1 à 0,3A. La vitesse de la réaction

## Conclusion Générale

---

de dégradation augmente avec l'augmentation du courant appliqué. Une clarification possible est que le plus grand nombre de radicaux hydroxyles ont été produits avec l'augmentation du courant.