

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

**UNIVERSITÉ DE BLIDA 01**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**Spécialité : Génie Chimique**

Intitulé du mémoire

## **Etude de l'efficacité des électro-catalyseurs synthétisés dans l'électro-oxydation du glycérol**

**Présenté par :**

CHAOUATI faicel

MAHMOUDI salama chams eddine

TERKI oussama

**Encadré par :**

Dr.HAMITOCHE Houria

**Co-promotrice :**

BENAISSA Asma

Année universitaire 2023/2024

# Remerciements

Nous remercions d'abord le Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour nous avoir permis d'effectuer ce mémoire, de nous avoir achevé ce travail, aidé dans tous nos actes.

Nous tenons à remercier sincèrement nos chers parents, à qui nous sommes très reconnaissants pour leurs sacrifices éternels et qui ont tout fait en leur pouvoir pour la réussite de nos études.

Nous tenons à exprimer nos profonds remerciements et notre gratitude à notre promotrice **Mme H. HAMITOUCHE** et à **Mme A. BENAÏSSA** en tant que co-promotrice, pour leur soutien, leur patience et leurs précieux conseils.

Nous tenons à remercier tous les professeurs, enseignants et travailleurs du département de génie des procédés de l'Université Saad Dahleb, Blida.

Nous adressons nos remerciements aux membres du jury qui ont aimablement examiné et jugé cette œuvre.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce projet de fin d'études

## Résumé

La glycérine représente le principal sous-produit de la production de biodiesel. En raison des grands développements observés par l'industrie des biocarburants, en particulier du biodiesel, au cours des dernières décennies, la quantité de glycérine a considérablement augmenté et a entraîné une diminution de sa valeur sur le marché mondial. produit excédentaire en le transformant en produits à valeur ajoutée C'est le seul moyen d'augmenter sa valeur.

L'objectif de ce travail est d'explorer de nouveaux électrocatalyseurs pour la réaction d'électro-oxydation du glycérol. Pour ce faire, deux électrodes ont été développées à partir de pâte de carbone modifiée avec de la dolomite, l'une dopée au  $Ni^{2+}$  et l'autre au  $Cu^{2+}$ . Les propriétés électrocatalytiques de ces électrodes ont été analysées par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie. Ces catalyseurs ont également été étudiés par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

### Mot clés:

« Glycérol, Electro-oxydation, Electrode, Voltammétrie cyclique, Chronoamérométrie »

## Abstract

Glycerin represents the main by-product of biodiesel production. Due to the great developments witnessed by the biofuel industry, especially biodiesel, over the past decades, the amount of glycerin has increased significantly and led to a decrease in its value in the global market. surplus product by transforming it into value added products This is the only way to increase its value.

The aim of this work is to search for new electro-catalysts for the electro-oxidation reaction of glycerol. For this, two electrodes were developed from carbon paste modified with dolomite, one with  $Ni^{2+}$  and the other with  $Cu^{2+}$ . have been developed and the electro-catalytic properties of such electrodes have been examined by cyclic voltammetry and chronoamperometry. These catalysts were examined by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

### Key words:

« Glycerol, Electro-oxidation, Electrode, Cyclic voltammetry, Chronoamperometry »

## ملخص

يمثل الجلسرين المنتج الثانوي الرئيسي لإنتاج وقود الديزل الحيوي، ونتيجة التطورات الكبيرة التي شهدتها صناعة الوقود الحيوي و خاصة وقود الديزل الحيوي خلال العقود الماضية تزايدت كمية الجلسرين بشكل كبير وتسببت في انخفاض قيمته في السوق العالمي , إن تتمين هذا المنتج الفائض بتحويله إلى منتجات ذات قيمة مضافة هو السبيل الوحيد الى رفع قيمته.

الهدف من هذا العمل هو البحث عن محفزات كهربائية جديدة لتفاعل الأكسدة الكهربائية للجليسيرول , و لهذا الغرض تم تطوير قطبين كهربائيين من عجية الكربون المعدلة بالدولوميت أحدهما بال  $Ni^{2+}$  والأخر بال  $Cu^{2+}$ . كما تم فحص الخصائص التحفيزية الكهربائية لهذه الأقطاب بواسطة تقنية الفولطميترية و الكرونواميبيروميترية . وتم فحص هذه المحفزات عن طريق تقنية الإشعاع بالأشعة السينية (DRX) وتحويل فوربيه إلى تحليل طيفي للأشعة تحت حمراء (FTIR) .

### الكلمات المفتاحية :

« الجليسيرول , الاكسدة الكهربائية , قطب , الفولطميترية , الكرونواميبيروميترية »

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1 : Généralités sur le glycérol</b>	
1.1.Glycérol .....	3
1.1.1. Historique.....	3
1.1.2. Définition.....	4
1.1.3. Propriété physique et chimique.....	5
1.1.4. Production de glycérol.....	6
1.1.5. Marché de glycérol .....	7
1.1.6. Application de glycérol.....	8
1.1.7. L'importance de la valorisation du glycérol .....	9
<b>CHAPITRE 2 : Conversion du glycérol et pile à combustible</b>	
2.1.Introduction .....	10
2.2.Méthodes de conversion du glycérol .....	10
2.2.1. Conversion chimique .....	11
2.2.2. Conversion biologique.....	14
2.2.3. Conversion électrochimique du glycérol .....	14
2.3.Pile à combustible .....	16
2.3.1. Définition.....	16
2.3.2. Principe de fonctionnement .....	16
2.3.3. Différente technologie de piles à combustible.....	17
2.3.4. Application des piles à combustible .....	18
2.3.4.1. Transport.....	18
2.3.4.2. Stationnaires .....	18
<b>CHAPITRE 3 : Techniques et conditions expérimentales</b>	
3.1. Introduction .....	20
3.2. Techniques électrochimiques .....	20
3.2.1. La voltammétrie .....	20
3.2.1.1. La voltampérométrie cyclique .....	20
3.2.1.2. Avantages de la voltampérométrie.....	22
3.2.2. La chronoampérométrie.....	23
3.3. Technique de caractérisation physico-chimique des catalyseurs .....	24
3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	24

3.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	24
3.4. Partie expérimentale.....	25
3.4.1. Réactifs et produits chimiques utilisés.....	25
3.4.1.1 La dolomite.....	25
3.4.2. Matériels utilisés.....	28
3.4.2.1. Montage et appareillage électrochimique .....	28
3.4.2.2. Cellule électrochimique.....	29
3.4.2.3. Les électrodes .....	29
3.4.2.4. L'électrolyte support .....	30
3.4.3. Préparation des électrodes de travail .....	30
3.4.3.1. Préparation des catalyseur .....	30
3.4.3.2. Fabrication des électrodes de travail.....	34
3.4.4. Procédé d'électro oxydation .....	35

## **CHAPITRE 4 : Résultats et discussion**

4.1.Introduction .....	37
4.2.Caracterisation physico-chimique.....	37
4.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	37
4.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR).....	38
4.2.2.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR) de la dolomite .....	38
4.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR) du CuDo .....	39
4.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR) du NiDo .....	40
4.3.Etude de la réponse voltampérométrie cyclique.....	41
4.3.1. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode dolomite+carbon en absence du Glycérol.....	41
4.3.2. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode dolomite+carbon en présence du Glycérol .....	42
4.3.3. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée par la dolomite dopée au Cu <sup>2+</sup> en absence du Glycérol .....	43
4.3.4. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée par la dolomite dopée au Cu <sup>2+</sup> présence du Glycérol.....	44
4.3.5. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée par la dolomite dopée au Ni <sup>2+</sup> en absence du Glycérol .....	45
4.3.6. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée par la dolomite dopée au Ni <sup>2+</sup> en présence du Glycérol.....	46

4.3.7. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode CuDo-CPE2 en absence du Glycérol.....	47
4.3.8. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode CuDo-CPE2 en présence du Glycérol .....	48
4.3.8.1. Etude de la Chronoampérométrie de l'électrode CuDo-CPE2 .....	49
4.3.9. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode NiDo-CPE2 en absence du Glycérol.....	50
4.3.10. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode NiDo-CPE2 en présence du Glycérol .....	51
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>52</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	

## **Liste des tableaux**

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques du glycérol.....	5
Tableau 2.1 : Différentes technologies de piles à combustible .....	17
Tableau 2.2 : Comparaison entre piles à haute température et piles à basse température.....	19
Tableau 3.1 : Les propriétés physicochimique de dolomite .....	25
Tableau 3.2 : Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale .....	27

## Liste des figures

Figure 1.1 Synthèse de la nitroglycérine à partir du glycérol. ....	3
Figure 1.2 Réaction de formation du glycérol .....	3
Figure 1.3 Formule et Structure du glycérol .....	4
Figure 1.4 Voies de production du glycérol .....	6
Figure 1.5 Différente source de la production de la glycérol .....	6
Figure 1.6 Production -consommation du glycérol vs prix .....	7
Figure 1.7 Application du glycérol.....	9
Figure 2.1 Ensemble des molécules obtenues par conversion du glycérol .....	11
Figure 2.2 Oxydation du glycérol.....	12
Figure 2.3 Déshydratation du glycérol .....	13
Figure 2.4 Cellule électrochimique utilises pour l'électro-oxydation du glycérol.....	15
Figure 2.5 Schéma d'une pile à combustible à l'hydrogène .....	16
Figure 2.6 Principe de fonctionnement .....	17
Figure 3.1 Balayage linéaire du potentiel.....	21
Figure 3.2 Voltammogramme correspondant.....	21
Figure 3.3 Illustration des différents types de systèmes redox et des potentiels qui interviennent en voltammétrie cyclique .....	21
Figure 3.4 Aspect général d'un Voltampérogramme cyclique entre $E_i$ et $E_F$ .....	22
Figure 3.5 Allure général d'une courbe courant –temps .....	23
Figure 3.6 Dolomite roche.....	26
Figure 3.7 Domaines d'application de la dolomite .....	27
Figure 3.8 Le potentiostat autolab.....	28
Figure 3.9 Schéma du montage électrochimique (Autolab ,cellule, ordinateur).....	28
Figure 3.10 Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes .....	29
Figure 3.11 Les étapes de la préparation du dolomite échangé par $Cu^{2+}$ .....	30
Figure 3.12 Les étapes de la préparation du dolomite échangé par $Ni^{2+}$ .....	31
Figure 3.13 Les étapes de la préparation du dolomite échangé par CuDo-CPE2 .....	32
Figure 3.14 Les étapes de la préparation du dolomite échangé par NiDo-CPE2 .....	33
Figure 3.15 Schéma d'une électrode prépare par plan A. ....	34



Figure 4.1	diffraction des rayons X de dolomite.....	36
Figure 4.2	diffraction des rayons X de NiDo .....	36
Figure 4.3	diffraction des rayons X de CuDo .....	37
Figure 4.4	Spectres FTIR de la dolomite .....	38
Figure 4.5	Spectres FTIR de CuDo .....	39
Figure 4.6	Spectres FTIR de NiDo .....	40
Figure 4.7	Voltammogramme obtenus sur l'électrode dolomite+carbon dans 0.2 M NaOH en absence du Glycéro .....	41
Figure 4.8	Voltammogramme obtenus sur l'électrode dolomite+ carbon Dans 0.2M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]= 0.5 M .....	42
Figure 4.9	Voltammogramme obtenus sur l'électrode CuDo-CPE dans 0.2 M NaOH, en absence du Glycérol .....	43
Figure 4.10	Voltammogramme obtenus sur l'électrode CuDo-CPE dans 0.2 M NaOH, en présence du Glycérol : [Glycérol]=0.5 M .....	44
Figure 4.11	Voltammogramme obtenus sur l'électrode NiDo-CPE dans 0.2 M NaOH en absence du Glycérol .....	45
Figure 4.12	Voltammogramme obtenus sur l'électrode NiDo-CPE dans 0.2 M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]= 0.5 M .....	46
Figure 4.13	Voltammogramme obtenus sur l'électrode CuDo-CPE2 dans 0.2M NaOH en absence du Glycérol .....	47
Figure 4.14	Voltammogramme obtenus sur l'électrode CuDo-CPE2 dans 0.2M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]= 0.5 M .....	48
Figure 4.15	Chronoampérométrie enregistré sur l'électrode CuDo-CE2 au l'intensité I=1.1 mA dans une solution 0.2 M NaOH en présence du glycérol 0.5M) .....	49
Figure 4.16	Voltammogramme obtenus sur l'électrode NiDo-CPE2 dans 0.2M NaOH en absence du Glycérol .....	50
Figure 4.17	Voltammogramme obtenus sur l'électrode NiDo-CPE2 dans 0.2M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]= 0.5 M.....	51

## Liste des abréviations

PAC	Pile à combustible
PbO	Oxyde de plomb
PKM	Polyketamalonate
MTBE	Ether méthyltertiobutylique
GTBE	Glycérol éther tertiobutylique
KHSO <sub>3</sub>	Hydrogénosulfite de potassium
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide
PCFC	Pile à combustible à céramique protonant
AFC	Pile à combustible alcaline
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct
PEMFC	Pile à combustible à membrane d'échange de protons
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique
kW	Kilo watt
MW	Méga watt
LiAl	Oxyde d'aluminium et de lithium
MgO	Oxyde de magnésium
CaO	oxyde de calcium
V	Volt
i	Densité de courant Courant
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
NaOH	Hydroxyde de Sodium
Cu <sup>2+</sup>	L'ion de Cuivre

Ni <sup>2+</sup>	L'ion de Nickel
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrate de cuivre
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrate de nickel
Pt	Platine
Do	dolomite
CPE	Electrode à pâte de carbone
ER	Electrode de référence
EA	Electrode auxiliaire
ET	Electrode de travail
CuDo-CPE	Electrode modifie par dolomite échangé par cuivre
NiDo-CPE	Electrode modifie par dolomite échangé par nickel

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, les spécialistes de l'énergie ont constaté que la consommation mondiale d'énergie avait considérablement augmenté ces dernières années et pourrait augmenter considérablement dans les décennies à venir. Cette forte consommation d'énergie provient principalement de l'augmentation de la population mondiale et de l'industrialisation des pays en développement. Ce qui a créé un nouveau défi dans le domaine de l'énergie [1].

Les ressources fossiles sont épuisables et ne se renouvellent pas à l'échelle de la vie humaine. De plus, leur exploitation génère dans la plupart des cas du dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Une alternative se trouve dans la filière nucléaire, mais les ressources naturelles fissibles, notamment l'uranium, sont également limitées et la haute technicité des installations ne permet pas une exploitation sans risque de cette source d'énergie partout dans le monde [2].

Aujourd'hui, le monde utilise un biocarburant appelé biodiesel. Ce dernier est principalement extrait de plantes ligneuses telles que le colza, le palmier à huile, le tournesol et le soja. L'un des avantages est qu'il n'est pas soumis à des processus curatifs et est utilisé directement comme biocarburant [3].

Le glycérol est un sous-produit de la fabrication du biodiesel, une tonne de biodiesel produisant environ 110 kg de glycérine brute (ou 100 kg de glycérine pure) [4]. On se retrouve donc dans une situation de très gros excédents pour lesquels les valorisations s'avèrent insuffisantes. Par conséquent les efforts doivent se poursuivre dans ce domaine [5].

La technologie des piles à combustible (PAC) est une candidate idéale pour remplacer ces différents types de sources d'énergie. Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique utilisable. Cette technologie a un grand potentiel, car elle permet de produire localement de l'électricité avec un rendement élevé et un faible impact sur l'environnement. Son avantage réside dans l'obtention de produits utiles à partir de réactions chimiques, comme l'utilisation de l'hydrogène comme combustible, le seul rejet étant de l'eau [6].

Dans les piles à combustibles, l'oxydation de tout combustible nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour atteindre des densités requises pour des PAC commercialement viables, il est connu par ailleurs, que le platine constitue un des seuls catalyseurs réellement actifs pour les oxydations électrochimiques. De plus, ce métal est stable électro-chimiquement dans un large domaine de conditions de fonctionnement. L'utilisation du platine déposé sur un support poreux, conducteur inactif électro-chimiquement, permet de concevoir des électrodes de grande surface tout en abaissant la quantité de métal utilisée et donc le prix de revient du catalyseur.

Cependant, les principales limites du platine sont sa toxicité par réactions intermédiaires ainsi que son coût relativement élevé par rapport à d'autres matériaux. Ainsi, de nombreuses études actuelles s'intéressent à la recherche de nouveaux électro-catalyseurs moins chers, plus efficaces et moins sujets à la toxicité.

Dans ce contexte et dans le cadre de ce projet de fin d'étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité d'une électrode modifiée par la dolomite dopée par le cuivre et le nickel pour l'électro-oxydation du glycérol.

Pour présenter ce travail, nous avons préparé un manuscrit scindé en quatre chapitres ; le premier chapitre offre un aperçu théorique générale sur le glycérol. Le deuxième chapitre traite des méthodes de conversion du glycérol et les piles à combustible. Le troisième chapitre décrit l'aspect expérimental de notre étude. Enfin, le dernier chapitre présente les différents résultats et discussions, suivis d'une conclusion.

# Chapitre 1

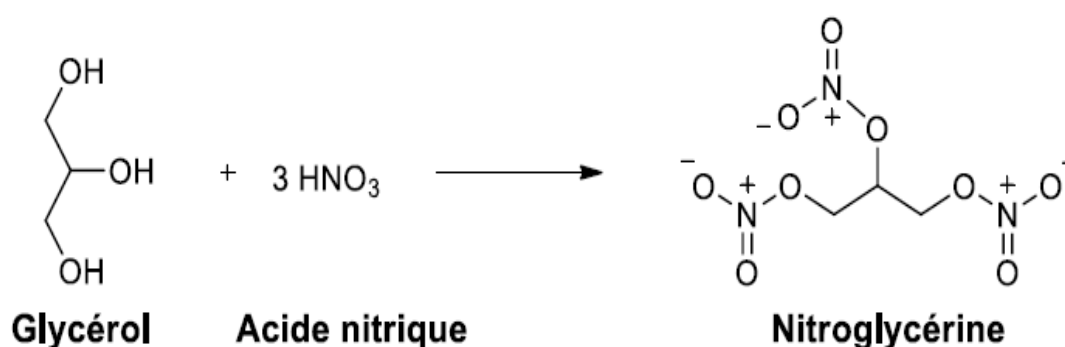
## Généralités sur le glycérol

### 1.1. Glycérol

#### 1.1.1. Historique

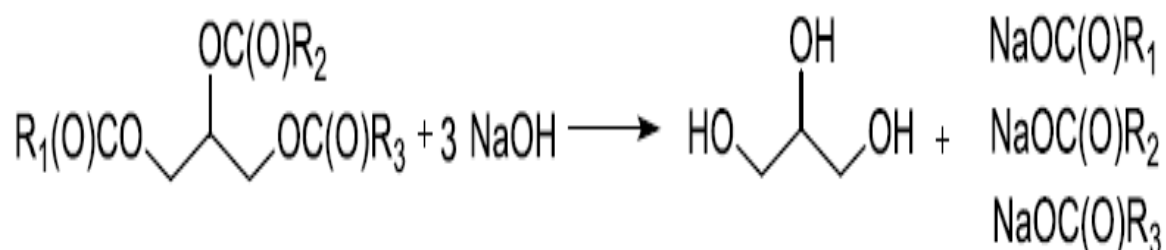
L'histoire du glycérol remonte au XVIII<sup>e</sup> siècle, lorsque le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) l'isola pour la première fois en 1779, en traitant de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb « PbO ». Il lui donna le nom de glycérol, du grec « glykeros », qui signifie « doux » en grec, suivi Du suffixe-ine attribué à des substances liées à la vie [7].

En 1811, le chimiste français Michel Eugène Chevreul (1786-1889) montra que le glycérol était un constituant des graisses, qu'il appela glycérides. En 1823, le chimiste français Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) découvrit que le glycérol pouvait être transformé en nitroglycérine, un explosif puissant, par réaction avec l'acide nitrique [8].



**Figure 1.1 :** Synthèse de la nitroglycérine à partir du glycérol[8].

En 1853, le chimiste français Marcellin Berthelot (1827-1907) synthétisa le glycérol à partir du propylène, ouvrant la voie à la production industrielle du glycérol. Et Louis Pasteur (1822- 1895) indique que cette molécule apparait en petite quantité Dans la fermentation du glucose. Il s'agit d'un sous-produit De la saponification des corps gras (animaux ou végétaux) Réalisée lors de la fabrication de savons [9].



**Figure 1.2:** Réaction de formation du glycérol[9].

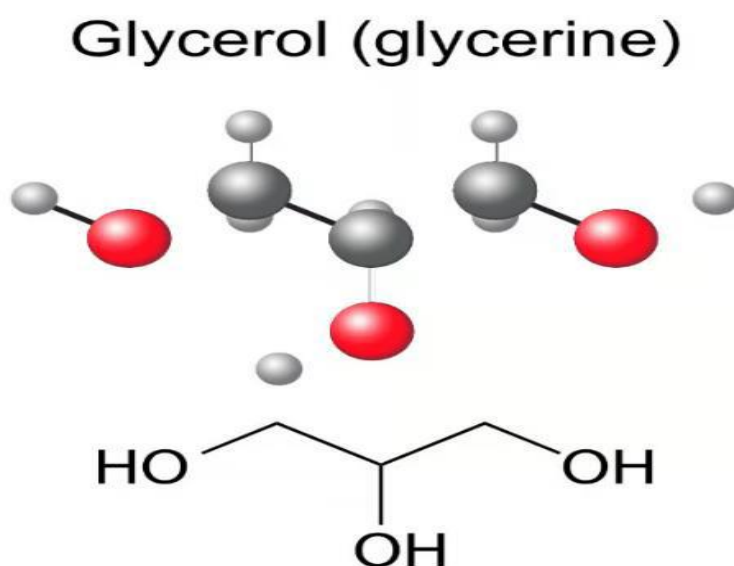
A partir du milieu des années 1960, la demande en glycérine étant en forte croissance, plus de la moitié de celle-ci est synthétisée à partir de propylène.

En 1999, les principales sources de glycérol provenaient des acides gras (47 %), des savons (24 %), des alcools gras (12 %) et de la production de biodiesel (9 %). À l'inverse, le pourcentage de sources de glycérol a évolué et l'industrie du biodiesel (64 %) est devenue le principal producteur de glycérol depuis 2009. Le glycérol obtenu grâce à ces processus contient des impuretés élevées et est connu sous le nom de glycérol brut. La composition du glycérol brut dépend des conditions de réaction au cours des processus de production et du degré de purification du glycérol brut [10].

Aujourd'hui, le glycérol est issu de l'industrie des corps gras et notamment de la synthèse du biodiesel. En effet, le glycérol est un sous-produit de la synthèse d'esters méthyliques à partir d'huile végétale. Actuellement la production croissante de biodiesel augmente la production de glycérine. Celle-ci est en large excès face à la demande : la production de 10 kg d'esters méthyliques engendre 1 kg de glycérol [8].

### 1.1.2. Définition

Le glycérol ou glycérine est un composé organique naturel (polyalcool) de formule  $C_3H_8O_3$ , il est connu sous plusieurs noms : trihydroxypropane, propane-1,2,3-triol, Il se présente sous forme d'un liquide incolore, visqueux et inodore [11,12], Il est non toxique et au goût sucré, biodégradable et recyclable [13], Il possède une série de propriétés physiques et chimiques. Sa molécule possède trois groupes hydroxyle correspondant à trois fonctions alcool responsables de sa solubilité dans l'eau et de sa nature hygroscopique [7], Il est présent naturellement dans les huiles et les graisses animales ou végétales .il est utilisé dans de nombreux domaines comme la pharmacie, la cosmétique, l'alimentation, la chimie ou l'énergie [14].



**Figure 1.3 :** Formule et Structure du glycérol [13].



### 1.1.3. Propriétés physiques et chimiques

Le glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, au goût sucré.

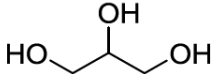
Le glycérol a des effets diurétiques osmotiques et laxatifs localisés. La glycérine élève l'osmolalité du plasma sanguin, extrayant ainsi l'eau des tissus vers le liquide interstitiel et le plasma. La glycérine est utilisée comme solvant, humectant et véhicule dans diverses préparations pharmaceutiques [15].

Le glycérol peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses trois groupes hydroxyles. Il est miscible dans l'eau et l'éthanol, et insoluble dans le benzène, le chloroforme et le tétrachlorométhane [16].

L'affinité du glycérol avec l'eau le rend également hygroscopique, et du glycérol mal conservé (hors dessiccateur ou mal fermé) se dilue en absorbant l'humidité de l'air. Malgré cette forte affinité avec l'eau, la très forte viscosité dynamique du glycérol favorise son utilisation comme fluide pour l'étude de la décantation de particules en régime de Stokes.

Dans les organismes vivants, le glycérol est un composant important des glycérides (graisses et huiles) et des phospholipides [17].

**Tableau 1.1 :** Propriétés physico-chimiques du glycérol [15].

Synonymes	Glycérine, Glycerol, 1, 2, 3-Propanetriol, 1,2,3-Trihydroxypropane
Formule moléculaire	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>
Formule structurale	
Composition molaire	C 39.13 %, H 8.76 %, O 52.12 %
Masse molaire	92.0938 g/mol
Densité	1.262
Viscosité à 20°C (mPa.s)	1499
Point d'ébullition (°C) à 1 bar	290
Point d'éclair (°C)	177
Température fusion (°C)	18.2
Température d'auto-allumage (°C)	393
Indice de réfraction	1.47
Tension de surface à 20°C (mN/m)	63.4
Enthalpie de solution (kJ/mol)	5.78
Conductivité thermique (J/m.s.°C)	0.28
PKa	14.32±0.1
Miscibilité	Miscible dans l'eau, éthanol, acétone
Solubilité	Insoluble dans le benzène, chloroforme, huile

### 1.1.4. Production du glycérol

Il existe deux types de glycérol. Le glycérol naturel qui est issu d'huiles végétales comme le soja, des grains de maïs, des graines de colza, des noix de coco et de graisses animales, et la glycérine synthétique qui est obtenu à partir du pétrole. Les sources de glycérol brut naturel sont diverses. La première est la fabrication du savon. Le glycérol est un sous-produit de la réaction de saponification dont le but premier est de fabriquer du savon à partir de matières grasses animales ou végétales. La seconde est représentée par les produits oléo-chimiques. L'hydrolyse d'huiles végétales ou de graisses animales conduit à la libération de glycérol et d'acides gras. La troisième source de glycérol est la production de biocarburant [18].

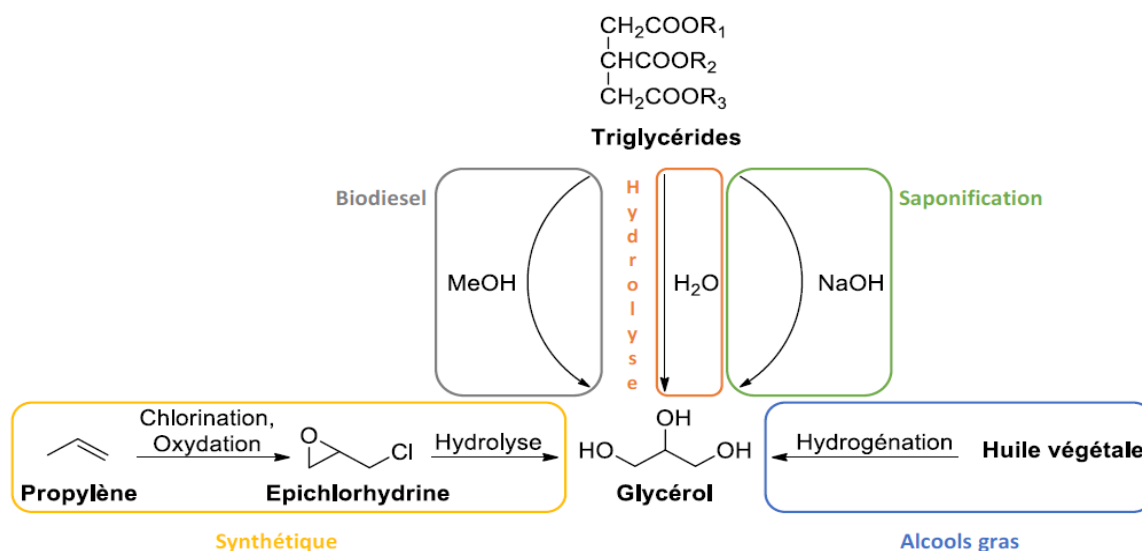


Figure 1.4 : Voies de production du glycérol [19].

La source de la production du glycérol est présentée à la figure suivante :

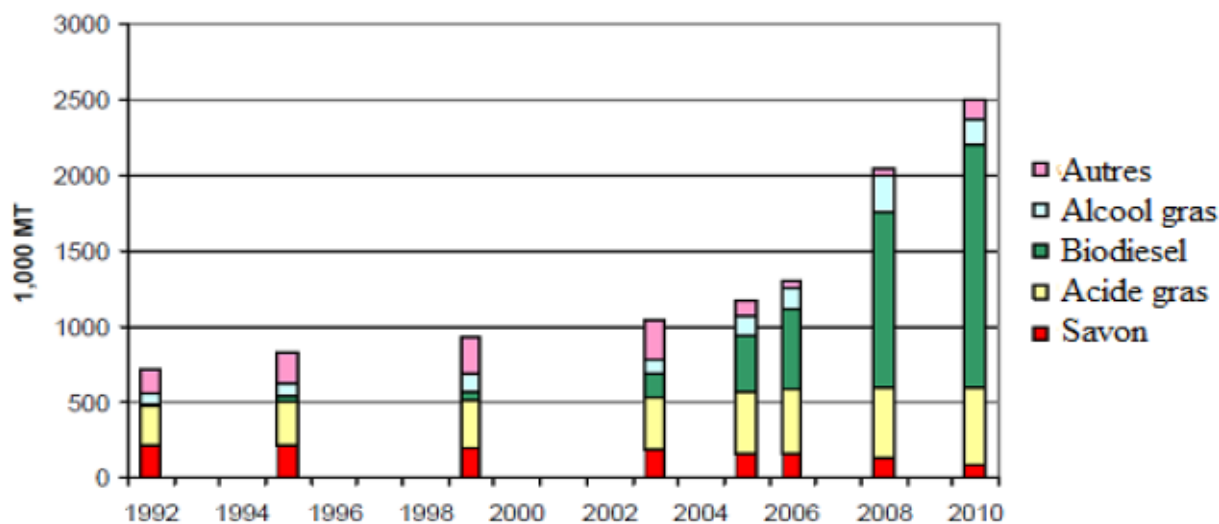


Figure 1.5 : Différente source de la production du glycérol[18].

### 1.1.5. Marché du glycérol

Le marché annuel mondial du glycérol est étroitement lié à la quantité et à la pureté de glycérol. Depuis 2002, tout le glycérol produit a été consommé et les prix étaient élevés, équivalents à 1 000-1 200 euros/tonne entre 2002 et 2003. Cependant, avec le début de l'émergence du biodiesel, la production de glycérol a fortement augmenté, ce qui a fait chuter le prix du glycérol à 500-700 euros/tonne entre 2003 et 2006. Mais en 2007, la production a diminué et la consommation et la demande ont augmenté, ce qui a entraîné une forte hausse des prix, qui ont atteint 1 275 euros/tonne en décembre 2007 [8,20].

En 2008, le marché chinois a ouvert ses portes avec une production de 270 000 tonnes, soit le double de la production de l'année précédente, à laquelle s'ajoutent la mauvaise qualité du glycérol produite par les États-Unis et la baisse de la consommation. Cela a entraîné une forte baisse du prix du glycérol, le faisant passer à 320 euros/tonne. La situation est restée la même jusqu'en 2010, où la production et la consommation ont progressivement augmenté jusqu'à ce que les prix se stabilisent en 2012 à 800 euros/tonne [8,21].

De 2013 à nos jours, les prix du glycérol ont fortement baissé pour plusieurs raisons, dont la terrible augmentation de la production de glycérol et la baisse de sa consommation, sans compter les prix du pétrole qui baissent chaque année en raison de l'utilisation d'autres sources d'énergie.

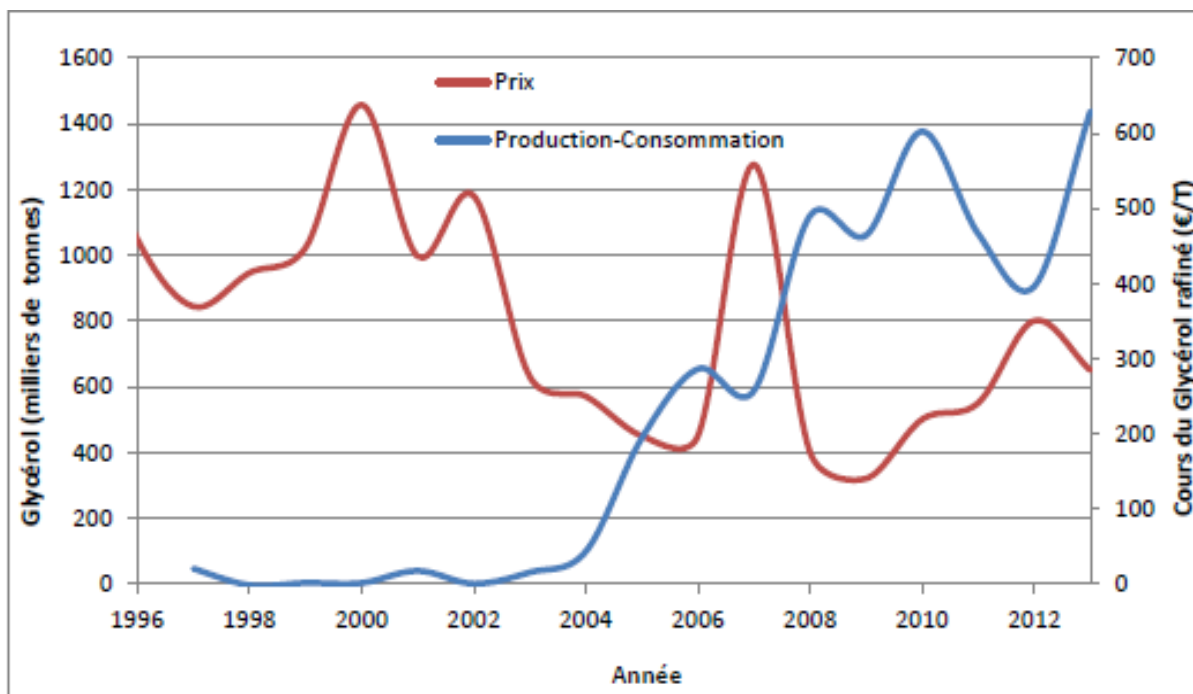


Figure 1.6 : Production -consommation du glycérol vs prix[8].

### 1.1.6. Application du glycérol

Un large éventail d'applications industrielles du glycérol (plus 1500 emplois possibles) grâce à ses propriétés physico-chimique fait de lui un sous-produit très précieux [22].

Actuellement, le glycérol est utilisé dans différents secteurs industriel (figure 1.7).

- L'industrie pharmaceutique : où il donne de l'humidité aux pilules et augmente la viscosité des médicaments liquides. Il est utilisé dans les sirops contre la toux, les médicaments contre les infections de l'oreille ainsi les médicaments de cœur. En plus son caractère hygroscopique lui permet d'être inclus dans la fabrication des pommades et les lotions. Il est utilisé aussi comme support pour les antibiotiques et les antiseptiques et comme plastifiant pour les capsules de médicaments [23].

- L'industrie cosmétique : il est utilisé dans de nombreux produits de soins de la peau et des cheveux où l'hydratation est souhaitée tel que les crèmes et les lotions comme moyen de lubrification, d'amélioration de la douceur, et comme humectant et humidificateur. D'autre part, son goût et sa solubilité qui sont meilleur par rapport au sorbitol lui permet d'être utilisé dans les bains de bouche et les dentifrices où il est le principal ingrédient pour prévenir le durcissement et le dessèchement dans le tube [24].

- L'industrie agro-alimentaire : Il n'y a pas d'objection à l'utilisation du glycérol dans l'industrie alimentaire et des boissons, à condition qu'il soit purifié et en quantité suffisante pour un usage alimentaire. Le glycérol agit comme un solvant, un édulcorant pour son goût sucré et un agent de conservation. Il est utilisé comme agent adoucissant dans le pain, les gâteaux, les viandes, le fromage et les bonbons. Il est également dans la fabrication d'extraits des substances végétales tel que le thé et le café. En outre, il est utilisé dans les saveurs et les colorants alimentaires et la confection des scellophanes et des emballages à usage alimentaire.

Le glycérol est également utilisé dans d'autres secteurs tel que :

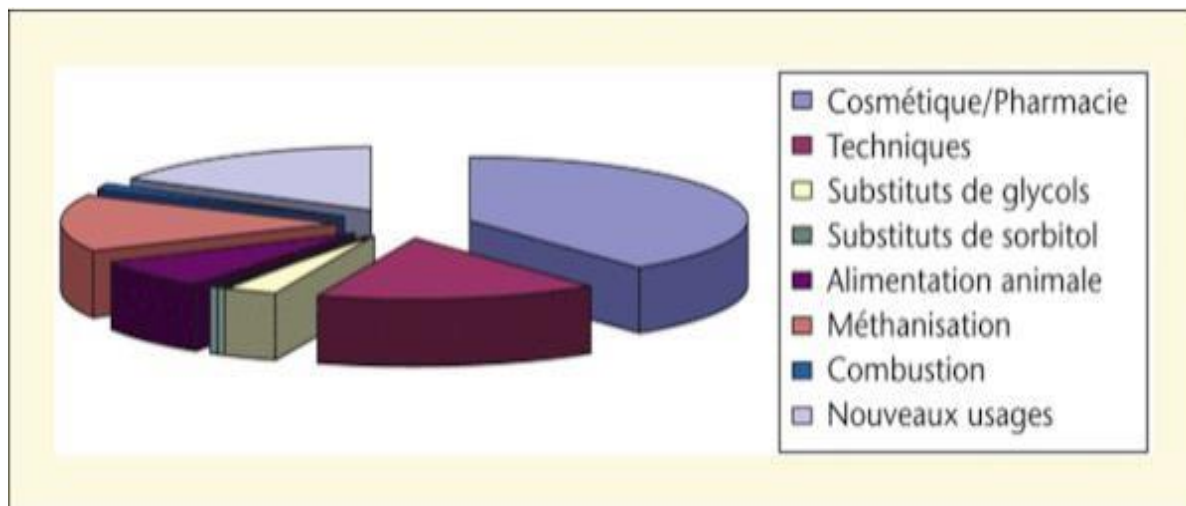
- Le tabac : où il préserve la fraîcheur du tabac et régule la teneur en humidité du tabac afin d'éliminer le goût désagréable et irritant. Il est aussi utilisé comme plastifiant des papiers à cigarette (triacétine).

- La production de papier : il est utilisé comme plastifiant et lubrifiant.

- Industrie de textile : où il est un lubrifiant et adoucissant des fils et des tissus et encore utilisé pour l'encollage.

- La chimie de polymère : pour synthétiser les polyesters ou des polyuréthanes car c'est un triol [19].

- Il peut aussi être employé dans la composition de peinture comme agent assouplissant ou retardateur de séchage et aussi dans la fabrication des explosifs (nitroglycérine).



**Figure 1.7 :** *Applications du glycérol*[22].

### 1.1.7. L'importance de la valorisation du glycérol

La valorisation de la glycérine contribue efficacement à résoudre les problèmes liés à l'industrie du biodiesel et à la production d'hydrogène, tout en favorisant un avenir plus durable [26,27].

L'énorme quantité de glycérine résultant de la fabrication du carburant biodiesel a créé un problème tant au niveau économique qu'environnemental. Elle a affecté le coût de production du carburant diesel mondial, de sorte que le marché mondial ne peut pas absorber cette quantité restante de glycérine même si elle en contient un grand nombre d'applications dans divers magazines. La combustion de la glycérine est une option viable en raison de la production de substances toxiques telles que l'acroléine. De nouvelles utilisations industrielles de la glycérine sont actuellement développées pour transformer ce sous-produit en molécules de grande valeur telles que l'acroléine biosourcé, qui peut être utilisée pour produire des acides aminés essentiels comme la méthionine. De plus, divers procédés sont utilisés (l'hydrogénolyse, l'oxydation, la déshydratation,... etc.) Ceci afin de couvrir son coût et la pérennité de l'industrie du biodiesel et d'encourager sa fabrication afin de protéger l'environnement [28].

Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus abondant à la surface de la Terre, il n'existe pas sous forme de molécules de dihydrogène. Il est associé ni au carbone (hydrocarbures), ni à l'oxygène (eau). Notre monde a besoin de beaucoup d'hydrogène propre. Il s'agit donc de l'électrolyse de l'eau. Cependant, des recherches ont confirmé que l'utilisation du glycérol dans les cellules d'électrolyse est une alternative plus efficace à la production d'hydrogène, contribuant ainsi à une économie énergétique plus propre et plus durable [26].

# Chapitre 2

## Conversion du glycérol et pile à combustible

### 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 pouvait influencer directement sur la sélectivité des réactions mises en jeu [28].

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 [29].

### 2.2. Méthodes de conversion du glycérol

La production de glycérol est en effet en hausse, principalement en raison de son rôle en tant que sous-produit dans la fabrication du biodiesel. Le processus de purification du glycérol brut peut être complexe et coûteux. Cela a conduit à des recherches sur la conversion du glycérol en produits à valeur ajoutée, ce qui pourrait offrir une solution plus économique et durable.

Il existe différentes méthodes pour traiter le glycérol brut, car elles peuvent réduire les coûts et augmenter la valeur du glycérol, transformant ainsi un déchet en une ressource précieuse.

- A partir de cette molécule, plusieurs voies réactionnelles peuvent être empruntées :
- Conversion chimique (Oxydation, hydrogénolyse ...).
  - Conversion biologique (Fermentation) [30].
  - Conversion électrochimique.

Différentes voies ont été suivies afin de stabiliser la valeur du glycérol comme le montre la figure 2.1

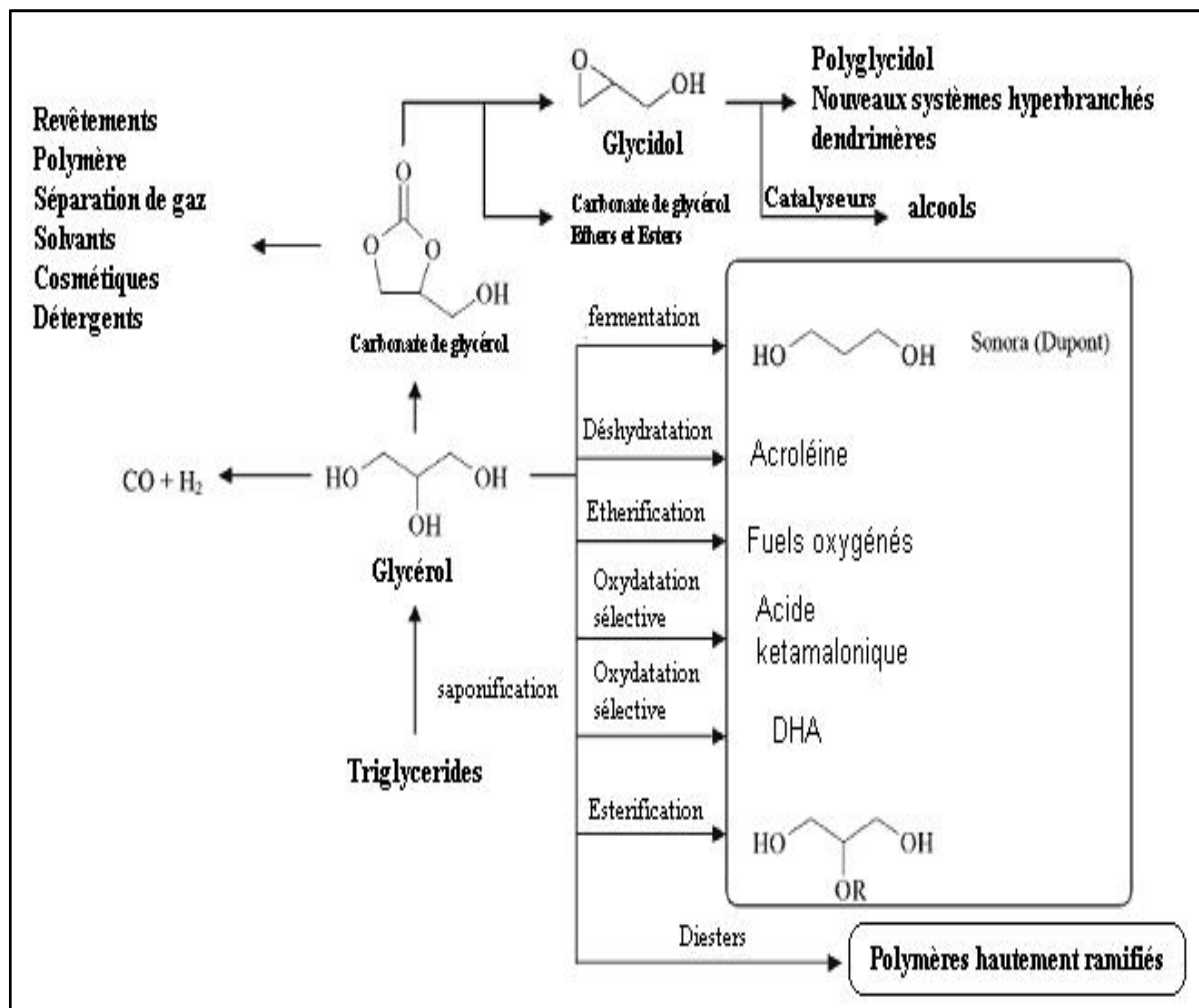


Figure 2.1 : Ensemble des molécules obtenues par conversion du glycérol[30].

### 2.2.1. Conversion chimique

Afin de transformer le glycérol en large éventail de produits à grandes valeurs, différentes méthodes chimiques sont utilisées dans ce sens tels que : la déshydratation, l'oxydation, l'hydrogénolyse, la cyclisation et l'estérification du glycérol [31,32] et on peut citer aussi la pyrolyse, la carboxylation, l'oligomérisation, la polymérisation, et la pyrolyse par microonde [33].

#### - Oxydation catalytique

L'oxydation du glycérol est effectivement une réaction chimique qui peut produire une variété de composés oxygénés. Parmi eux, la 1,3-dihydroxyacétone est utilisée dans les produits cosmétiques comme auto-bronzant, tandis que l'acide tartronique ( $C_3H_3O_5$ ). L'acide mésoxalique ( $C_3H_2O_5$ ), l'acide glycérique ( $C_3H_5O_4$ ), et l'acide hydroxypyruvique, sont des agents de chélation dans la chimie fine.



Cette oxydation est réalisée avec des agents oxydants forts comme le permanganate de potassium, l'acide nitrique ou l'acide chromique. Cependant, ces méthodes sont coûteuses et produisent beaucoup de déchets [34,35].

Dans le cadre d'une chimie éco-compatible, des agents moins onéreux et plus propres (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène) ont été récemment envisagés.

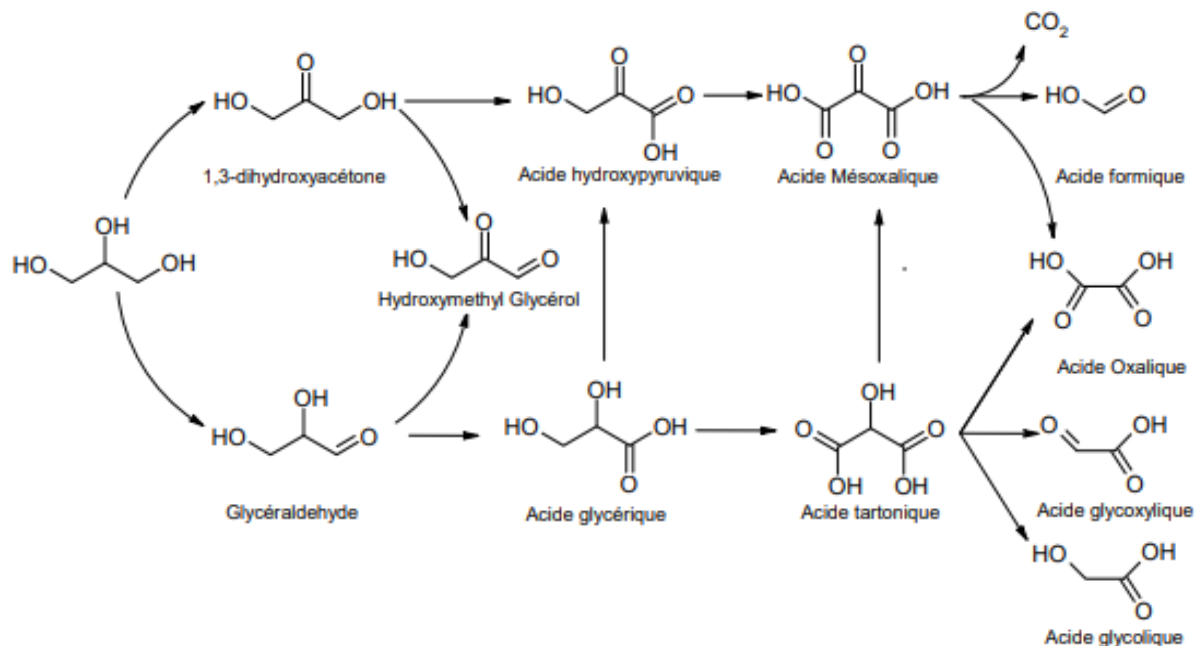


Figure 2.2 : oxydation du glycérol[34].

### - Polymérisation oxydante

L'utilisation du catalyseur multifonctionnel CeBiPt/C en milieu acide ou basique pour l'oxydation du glycérol est une approche innovante. Elle permet de convertir le glycérol en polyketamalonate (PKM), un poly carboxylate à haute masse moléculaire. Ce produit est effectivement souvent utilisé dans la fabrication de détergents ménagers en raison de ses propriétés nettoyantes efficaces.

La réaction peut être représentée de manière simplifiée comme suit :



En milieu acide ou basique, le catalyseur facilite l'oxydation du glycérol, conduisant à la formation de chaînes de PKM par des liaisons carboxylates. La méthode "one pot" mentionnée indique que la réaction se déroule dans un seul récipient, ce qui simplifie le processus et réduit les étapes de purification nécessaires [30].

## - Éthérification : Carburants oxygénés

Le glycérol est utilisé aussi comme additif dans les carburants mais pas directement à l'état brut, car à la température de combustion sa polymérisation nuit au fonctionnement des engins et il s'oxyde en libérant l'acroléine qui est un gaz toxique.

D'autre part, des molécules oxygénées comme l'éther méthyltertiobutylique (MTBE) sont utilisés comme additifs précieux en raison de leurs propriétés antidétonante et sa contribution à l'amélioration d'indice d'octane. À cet égard, le glycérol éther tertiobutylique (GTBE) est un excellent additif avec un grand potentiel pour le diesel et la reformulation du biodiesel. Le GTBE est facilement synthétisé en mélangeant le glycérol et iso-butylène en présence d'un catalyseur acide [30].

## - Hydrogénolyse du glycérol

L'hydrogénolyse du glycérol en présence de catalyseur permet d'obtenir des produits hautement valorisés comme les propandiols [30].

## - Déshydratation : Acroléine

L'acroléine est un intermédiaire largement employé par l'industrie chimique pour la production d'esters d'acide acrylique, des polymères super absorbant, et les détergents. Il peut être obtenu à partir du glycérol avec un excellent rendement en utilisant une méthode qui est basée sur la déshydratation du glycérol sur des catalyseurs solides acides.

La déshydratation du glycérol est faite à chaud, en présence d'hydrogénosulfite de potassium ( $\text{KHSO}_3$ ) et produit de l'acroléine selon la réaction :

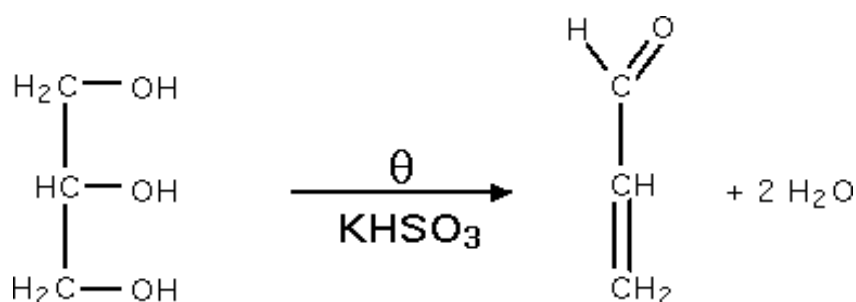
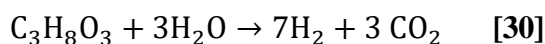


Figure 2.3: Déshydratation du glycérol[30].

## - Reformage

Le reformage à l'eau en phase vapeur ou liquide du glycérol permet de produire de l'hydrogène, vecteur énergétique du futur. La réaction de reformage du glycérol en phase vapeur peut s'écrire comme suit :



Toutefois, la majorité de ces méthodes nécessitent l'utilisation d'oxydants puissants, haute pression, et haute température et un long temps de réaction. Pour cela la voie chimique pose des inconvénients tels que : les coûts élevés de fonctionnements des processus, le manque de sélectivité et de rendement suffisant ainsi que l'impact nocif sur l'environnement.

### 2.2.2. Conversion biologique

Contrairement à la voie chimique, cette technologie de bio conversion du glycérol est moins étudiée. Le glycérol brut peut se convertir en 1,3-Propanediol, Hydrogène, Acide propanoïque et tréhalose, n-Butanol, Acide glycérique, Acide citrique, Éthanol, Acides gras polyinsaturés, biopolymères [36] ainsi que d'autres produits.

Cette voie se base sur l'utilisation de différentes espèces telles que les bactéries, la levure et les champignons et d'autres espèces [36] où leur culture est très coûteuse et compliquée [37].

La fermentation et la digestion anaérobie et les autres méthodes biologiques sont très sensibles aux petits changements des conditions (T, P...) .

Pour cela, la bioconversion du glycérol est très difficile à exploiter, coûteuse, très faible du côté du rendement et avec une mauvaise sélectivité qui est liée au petit changement de condition de travail [26,36].

### 2.2.3. Conversion électrochimique

La conversion du glycérol par des méthodes électrochimiques peut être réalisée dans des milieux aqueux à basses températures et pressions. Le contrôle du potentiel de l'électrode, du pH de l'électrolyte, de concentration du glycérol, combinée avec la composition adéquate les catalyseurs peuvent aider à améliorer le taux de conversion et la sélectivité de la réaction vis-à-vis du produit d'oxydation souhaité.

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 2.4

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 en revanche 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.

La conversion électrochimique du glycérol peut être réalisée en milieu acide ou en milieu alcalin. Le choix du milieu sera principalement orienté par le coût de matériau nécessaire pour le fonctionnement du système. Les piles à combustible et les électrolyseurs avec une membrane conductrice de protons fonctionnent généralement avec des électrodes à base de métaux nobles (le platine, le palladium, le ruthénium, les oxydes d'iridium, etc.).

En effet, le platine, reste encore un catalyseur irremplaçable en milieu acide et sert de référence en milieu alcalin pour certaines réactions électrochimiques comme la réduction de l'eau et l'oxydation des alcools. En milieu acide, ce métal est le seul capable d'initier les premières étapes d'oxydation, notamment celle de l'adsorption dissociative des alcools

procédant de la rupture des liaisons C-H. De plus, peu de métaux sont stables en milieu acide ; même le palladium qui fait partie de la famille du platine et est souvent considéré comme un métal noble, ne possède pas une stabilité suffisante en milieu acide et subit des phénomènes de corrosion et de dissolution pour des potentiels d'électrodes relativement faibles [38].

En milieu alcalin, en revanche, des métaux moins nobles que le platine, et aussi moins onéreux et plus disponibles, peuvent être utilisés comme matériaux catalytiques pour activer non seulement les réactions d'oxydation d'alcools à l'anode des réacteurs électrochimiques, mais aussi les réactions de réduction de l'oxygène et de l'eau à la cathode des réacteurs électrochimiques. Un autre avantage du milieu alcalin par rapport au milieu acide se situe au niveau des produits de réaction. En effet en milieu acide la rupture de la liaison carbone-carbone est plus aisée et favorise la formation des composés à un ou deux atomes de carbone (acide formique, acide oxalique, acide glycolique) qui possèdent une valeur ajoutée plus faible que les produits d'oxydation à trois atomes de carbone formés préférentiellement en milieu alcalin. En milieu alcalin la dissociation du glycérol lors de son adsorption (la rupture de la liaison C-C) est limitée et le glycéraldéhyde et/ou le dihydroxyacétone deviennent les intermédiaires/produits de réaction majoritaires [39]. rapportent qu'avec les électrodes en platines, l'électro-oxydation du glycérol peut engendrer de divers produits tels que l'acide glycérique, l'acide glycolique, l'acide glyoxylique, l'acide oxalique, l'acide tartronique [40].

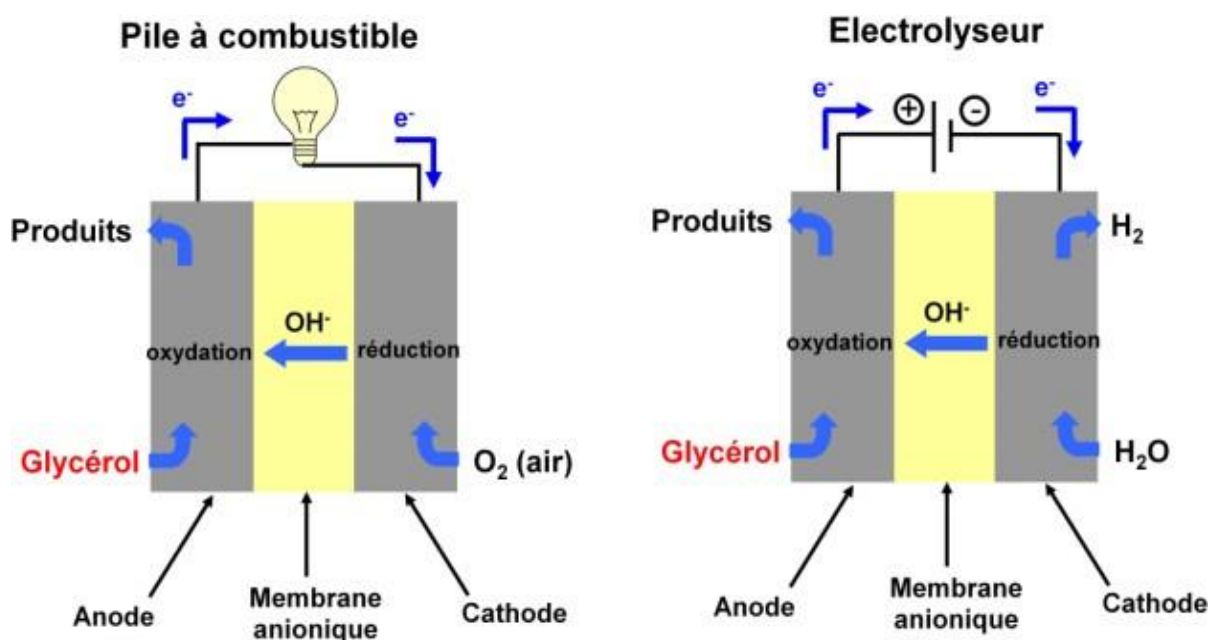


Figure 2.4 : Cellule électrochimique utilisées pour l'électro-oxydation du glycérol[38].

## 2.3. Pile à combustible

### 2.3.1. Définition

Une pile à combustible (PAC) permet de convertir directement de l'énergie chimique de combustion (oxydo-réduction) en énergie électrique, en chaleur et en eau. Le cœur d'une PAC est constitué de trois éléments, dont deux électrodes : une anode oxydante (émettrice d'électrons), une cathode réductrice (collectrice d'électrons) et un électrolyte qui sépare ces électrodes. L'électrolyte a la propriété de conduire directement des molécules ionisées d'une électrode à l'autre et de faire barrage aux électrons en les obligeant à passer par le circuit extérieur de la pile ou leur énergie électromotrice peut être exploitée. L'alimentation d'une PAC se fait par injection continue de combustible à l'anode, généralement de l'hydrogène, et à la cathode, généralement l'oxygène de l'air ou l'air lui-même. Une énergie électrique continue est alors disponible aux bornes de la pile. Dans le langage courant, les piles à combustible utilisant généralement l'hydrogène ou un combustible hydrogéné sont appelées « piles à hydrogène » [41].

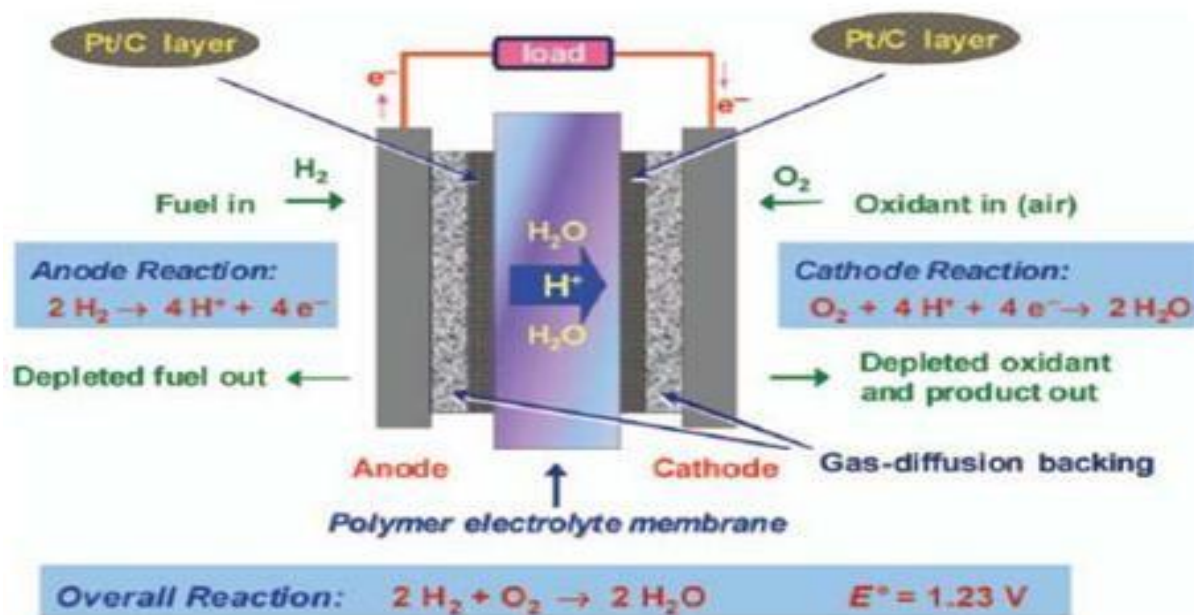
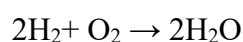


Figure 2.5 : Schéma d'une pile à combustible à l'hydrogène [41].

### 2.3.2. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible est une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale :



Dans les piles dites « acide », L'oxydation de l'hydrogène à l'anode produit des protons  $H^+$  et des électrons  $e^-$ . Les protons migrent à travers l'électrolyte (généralement une membrane polymère) vers la cathode, tandis que les électrons circulent dans un circuit externe, créant ainsi un courant électrique. À la cathode, les protons réagissent avec les électrons et l'oxygène pour former de l'eau., seul sous-produit de cette réaction chimique [42].

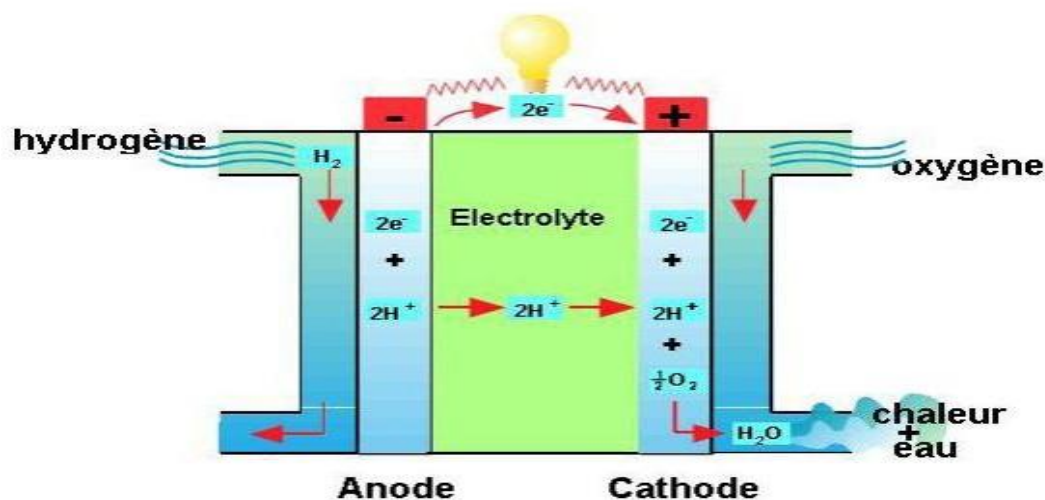
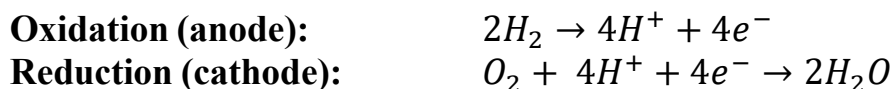


Figure 2.6 : Principe de fonctionnement[42].

### 2.3.3. Différentes technologies de piles à combustible

Il existe deux technologies des piles à combustible, celle à hautes températures et celles à basses températures (Tableau 2.1) [43].

Tableau 2.1 : Différentes technologies de piles à combustible [43].

Piles à hautes températures fonctionnent entre 600 °C-1000 °C	Piles à basses températures fonctionnent entre 20 °C-250 °C:
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)</li> <li>• Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)</li> <li>• Pile à combustible à céramique protonant(PCFC)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pile à combustible alcaline (AFC)</li> <li>• Pile à combustible à méthanol direct (DMFC)</li> <li>• Pile à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC)</li> <li>• Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)</li> <li>• Pile à combustible à hydruure de bore direct (DBFC)</li> <li>• Pile à combustible à éthanol direct (DEFC)</li> <li>• Pile à combustible à acide formique (FAFC)</li> </ul>

### 2.3.4. Applications des piles à combustible

Les piles à combustible sont utilisées dans plusieurs domaines on mentionne :

#### 2.3.4.1. Transport

##### - Transport Ferroviaire

L'application des piles à combustible au transport ferroviaire est relativement récente, mais elle a rapidement gagné en popularité avec plus de 30 projets développés dans une vingtaine de pays.

Les trains à pile à combustible offrent une mobilité "0 carbone", avec une autonomie significative et la capacité de recharger l'hydrogène rapidement, comparativement au temps de ravitaillement en diesel [44].

##### - Automobile

Les piles à combustible dans le domaine de l'automobile représentent une technologie prometteuse pour l'avenir de la mobilité durable.

Les piles à combustible pour automobiles offrent plusieurs avantages, comme une autonomie comparable aux véhicules thermiques et une recharge rapide. Elles émettent uniquement de l'eau comme sous-produit, contribuant ainsi à une mobilité zéro émission [45,46].

##### - Aéronautique :

Les piles à combustible dans le domaine de l'aéronautique sont une technologie émergente qui pourrait révolutionner la manière dont les avions sont alimentés, en offrant une alternative plus propre aux carburants fossiles

La pile à combustible est considérée comme une solution prometteuse pour la décarbonation de l'aviation, avec l'espoir de réduire significativement les émissions de  $CO_2$ [47].

#### 2.3.4.2. Stationnaires

Dans le domaine stationnaire, on peut parler de domaine de cogénération, où nous utilisons des piles à combustible comme source d'énergies délocalisées.

Les deux principaux domaines d'application sont la production collective, d'une puissance de 200 kW à quelques MW, et la production individuelle, d'une puissance de 2 à 7 kW. Son rendement varie en fonction de sa taille. En plus de pouvoir fournir de l'électricité, la pile à combustible peut nous fournir de l'eau chaude, ce qui peut être utilisée pour le chauffage domestique par exemple. De plus, le rendement total de la pile utilisée à des fins de cogénération peut s'élever à 80%[48,49].

Dans le tableau 2.2, sont présentées les principales caractéristiques de ces différentes familles de piles ainsi que leurs domaines d'application

**Tableau 2.2** : Comparaison entre piles à haute température et piles à basse température [50].

	Basse Temperature				Haute temperature	
Type des piles	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	(KOH) Liquide	Membrane En polymère Solide		Acide phosphoriqu eliquide	Sel de Carbonate (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et KCO <sub>3</sub> ) fondu dans une matrice liquide LiAlO <sub>2</sub>	Céramique solide ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ions des Electrolytes	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Temperature de fonctionnement	50°-200°C	30°-100°C	20°-90°C	190°-220°C	600°-660°C	600°-1000°C
Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	Méthanol	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)		
Oxydant	O <sub>2</sub> (pur)	Air				
Rendement Electrique	20-50%	50-60%	20-30%	55%	60-65%	55-60%
Domaine d'application	Portable, Spatial	Automobile, Portable, Cogénération	Portable	Cogénération	Cogénération Production Centralisée d'énergie	
Gamme de Puissance	1W à 10MW		1W à plusieurs KW	200KW à 10 MW	500KW à à 10 MW	1KW à à 100 MW



# Chapitre 3

## Techniques et conditions expérimentales

### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différentes techniques électrochimiques et non électrochimiques utilisées dans le cadre de ce travail, ensuite, nous décrirons les réactifs, le matériel, ainsi que les divers protocoles opératoires suivis pour la préparation, la modification et la caractérisation des électrodes utilisées dans cette étude.

### 3.2. Techniques électrochimiques

#### 3.2.1. La voltammétrie

La voltammétrie est une méthode électrochimique quantitative qui étudie les réactions d'oxydoréduction en solution. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) en mesurant le courant électrique généré en fonction d'un potentiel appliqué de manière contrôlée [51]. La voltammétrie est une méthode électrochimique quantitative qui étudie les réactions

La voltammétrie consiste à étudier les réactions électrochimiques d'un système en variant progressivement le potentiel d'électrode. La forme de la réponse voltamétrique dépend du régime de transport diffusionnel des espèces électro actives en solution, qui est influencé par les modalités instrumentales utilisées [52].

##### 3.2.1.1. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode de caractérisation électrochimique qui permet d'étudier les propriétés redox des éléments chimiques à l'interface entre l'électrode et la solution. Elle implique la variation contrôlée du potentiel électrique appliqué sur un chantillon. Cette technique peut également être utilisée pour mesurer des paramètres cinétiques, électrochimiques ou chimiques. Elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour)[53,54].

La voltammétrie cyclique consiste à mesurer le courant d'une cellule électrochimique en fonction du potentiel appliqué. Le potentiel de l'électrode est balayé linéairement entre deux valeurs, puis revient à la valeur initiale. Ce processus peut être répété plusieurs fois à une vitesse donnée pour obtenir un graphique du potentiel en fonction du courant.

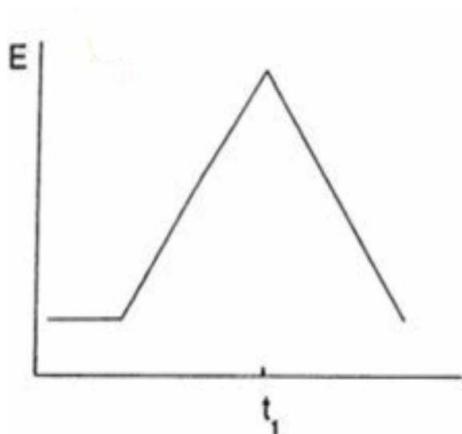


Figure 3.1: Balayage linéaire du potentiel[53].

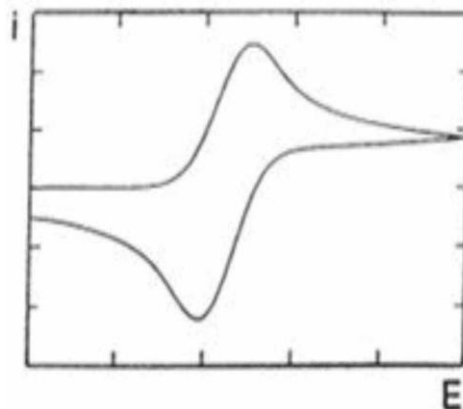


Figure 3.2: Voltammogramme correspondant[53].

Il existe deux principaux types de systèmes redox :

- le système réversible (pic anodique représenté par la courbe rouge en traits pleins )
  - le système irréversible (pic anodique représenté par courbe en pointillés noirs )
- (Figure 3.3)

Le système réversible ou rapide est un processus dans lequel la réaction qui lieu sur l'électrode est régie par la diffusion.

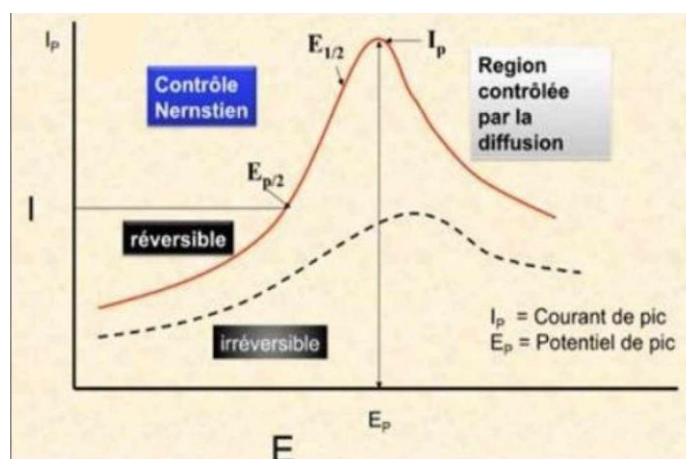


Figure 3.3.: Illustration des différents types de systèmes redox et des potentiels qui interviennent en voltammétrie cyclique [53].

l'évolution du potentiel de l'électrode indicatrice au cours du temps lors d'une voltammétrie cyclique. Le potentiel est balayé linéairement entre deux valeurs, avec une vitesse de balayage  $V_b$ , et  $t$  représente le temps écoulé depuis le début du balayage.

$$E(t) = E_i \pm v_b t$$

$E(t)$  : Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt).

$E_i$  : Potentiel initial appliqué à l'électrode.

$v_b$  : Vitesse de balayage,  $v_b = dE/dt$  (V/s).

$t$  : Temps (s)[55].

Après avoir effectué un balayage de potentiel dans un sens donné, il est possible d'effectuer immédiatement un balayage retour en inversant le sens de l'évolution du potentiel. Cela signifie que la tension appliquée à l'électrode indicatrice va maintenant décroître linéairement avec le temps, avec une vitesse de balayage égale mais de signe opposé à celle du balayage précédent [54].

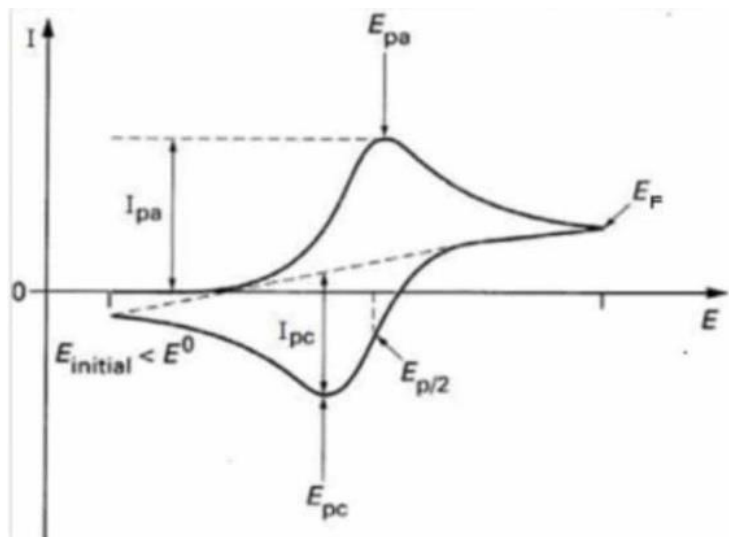


Figure 3.4: Aspect général d'un Voltampérogramme cyclique entre  $E_i$  et  $E_F$  [52].

- $I_{\text{pa}}$ ,  $I_{\text{pc}}$  : courants de pic anodique et cathodique.
- $E_{\text{pa}}$ ,  $E_{\text{pc}}$  : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{\text{pa}1/2}$ ,  $E_{\text{pc}1/2}$  : potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- $\Delta E$  : différence de potentiel entre  $E_{\text{pa}}$  et  $E_{\text{pc}}$  [52].

### 3.2.1.2. Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue de potentiel balayé.
- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [51].

### 3.2.2. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique où on applique un changement rapide de tension électrique sur une électrode. On commence à un point où il n'y a pas de réaction chimique (le courant est nul parce que le potentiel est à l'équilibre), puis on change la tension jusqu'à une valeur fixe qui permet une réaction chimique à se produire sur la surface de l'électrode.

Une fois cette tension appliquée, on mesure comment le courant électrique change avec le temps. Au début, il n'y a pas de réaction, mais après le changement de tension, la réaction commence et devient stable au fil du temps. Cette stabilité est atteinte quand les molécules réactives sont transportées vers l'électrode à un rythme constant.

Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli, comme décrit par l'équation de Cottrell.

$$\dot{i} = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

- i** : la densité de courant ( $A.cm^{-2}$ ).
- n** : le nombre d'électrons échangés.
- [F]** : la constante de Faraday  $96500 C.mol^{-1}$
- D** : coefficient de diffusion ( $cm^2.s^{-1}$ ).
- [C]** : la concentration ( $mole.cm^{-3}$ ).
- t** : temps (s).

Le courant est fonction linéaire de  $t^{-1/2}$ , cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion  $D$  de la pente de la droite. La forme d'une courbe courant-temps est présentée sur la figure 3.5 [56].

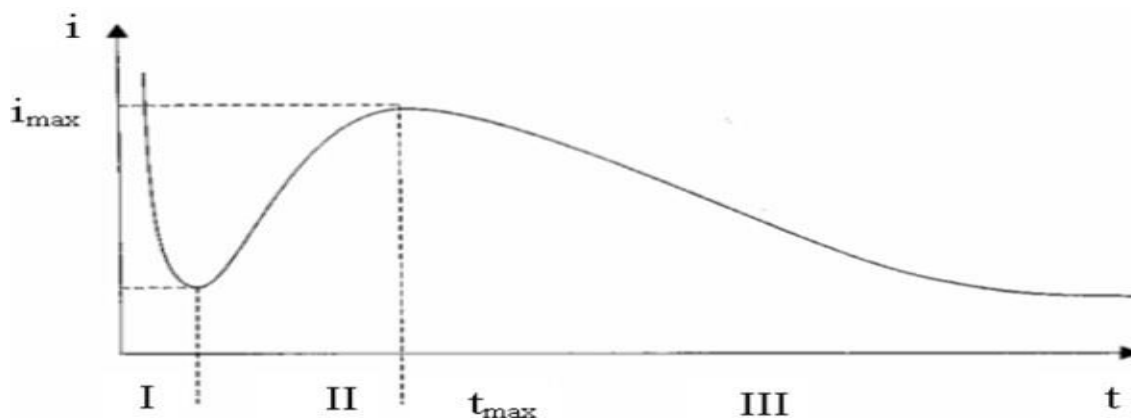


Figure 3.5 : Allure général d'une courbe courant –temps[56].

### 3.3. Technique de caractérisation physico-chimique des catalyseurs

#### 3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est la plus connue des méthodes cristallographiques, elle permet la détermination et l'étude des phases cristallines des matériaux. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour objectif de déterminer les phases formées ainsi que le degré de cristallinité du matériau. Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situées avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle  $2\theta$  si la loi de Bragg est satisfaite [57].

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$d$  : distance de deux plans réticulaires.

$\theta$  : angle d'incidence de rayon X.

$n$  : ordre de la diffraction.

#### 3.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique spectroscopique qui permet d'analyser les fonctions chimiques présentes dans un matériau en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Dans des conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels qui constituent la matière sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance et absorbent de l'énergie dans le faisceau incident. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon différents types de mouvements (élongation ou déformation). Le domaine infrarouge, qui contient les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0,8$  à  $2,5 \mu\text{m}$
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5$  à  $25 \mu\text{m}$
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000 \mu\text{m}$  [58].

### 3.4. Partie expérimentale

#### 3.4.1. Réactifs et produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans le cadre de ce travail sont listés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 3.1** Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Produits	Formule brute	Masse molaire
Hydroxide de sodium	NaOH	39,997
Nitrate de cuivre	$\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,6
Nitrate de nickel	$\text{NiN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,8
Glycérol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09382
Huile de silicone	$(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$	302,52

##### 3.4.1.1. La dolomite

###### - Généralités

La dolomite est un minéral commun formant des roches (gravité spécifique de 2,8 à 2,9), constitué de carbonate de calcium et de magnésium dont la formule chimique est  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  et présente les caractéristiques suivantes : peu coûteux, non toxique et abondant ce qui est bénéfique pour l'application à grande échelle de l'industrialisation, est géographiquement étendu et se trouve à des centaines ou des milliers de pieds dans le sous-sol.

La présence de MgO dans la dolomite calcinée a amélioré efficacement la stabilité de la structure grâce à sa température de Tammann élevée de 1276 °C. De plus, la présence de CaO dans la dolomite calcinée s'est avérée être un catalyseur actif pour la décomposition catalytique du goudron. Les pourcentages en poids de CaO et de MgO varient en fonction des sources et les pourcentages en poids de ces deux composés sont un élément clé de la composition de la dolomite. En général, la dolomite avec la plus faible teneur en CaO et MgO a la plus faible efficacité de craquage du goudron. Avec l'augmentation du rapport Ca/Mg, l'activité des dolomites augmente[59].

L'origine de ces roches sédimentaires est l'eau salée, où des processus chimiques transforment progressivement le carbonate de calcium en dolomite. Le nom « Dolomite » a été donné par Nicolas Théodore (1767-1845) de Saussure en 1796 en l'honneur de Diod Gratit di Dolomeo (1750-1801), géologue qui fut le premier à étudier le type particulier de roche répandu dans la région à quelques mètres d'altitude. Le massif rocheux est caractérisé par une abondance de dolomite, une roche sédimentaire carbonatée. Avant cela, on les appelait communément Monte Palide, ce qui signifie « les Montagnes Pâles », en référence à la blancheur distincte qui distingue les roches des nuances plus sombres des systèmes alpins environnants. Depuis le 26 juin 2009, le site des Dolomites est inscrit au patrimoine mondial de l'UNESCO. Il comprend neuf parties, dont certaines ne sont pas situées dans les Dolomites[60].



**Figure 3.6 :** *Dolomite roche*

### - **Classification des dolomites**

La dolomite se forme sous des conditions déterminées de température et pression associées à un enfouissement post-sédimentaire

#### **Les dolomites primaires**

Ces dolomites sont formées par la précipitation directe de dolomite dans des lagunes côtières des pays chauds. Elles sont souvent associées à des évaporites [61].

#### **Les dolomites secondaires**

Ces dolomites sont formées par un processus appelé dolomitisation, où la calcite est remplacée par de la dolomite. Au cours de ce processus, le carbonate de calcium ( $CaCO_3$ ) est transformé en carbonate double de calcium et de magnésium par remplacement de la moitié des ions  $Ca^{2+}$  par des ions  $Mg^{2+}$  [53].

#### **La dolomite détritique d'accumulation classique**

Ce type de roche qui ne fait pas partie de la classification traditionnelle des dolomites. Elle est formée par la sédimentation de particules de dolomite après une érosion et un transport, soit par l'eau (fluvial), soit par le vent (éolien).



## - Domaines d'application de la dolomite

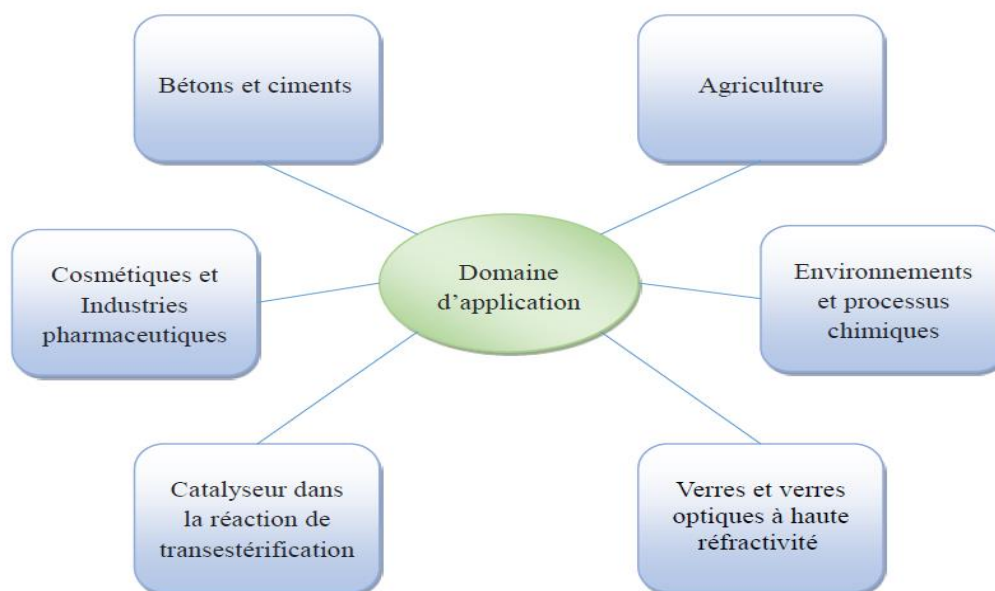


Figure 3.7 : Domaines d'application de la dolomite[60].

## - Propriétés physicochimiques

Les caractéristiques physicochimiques de cette produite sont démontré dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 :les propriétés physicochimique de dolomite [62].

Propriété	Description
Formule chimique	$CaMg(CO_3)_2$
Composition	Carbonate de calcium et de magnésium, avec des traces de Fe, Mn, Co, Pb, Zn
Forme	poudre blanche.
Odeur	sans odeur.
Masse volumique	2,7 à 2,8 g/cm <sup>3</sup> .
Stabilité et Réactivité	la dolomite dégage du dioxyde de carbone à haute température (750 °C) et au contact d'acide.
Dureté (Échelle de Mohs)	3,5 à 4,0 .
Éclat	Vitreux à nacré
Mobilité	solide non volatile.
Indice de réfraction	$\omega=1,679-1,681$ $\varepsilon=1,500$
Densité	2,85 à 2,95.
Solubilité	soluble dans les acides, insoluble dans l'eau.

### 3.4.2. Matériels utilisés

#### 3.4.2.1. Montage et appareillage électrochimique

Le comportement électrochimique des électrodes modifiée (CuDO-CPE et NiDO-CPE, CuDO-CPE 2 et NiDO-CPE 2) a été étudié sur un potentiostat de marque AutoLab piloté par le logiciel Nova.2.1.6 . Un Potentiostat est un dispositif électronique de mesure nécessaire pour piloter une cellule à trois électrodes et exécuter la plupart des expériences électro analytiques.

Il se compose d'un circuit électrique qui est généralement décrit en termes simples par des amplificateurs opérationnel, mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail ( $E_T$ ) et de référence ( $E_{R\text{éf}}$ ) d'une cellule à trois électrodes [63].



Figure 3.8: Le potentiostat autolab.

Le potentiostat est relié à un ordinateur et une cellule électrochimique dans laquelle trois électrodes sont immergées suivant le montage indiqué ci-après (Figure 3.9) [63].

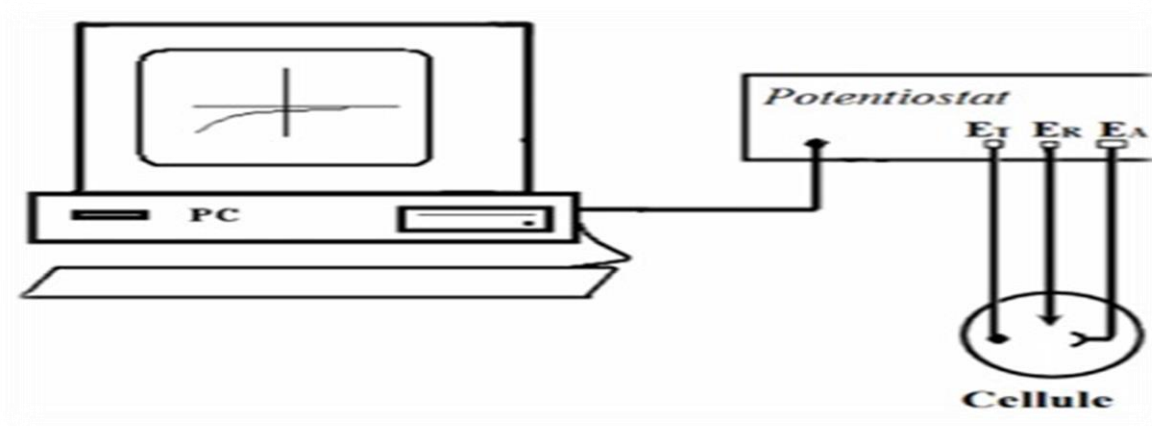


Figure 3.9 : Schéma du montage électrochimique (Autolab ,cellule, ordinateur) [63].

### 3.4.2.2. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un appareil conçu pour explorer les interactions entre l'électricité et les réactions chimiques. Elle est composée de trois électrodes : l'électrode de travail (le substrat), l'électrode de référence, et la contre-électrode. Ces électrodes sont immergées dans un électrolyte, qui est un conducteur ionique, et sont connectées à un circuit externe. La cellule, de forme cylindrique et fabriquée en verre, permet de réaliser des essais électrochimiques en maintenant les électrodes à température ambiante pour étudier les réactions chimiques sous l'effet d'un courant électrique[64].

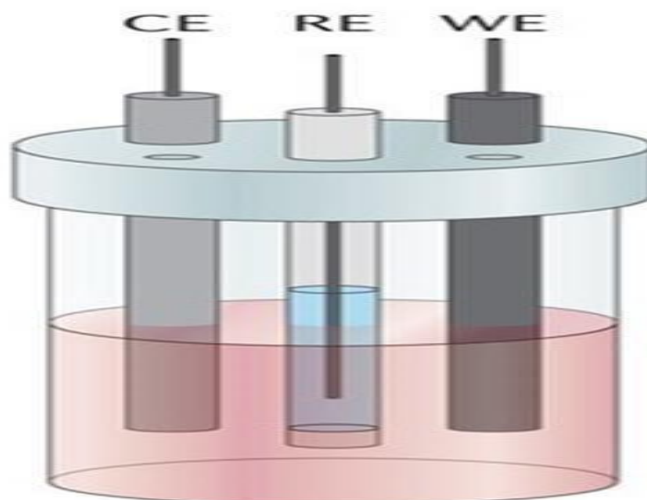


Figure 3.10 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes[64].

### 3.4.2.3. Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- **Electrode de référence (ER) :**

C'est une électrode stable utilisée pour maintenir un potentiel constant et servir de point de comparaison pour l'électrode de travail [65].

- **Electrode auxiliaire (EA) :**

Aussi appelée contre électrode, elle permet la circulation du courant dans la cellule. Généralement faite de platine ou de graphite, elle complète le circuit électrique. ]. L'électrode auxiliaire utilisée dans ce travail est une électrode en platine [66].

- **Electrode de travail (ET) :**

C'est l'électrode où se déroulent les réactions chimiques, telles que l'oxydation ou la réduction, en réponse aux changements de potentiel appliqués [65].

Les électrodes utilisées dans ce travail sont principalement : une électrode à pâte de carbone modifiée par dolomite au  $\text{Cu}^{2+}$  et une électrode à pâte de carbone modifiée par dolomite au  $\text{Ni}^{2+}$ .

### 3.4.2.4. L'électrolyte support

L'électrolyte support est un composé ionique dissocié, beaucoup plus concentré que les espèces électroactives qui réagissent à la surface de l'électrode. Ces ions doivent être électro-inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent dans les conditions expérimentales. Le transport des espèces électroactives entre la solution et l'électrode se fait uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique en présence d'un électrolyte support [67].

### 3.4.3. Préparation des électrodes de travail

Dans l'objectif de développer des nouvelles électrodes modifiées à faible coût avec des bonnes performances électro-catalytiques vis-à-vis de l'électro- oxydation de Glycérol, nous avons développé des électrodes à (pâte et gel) de carbone modifiées par la dolomite avec  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### 3.4.3.1. Préparation des catalyseurs

Préparation de la dolomite échangée ionique par le  $\text{Cu}^{2+}$  (CuDo-CPE) [68]

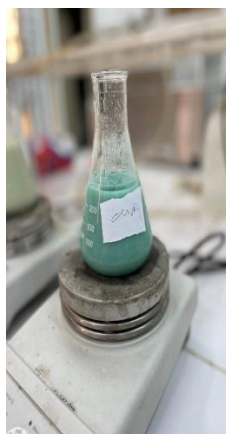
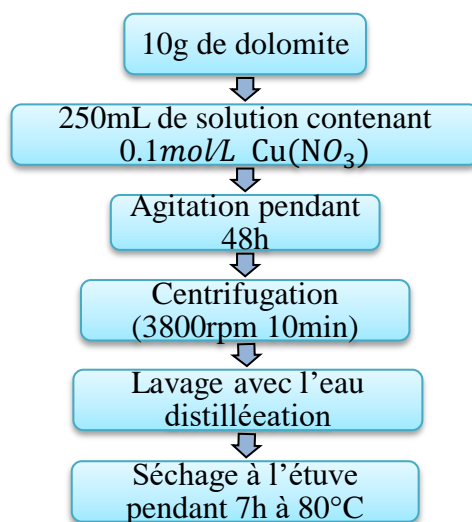


Figure 3.11 : Les étapes de la préparation de la dolomite échangée par  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Préparation de la dolomite échangée ionique par le $\text{Ni}^{2+}$ (NiDo-CPE) [68]

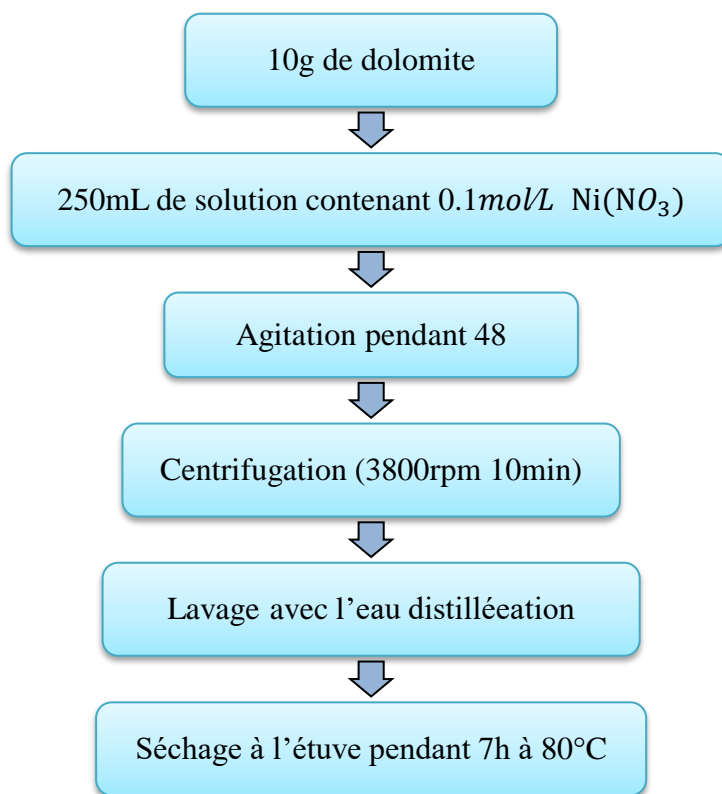
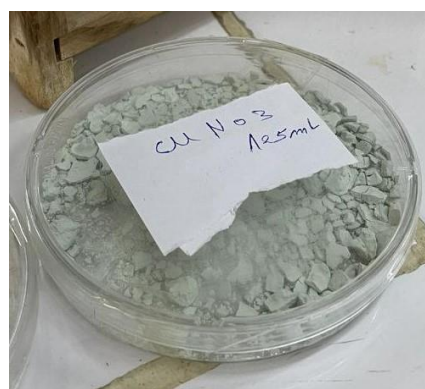
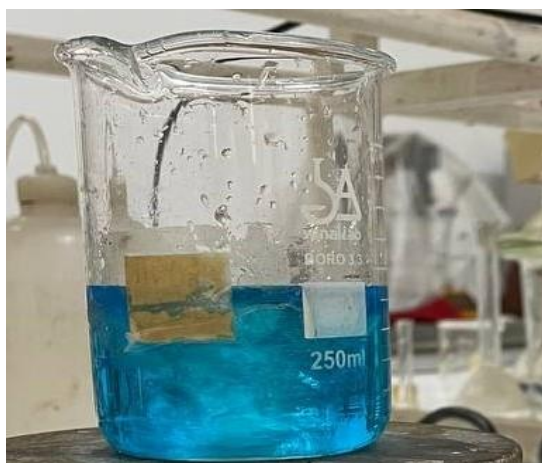
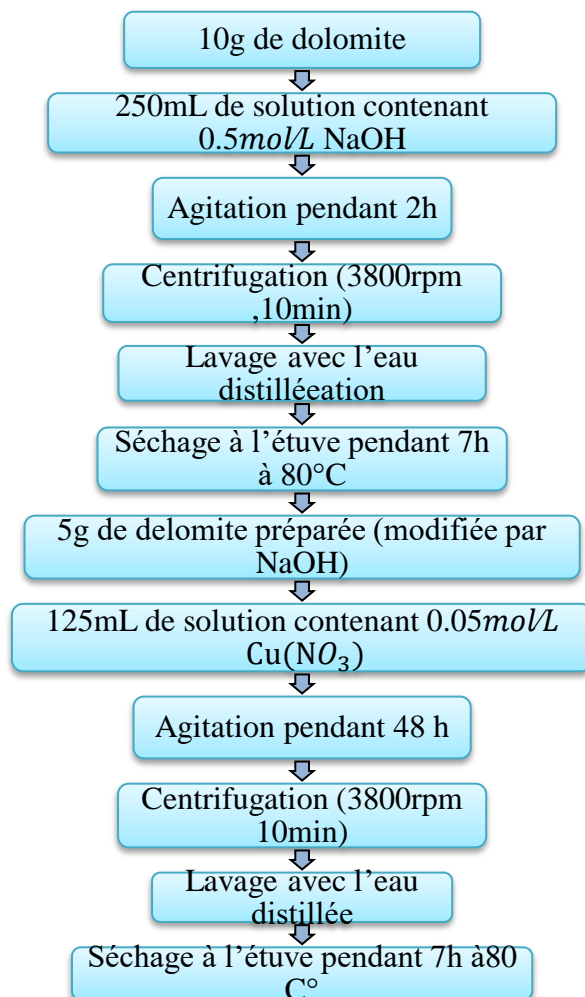


Figure 3.12 : Les étapes de la préparation de la dolomite échangée par  $\text{Ni}^{2+}$ .

### Préparation de la dolomite (prétraitée par NaOH) échangée ionique par le $\text{Cu}^{2+}$ (CuDo-CPE2) [68]

La dolomite (Prétraité par NaOH) échangé ionique par  $\text{Cu}^{2+}$  est préparé en suivant le protocole suivant :

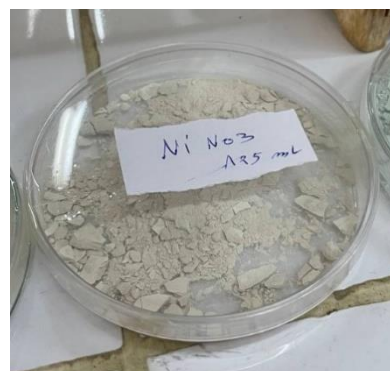
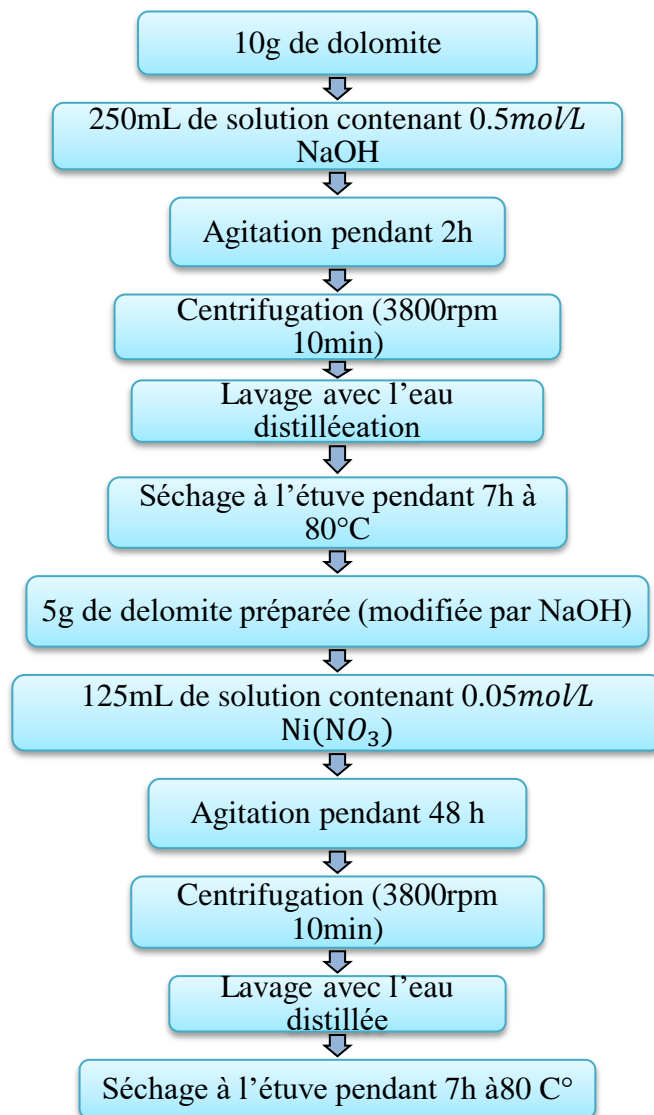


**Figure 3.13 :** Les étapes de la préparation de la dolomite échangé par CuDo-CPE2



### Préparation de la dolomite (prétraitée par NaOH) échangée ionique par le $\text{Ni}^{2+}$ (NiDo-CPE2) [68]

La dolomite (Prétraité par NaOH) échangé ionique par  $\text{Ni}^{2+}$  est préparé en suivant le protocole suivant :



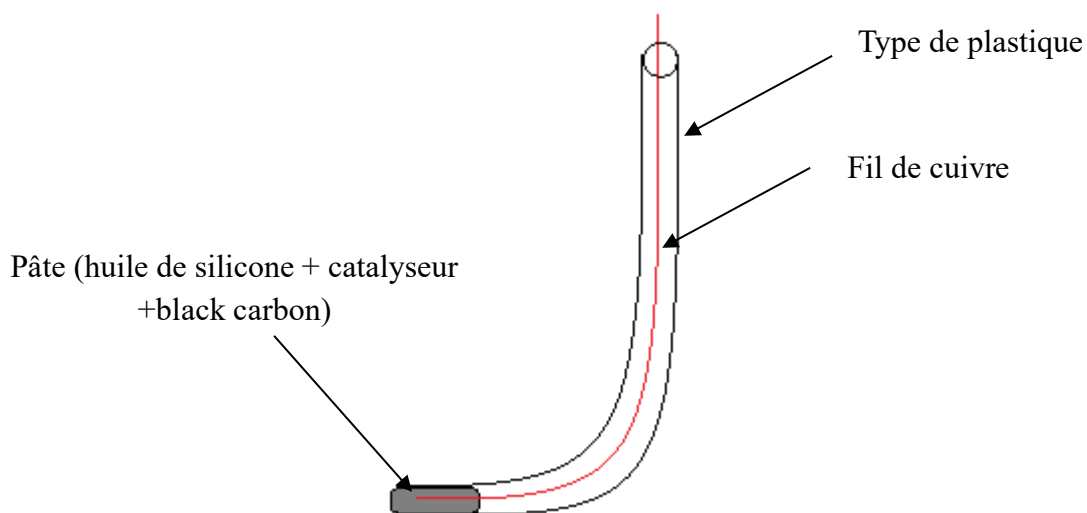
**Figure 3.14 :** Les étapes de la préparation de la dolomite échangé par (NiDo-CPE2)

### 3.4.3.2. Fabrication des électrodes de travail

Dans une deuxième étape, nous avons fabriqué des électrodes à pâte de carbone, désignées respectivement par CuDo-CPE, NiDo-CPE, CuDo-CPE2 et NiDo-CPE2.

#### méthode de synthèse

CuDo-CPE est préparée en mélangeant dans un mortier en agate une certaine quantité de Cu-Do et de l'huile de silicone utilisée comme liant jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. La pâte ainsi obtenue est insérée dans un tube en plastique. Le contact électrique est assuré par l'insertion d'un fil de cuivre dans la pâte. De la même manière les électrodes NiDo – CPE, NiDo-CPE2 et CuDo – CPE2 sont préparées.



**Figure 3.15 :** Schéma d'une électrode préparée par plan A.



### **3.4.4. Procédé d'électro oxydation**

#### **Etude du comportement électrochimique des électrodes modifiées Cu-Do-CPE , Ni-Do – CPE, Cu-Do-CPE2 et Ni-Do – CPE2 vis-à-vis du Glycérol**

Le comportement électrochimique des électrodes modifiées Ni-D-CPE et CuCDo-CPE ainsi que CuDo-CPE 2 et NiDo-CPE2 a été étudié dans 100 ml de solution NaOH 0.2M en présence et en absence du glycérol, dans une température 25°C et ph=12.40.

# Chapitre 4

## Résultats et discussion

### 4.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter et de discuter les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'étude de l'électro-oxydation du glycérol sur l'électrode modifiée par la dolomite dopée avec  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 4.2. Caractérisation physico-chimique

#### 4.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

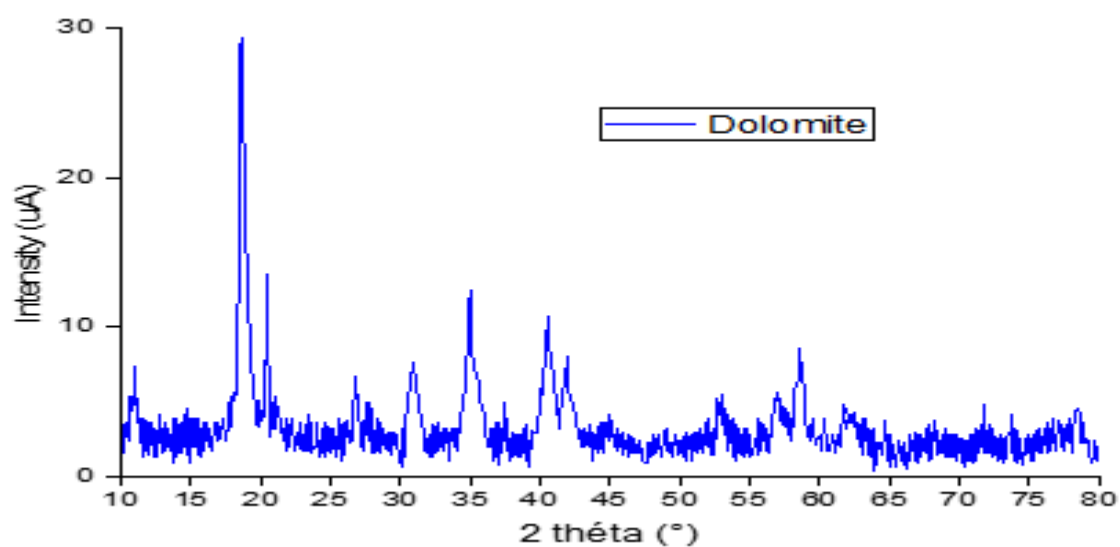


Figure 4.1 : diffraction des rayons X de la dolomite.

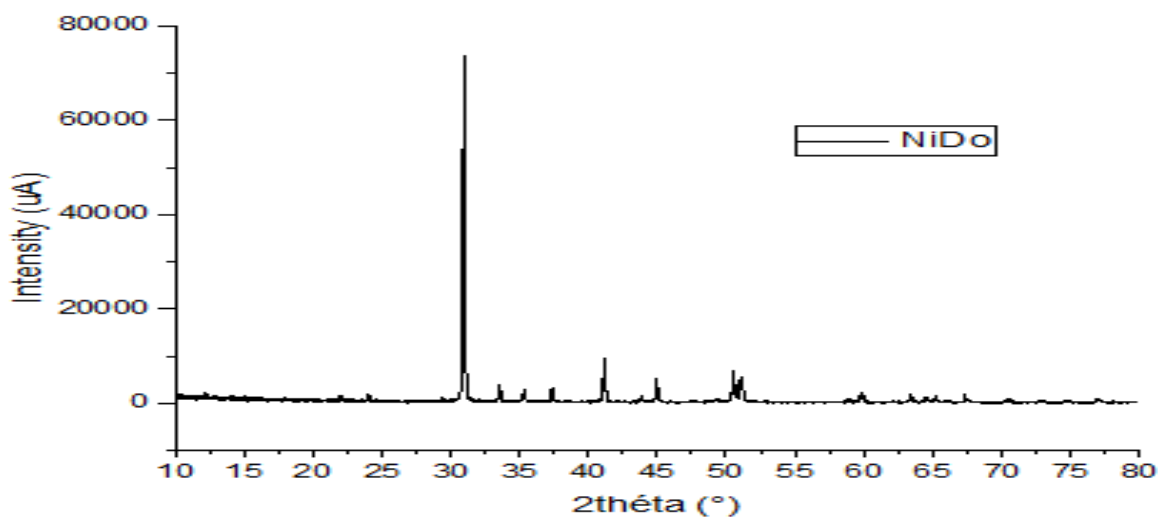
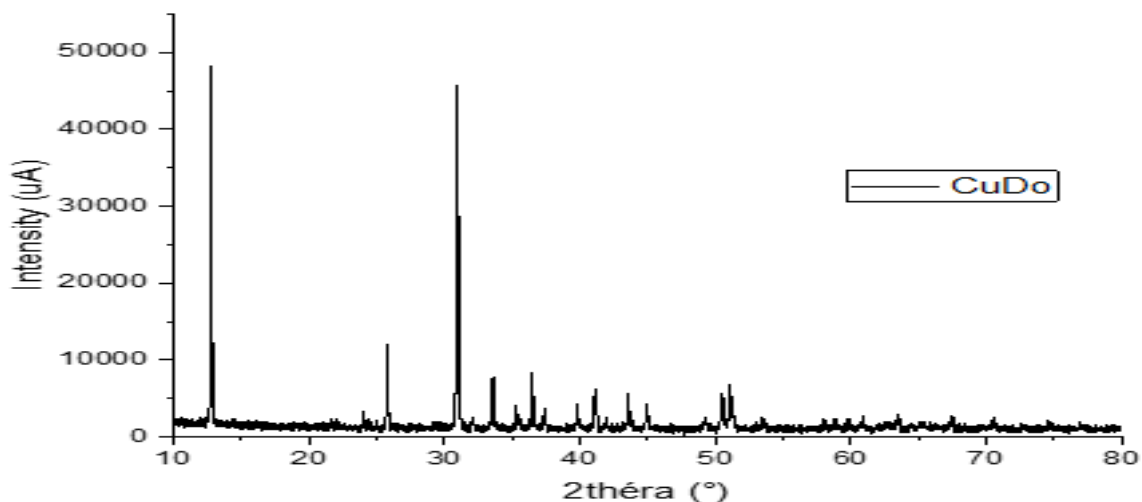


Figure 4.2 : diffraction des rayons X de NiDo



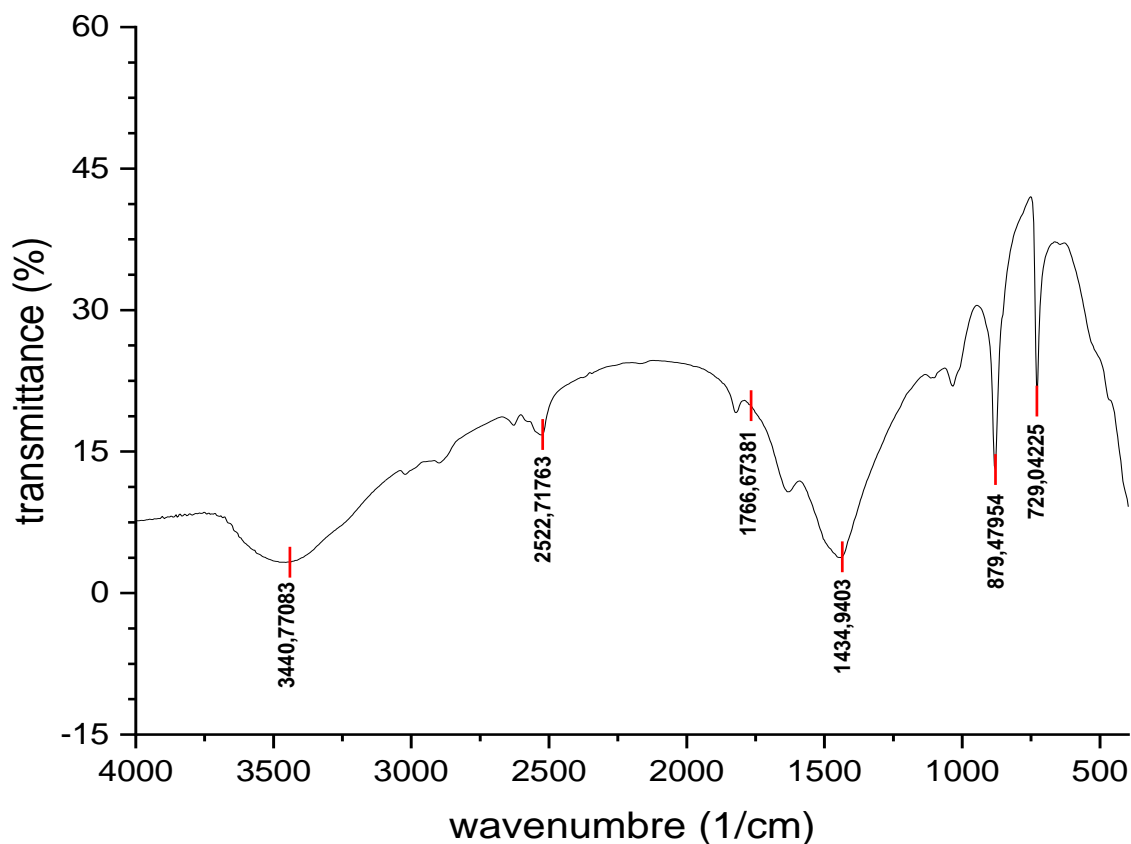
**Figure 4.3 :** *diffraction des rayons X de NiDo*

Les structures cristallines de la dolomite naturelle et dopée au Cu et au Ni ont été caractérisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (XRD) avec un tube à rayons X en céramique Cu  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 0,1540562$  nm) comme indiqué sur les figures 4.1 , 4.2 et 4.3.

- Pour la dolomite naturelle, les pics de diffraction à 30.8, 41.1, 45.0, 50.5, 51.0 et 64.5° sont des pics caractéristiques de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (JCPDS 01-073-2361).
- Pour la dolomite dopée au Cuivre et au Nickel À faible concentration, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  peuvent être incorporés sans altérer la structure de manière notable, mais à des concentrations plus élevées, des modifications des pics de diffraction pourraient être observées, indiquant des changements dans la structure cristalline ou la formation de nouvelles phases.

## 4.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR)

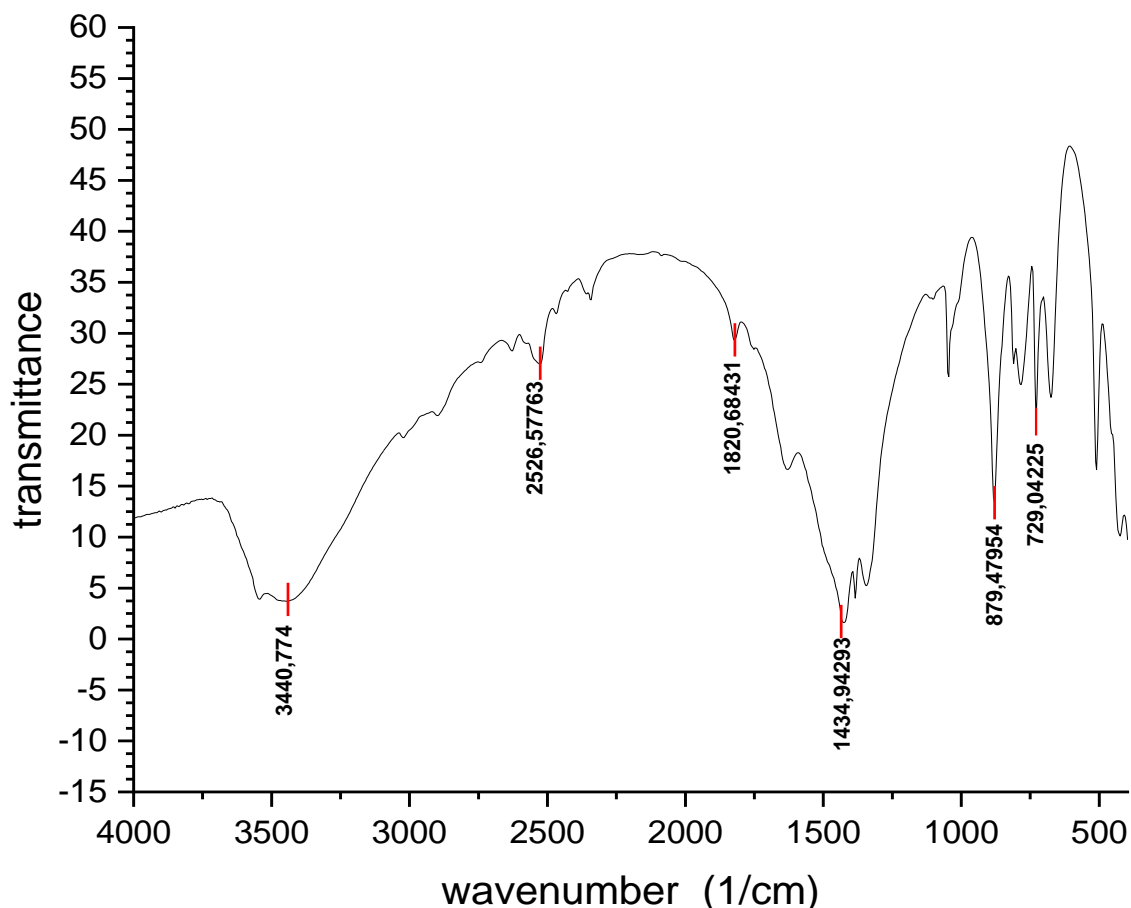
### 4.2.2.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR) de la dolomite



**Figure 4.4 :** Spectres FTIR de la dolomite

Le spectre FTIR de transmittance typique de la dolomite est montré dans la Figure 4.4 , Le spectre FTIR révèle la présence des modes de flexion hors plan, d'étirement asymétrique et de flexion dans le plan des groupes carbonate, caractéristiques de la dolomite naturelle, situés à 879.48, 1434.94 et 729.04  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement [69]. Outre les modes internes, la combinaison des modes de flexion précédents a également été observée à 1766.67 et 2522.72  $\text{cm}^{-1}$  [70]. Enfin, la bande située à 3440.77  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à l'eau liée à l'hydroxyde de la dolomite [71].

#### 4.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR) du CuDo



**Figure 4.5 :** Spectres FTIR de CuDo

Le spectre FTIR de transmittance typique de la dolomite est montré dans la Figure 4.5 , Le spectre FTIR révèle la présence des modes de flexion hors plan, d'étirement asymétrique et de flexion dans le plan des groupes carbonate, caractéristiques de la dolomite naturelle, situés à 879.48, 1434.94 et 729.04  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement [69]. Outre les modes internes, la combinaison des modes de flexion précédents a également été observée à 1820.68 et 2526.57  $\text{cm}^{-1}$  [70]. Enfin, la bande située à 3440.77  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à l'eau liée à l'hydroxyde de la dolomite [71].

Les bandes liées aux liaisons Cu-O apparaissent souvent dans la région des basses fréquences, typiquement en dessous de 600  $\text{cm}^{-1}$ , bien que les positions exactes puissent varier en fonction de la coordination et de la structure du nitrate de cuivre.

### 4.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR) du NiDo

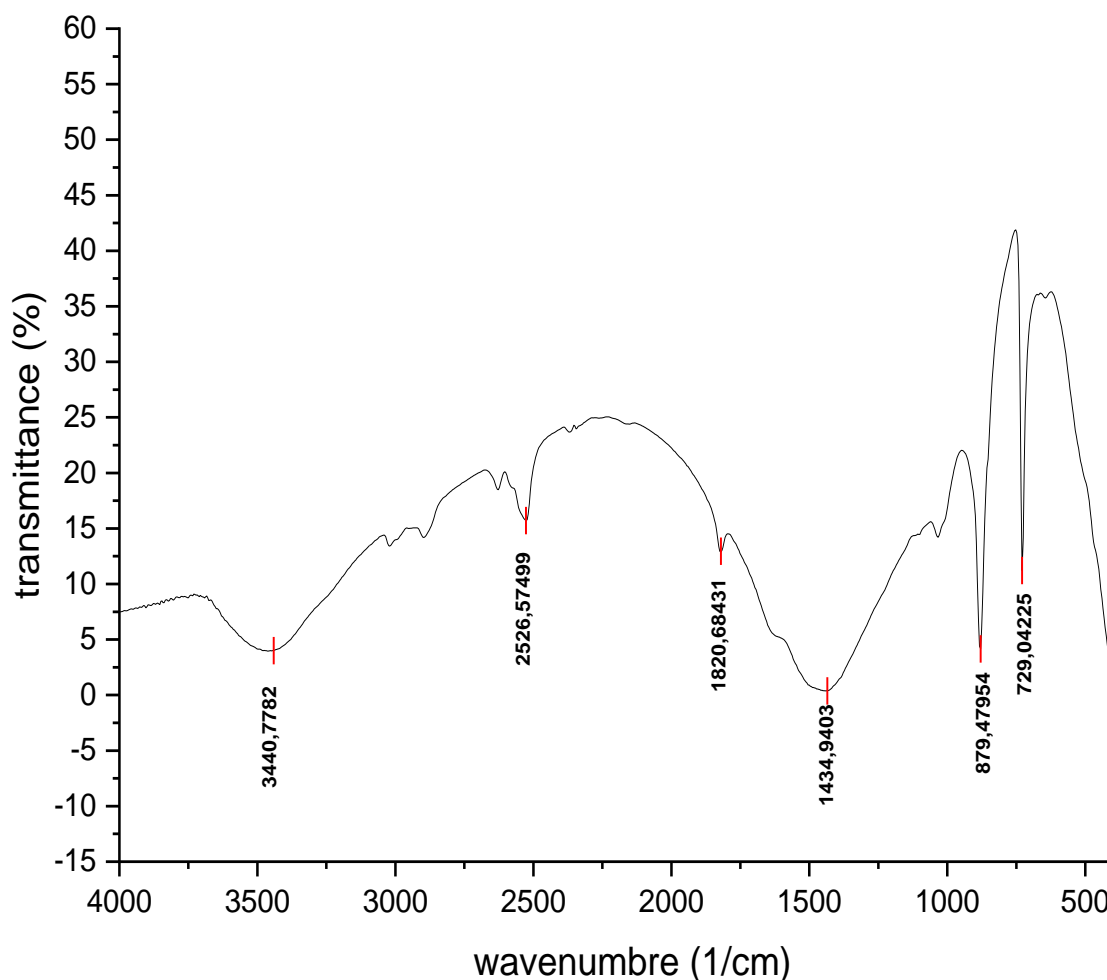


Figure 4.6 : Spectres FTIR de NiDo

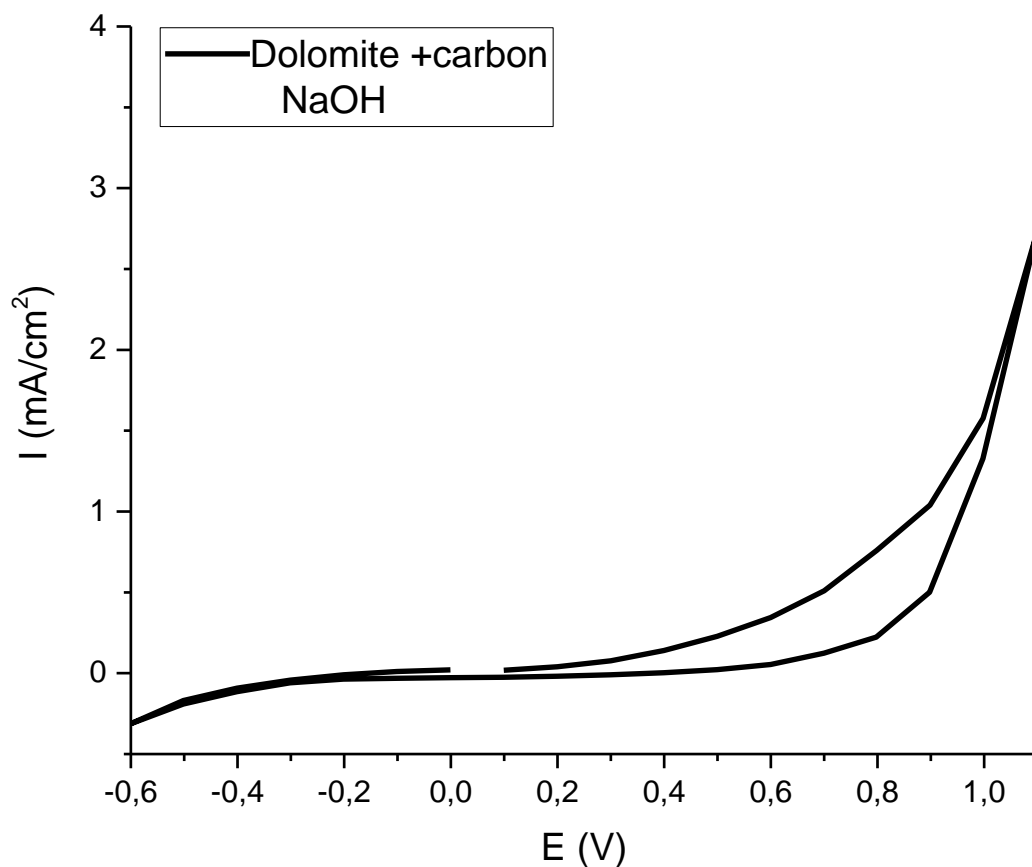
Le spectre FTIR de transmittance typique de la dolomite est montré dans la Figure 4.6 , Le spectre FTIR révèle la présence des modes de flexion hors plan, d'étirement asymétrique et de flexion dans le plan des groupes carbonate, caractéristiques de la dolomite naturelle, situés à 879.48, 1434.94 et 729.04  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement [69]. Outre les modes internes, la combinaison des modes de flexion précédents a également été observée à 1820.68 et 2526.57  $\text{cm}^{-1}$  [70]. Enfin, la bande située à 3440.77  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à l'eau liée à l'hydroxyde de la dolomite [71].

Les bandes correspondant aux vibrations des liaisons Ni-O peuvent être observées dans la région des basses fréquences, généralement en dessous de 600  $\text{cm}^{-1}$ . La position précise dépend de la coordination et de la structure du nitrate de nickel.

### 4.3. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique

#### 4.3.1. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode dolomite+carbon en absence du Glycérol

La figure 4.7 montre le comportement voltammétrique de l'électrode dolomite +Carbon, qui a été étudiée en absence du glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé est entre -0.6 et 1.1 V. avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



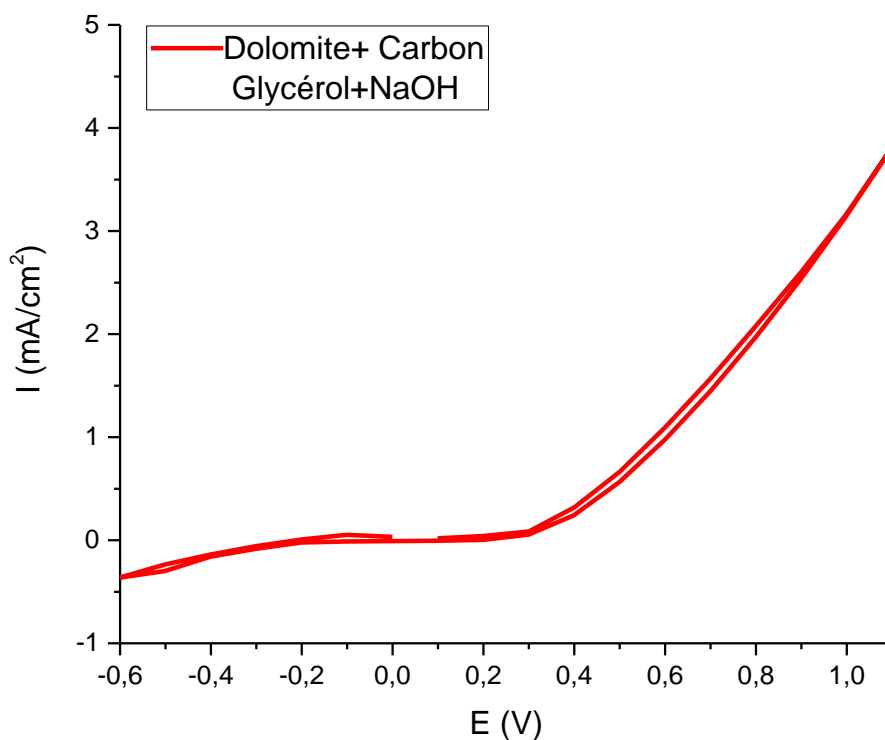
**Figure 4.7 :** Voltammogramme obtenus sur l'électrode dolomite+carbon dans 0.2 M NaOH en absence du Glycérol.

En absence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode dolomite + carbon..



### 4.3.2. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode dolomite+carbon en présence du Glycérol

La figure 4.8 montre le comportement voltammétrique de l'électrode dolomite +carbon, qui a été étudié en présence du glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de balayage du potentiel est entre -0.6 et 1.1 V .avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

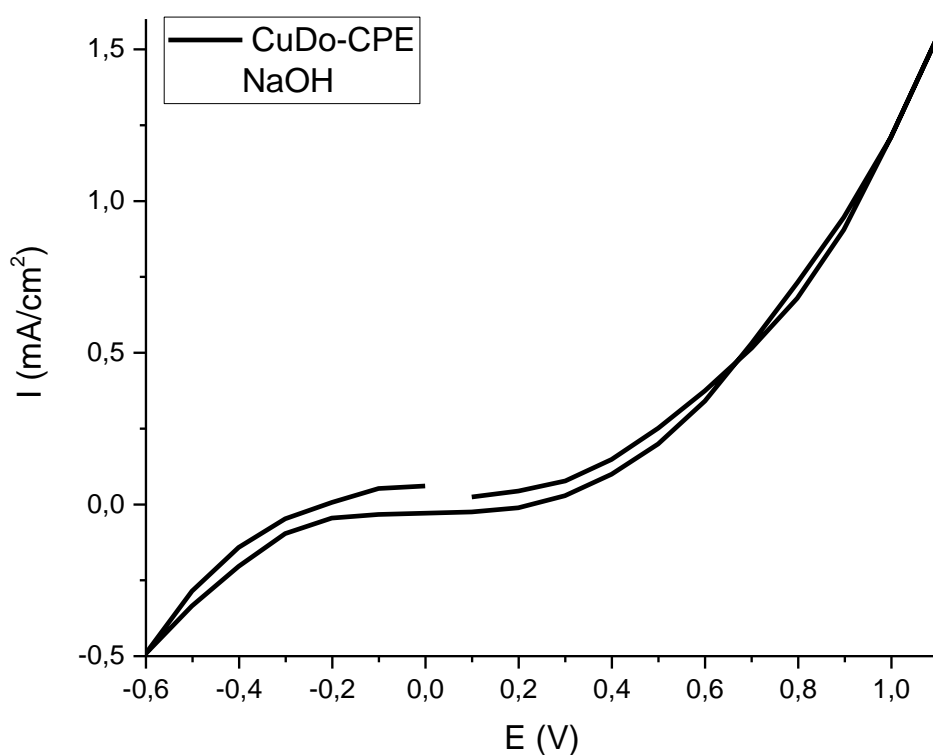


**Figure 4.8 :** Voltammogramme obtenu sur l'électrode dolomite+ carbon dans 0.2M NaOH en présence du Glycérol :  $[\text{Glycérol}] = 0.5 \text{ M}$ .

En présence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode dolomite + carbon.

### 4.3.3. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée par la dolomite dopée au $\text{Cu}^{2+}$ en absence du Glycérol

La figure 4.9 montre le comportement voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par la dolomite dopée au  $\text{Cu}^{2+}$  (CuDo-CPE), qui a été étudié en absence du glycérol, dans une solution de NaOH à 0.2M. Le domaine de potentiel balayé est entre -0.6 et 1.1V avec une vitesse de balayage de 20  $\text{mV s}^{-1}$ .

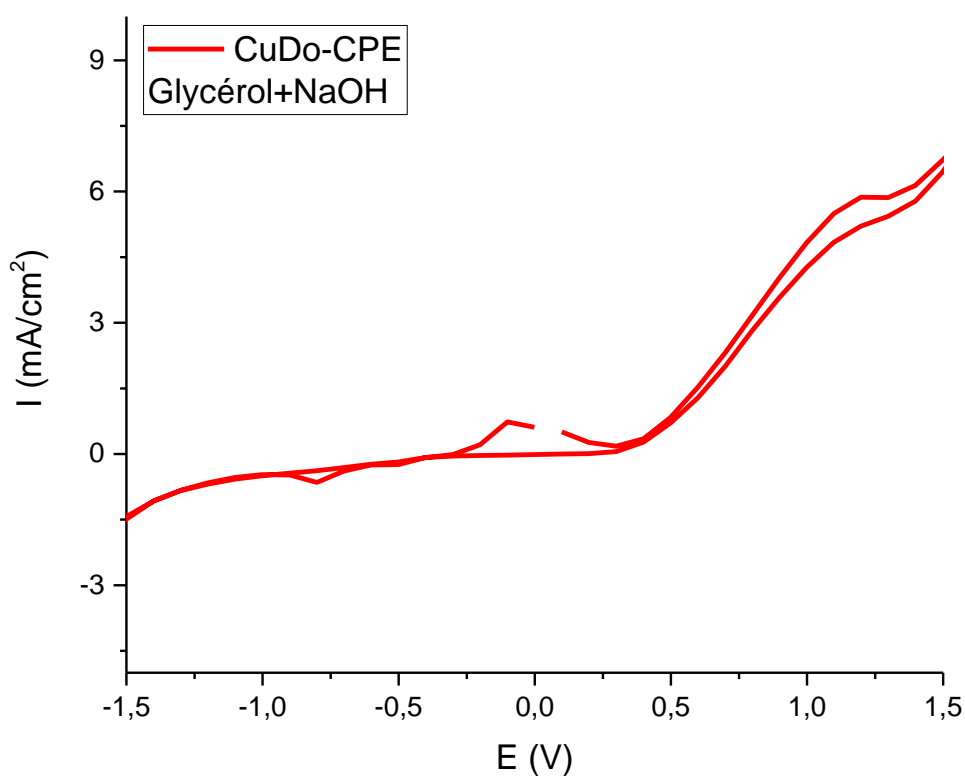


**Figure 4.9 :** Voltammogramme obtenu sur l'électrode CuDo-CPE dans 0.2 M NaOH, en absence du Glycérol

En absence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode modifiée par la dolomite dopée au  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### 4.3.4. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée par la dolomite dopée au $\text{Cu}^{2+}$ présence du Glycérol

La figure 4.10 montre le comportement voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par la dolomite dopée au  $\text{Cu}^{2+}$  (CuDo-CPE), qui a été étudié en présence du glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé est entre -1.5 et 1.5V avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



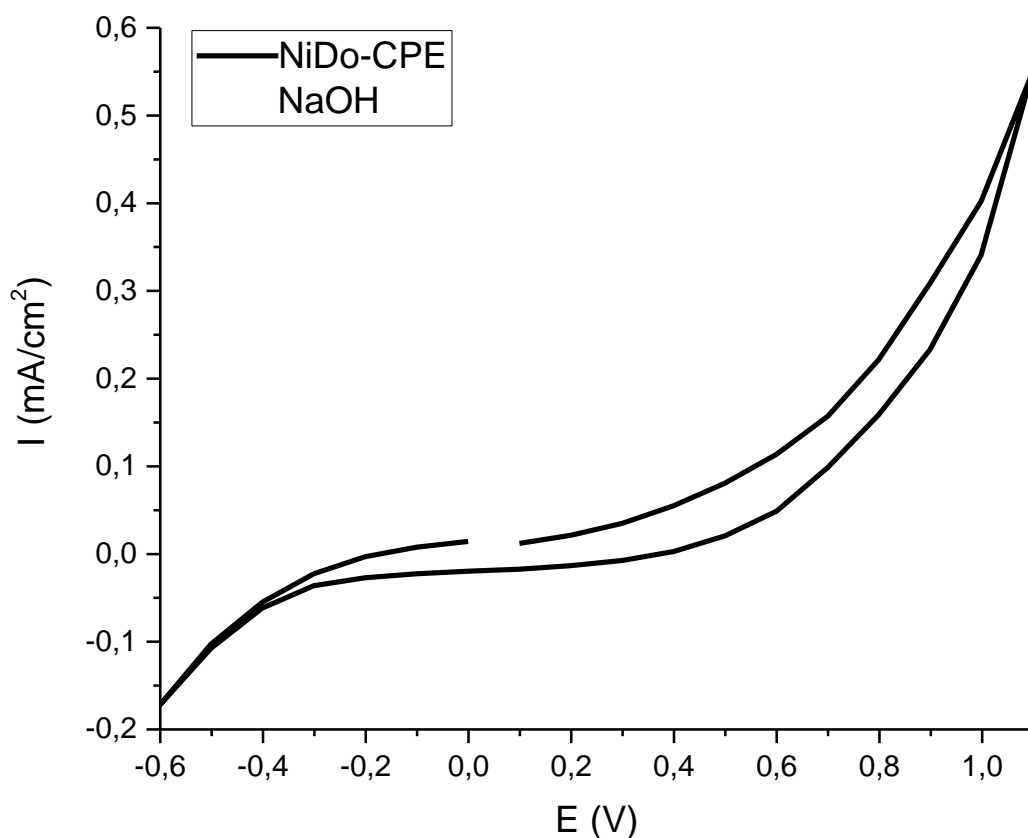
**Figure 4.10:** Voltammogramme obtenu sur l'électrode CuDo-CPE dans 0.2 M NaOH, en présence du Glycérol :  $[\text{Glycérol}] = 0.5 \text{ M}$ .

En présence du Glycérol, un courant de densité plus élevée a été enregistré et un large pic apparaît au potentiel  $E = -0.125 \text{ V}$  donnant une intensité de courant de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , ce qui indique une oxydation électro catalytique du Glycérol sur l'électrode modifiée étudiée.

#### 4.3.5. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée par la dolomite dopée au $\text{Ni}^{2+}$ en absence du Glycérol

Le comportement voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par la dolomite dopée au  $\text{Ni}^{2+}$  (NiDo-CPE) a également été étudié en absence du Glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  est entre  $-0,6\text{V}$  et  $1,1 \text{ V}$ .

Les résultats sont illustrés dans la Figure 4.11

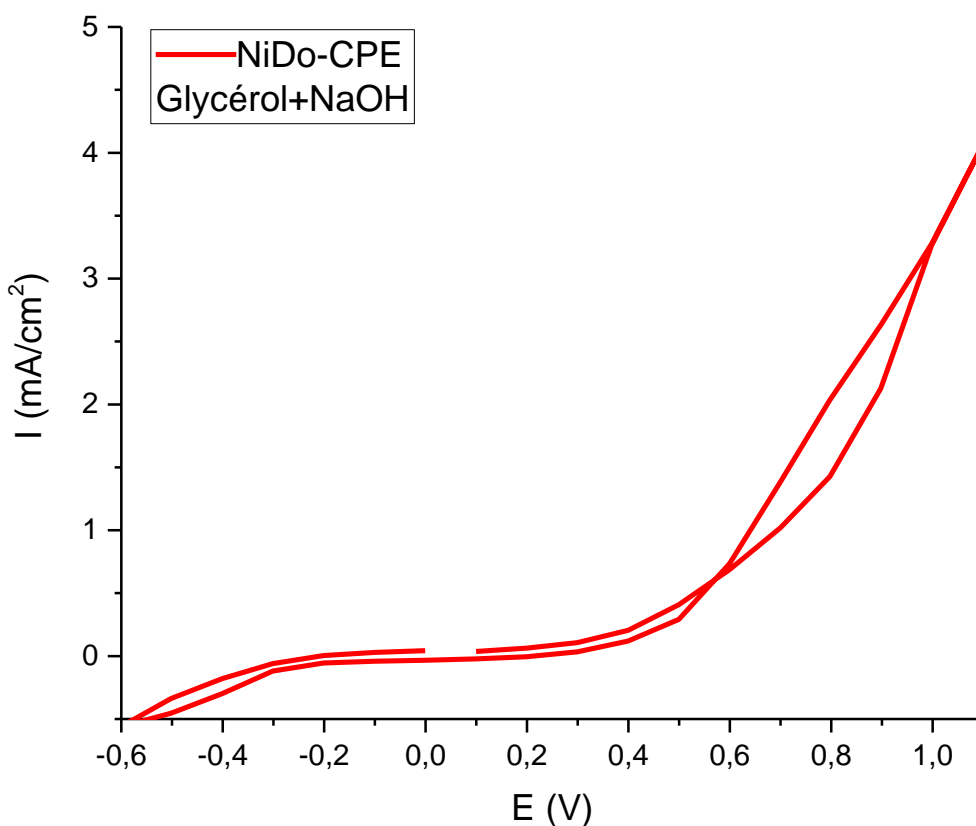


**Figure 4.11 :** Voltammogramme obtenu sur l'électrode NiDo-CPE dans 0.2 M NaOH en absence du Glycérol.

En absence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode modifiée par la dolomite dopée au  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### 4.3.6. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée par la dolomite dopée au $\text{Ni}^{2+}$ en présence du Glycérol

Le comportement voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par la dolomite dopée au  $\text{Ni}^{2+}$  (NiCu-CPE) a également été étudié en présence du Glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  est entre -0,6 et 1.1 V. Les résultats sont illustrés dans la figure 4.12

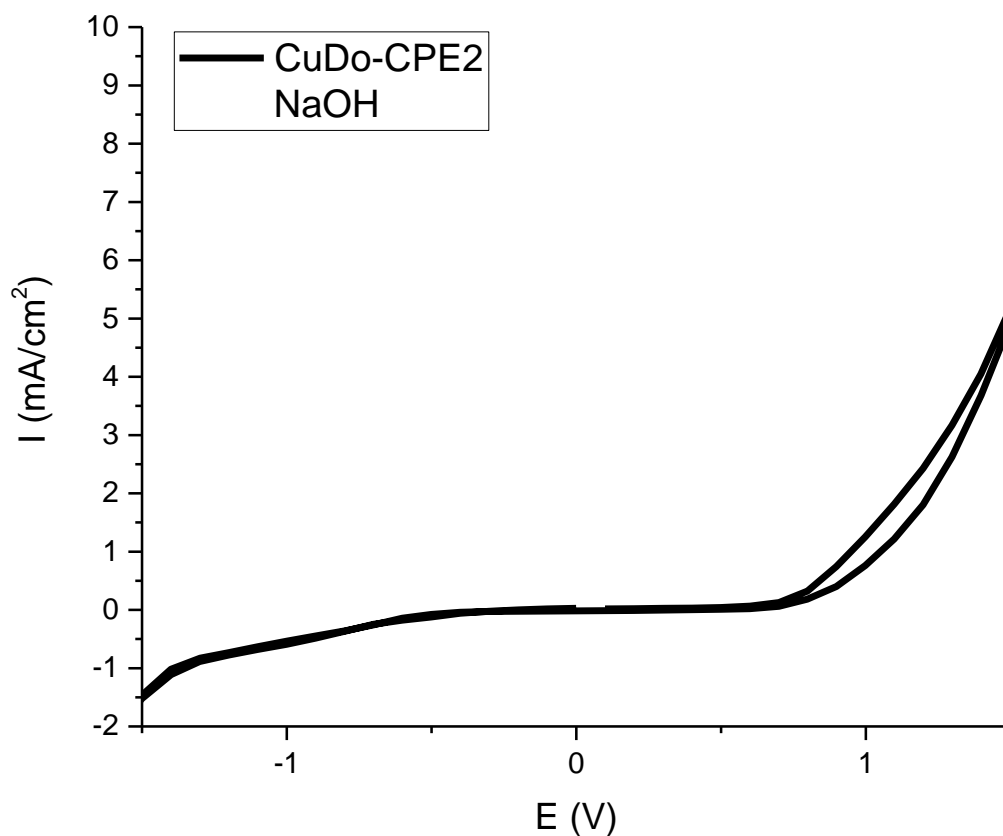


**Figure 4.12 :** Voltammogramme obtenu sur l'électrode NiDo-CPE dans 0.2 M NaOH en présence du Glycérol :  $[\text{Glycérol}] = 0.5 \text{ M}$

En présence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode modifiée par la dolomite dopée au  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### 4.3.7. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode CuDo-CPE2 en absence du Glycérol

La figure 4.13 montre le comportement voltammétrique de l'électrode (CuDo-CPE2), qui a été étudié en absence du Glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  est entre -1.5 et 1.5 V.

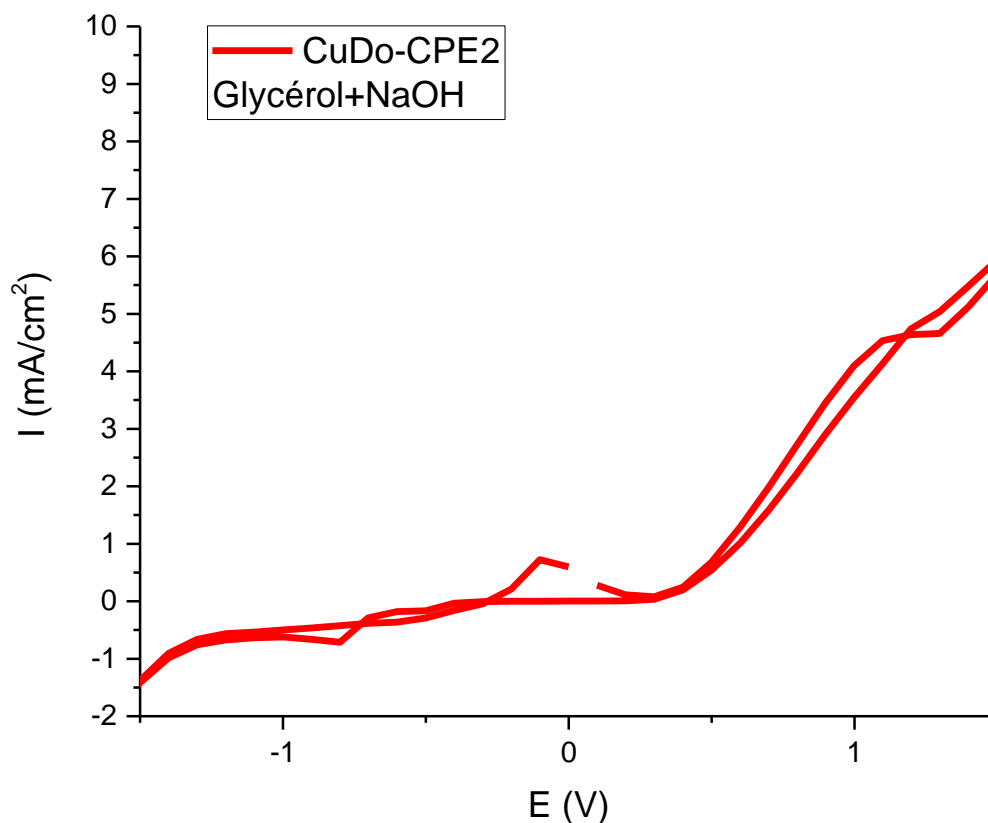


**Figure 4.13 :** Voltammogramme obtenus sur l'électrode CuDo-CPE2 dans 0.2M NaOH en absence du Glycérol

En absence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode CuDo-CPE2.

### 4.3.8. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode CuDo-CPE2 en présence du Glycérol

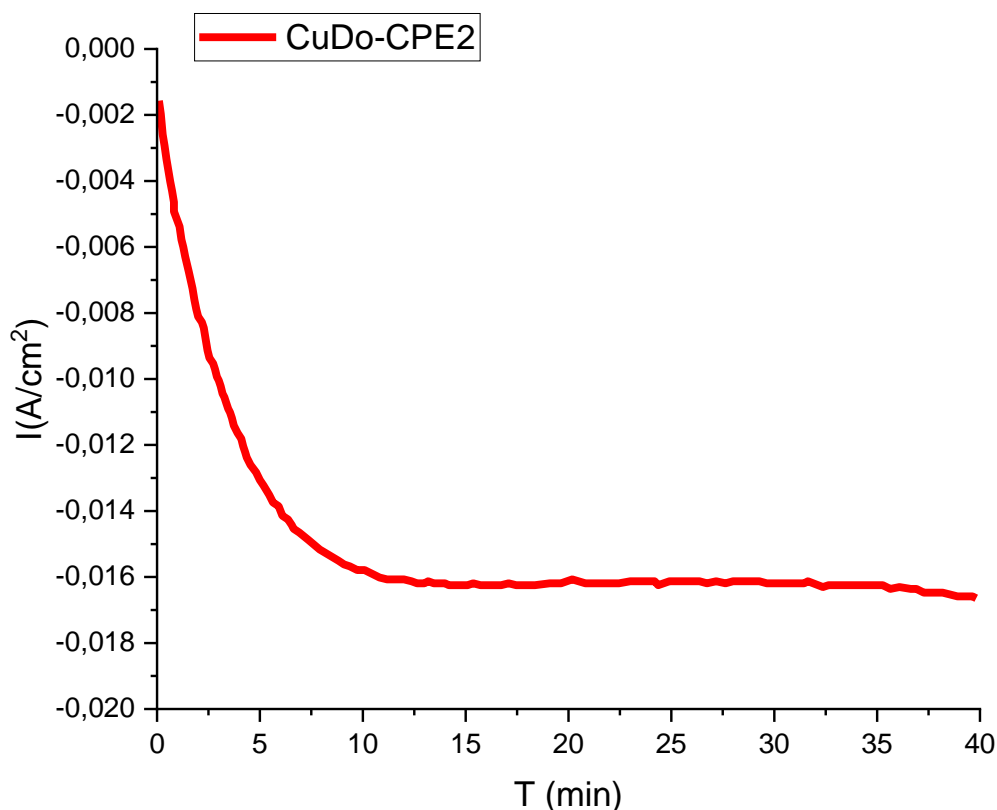
La figure 4.14 montre le comportement voltammétrique de l'électrode (CuDo-CPE2), qui a été étudié en présence du glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  est entre -1.5 et 1.5 V.



**Figure 4.14 :** Voltammogramme obtenu sur l'électrode CuDo-CPE2 dans 0.2M NaOH en présence du Glycérol :  $[\text{Glycérol}] = 0.5 \text{ M}$ .

En présence du Glycérol, un courant de densité plus élevée a été enregistré et un large pic apparaît au potentiel  $E = -0.110 \text{ mV}$  donnant une intensité de courant de  $1.08 \text{ mA/cm}^2$ , ce qui indique une oxydation électro catalytique du Glycérol sur l'électrode étudié.

#### 4.3.8.1. Etude de la Chronoampérométrie de l'électrode CuDo-CPE2



**Figure 4.15 :** Chronoampérométrie enregistré sur l'électrode CuDo-CPE2 au l'intensité  $I=1.1$  mA dans une solution 0.2 M NaOH en présence du glycérol 0.5M.

La figure 4.15 montre l'étude par chronoampérométrie de l'électrode CuDo-CPE2 au l'intensité  $I=1.1$  mA pendant une durée de 40 min dans une solution 0.2 M NaOH en présence de glycérol 0.5M.

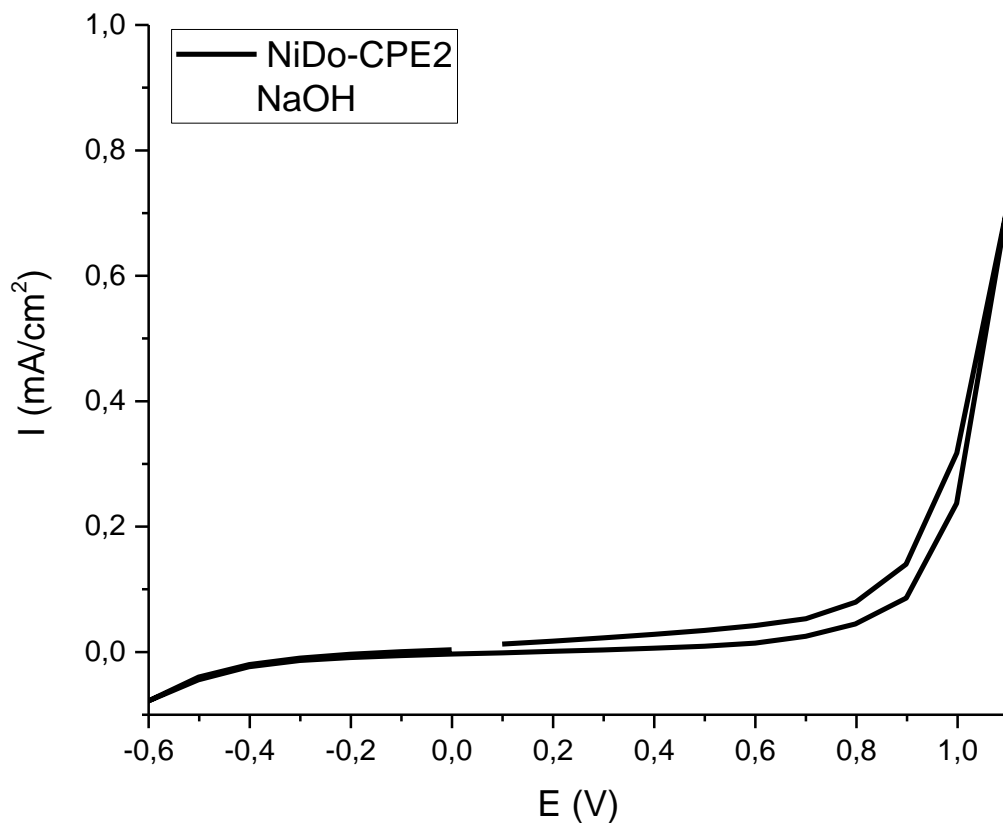
Pour évaluer la stabilité du électrocatalyseur CuDo-CPE2 pour l'oxydation du glycérol dans les conditions de réaction, des mesures de chronoampérométrie (CA) ont été effectuées en appliquant un potentiel de 1,1 mA pendant 40 min. Les résultats correspondants sont présentés dans la Fig 4.9.

Comme indiqué, les densités de courant des électrocatalyseurs ont connu une forte diminution dans les premières secondes et sont restées stables pendant 40 mins. La diminution observée au début pourrait être due à un empoisonnement rapide par des intermédiaires de surface.



### 4.3.9. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode NiDo-CPE2 en absence du Glycérol

La figure 4.16 montre le comportement voltammétrique de l'électrode NiDo-CPE2, qui a été étudié en absence du glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  est entre -0.6 et 1.1 V.

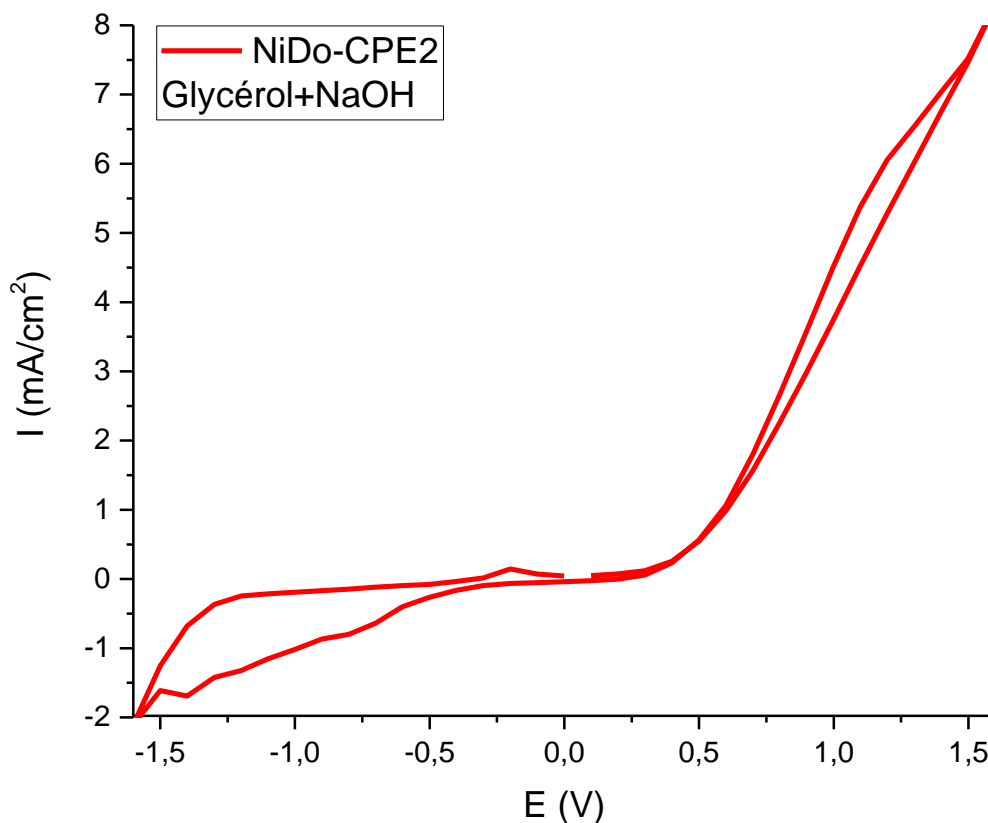


**Figure 4.16 :** Voltammogramme obtenu sur l'électrode NiDo-CPE2 dans 0.2M NaOH en absence du Glycérol

En absence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode NiDo-CPE2.

#### 4.3.10. Etude de la réponse voltampérométrie cyclique de l'électrode NiDo-CPE2 en présence du Glycérol

La figure 4.17 montre le comportement voltammétrique de l'électrode NiDo-CPE2, qui a été étudié en absence du glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  est entre -1.5 et 1.5 V.



**Figure 4.17 :** Voltammogramme obtenu sur l'électrode NiDo-CPE2 dans 0.2M NaOH en présence du Glycérol :  $[\text{Glycérol}] = 0.5 \text{ M}$ .

Sans l'ajout de glycérol dans l'électrolyte, la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) montre un potentiel de début autour de 0,7 V vs Ag/Agcl. Cependant, lorsque le glycérol à 0,5 M a été introduit, la densité de courant a augmenté de manière spectaculaire, accompagnée d'un déplacement clair du potentiel de début à 0,1 V vs Ag/Agcl. Cela indique une facilité accrue de l'oxydation du glycérol par rapport à celle de l'eau par le catalyseur NiDo-CPE2.

## CONCLUSION GENERALE

Cette recherche a principalement porté sur l'étude d'une électrode modifiée, à la fois économique et efficace, pour l'oxydation électrocatalytique du glycérol.

Pour cela, deux électrodes modifiées ont été développées : une électrode à pâte de carbone modifiée avec du dolomite dopé au  $\text{Cu}^{2+}$  et une autre avec de la dolomite dopée au  $\text{Ni}^{2+}$ . Les propriétés électrocatalytiques de ces électrodes ont été évaluées par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie. Le glycérol a été choisi en raison de sa disponibilité et de son intérêt comme combustible dans les piles à combustible à alcool direct.

Les résultats obtenus pour les deux électrodes montrent une réponse distincte en présence et en absence de glycérol. En présence de glycérol, un pic d'oxydation apparaît, indiquant une oxydation électrocatalytique du glycérol sur les électrodes étudiées. En revanche, en absence de glycérol, aucun pic d'oxydation significatif n'a été observé.

En comparant les réponses électrochimiques des différentes électrodes modifiées développées dans ce travail, nous avons constaté que les catalyseurs CuDo-CPE1 et CuDo-CPE2, présentent les meilleures activités pour la réaction d'électro-oxydation du glycérol. Ce qui indique une activité catalytique supérieure que les autres.

Ainsi, nous pouvons conclure que les performances catalytiques sont fortement influencées par la nature et la structure des catalyseurs utilisés. Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour des applications dans le domaine de l'électrocatalyse et soulignent l'importance de poursuivre les recherches sur l'optimisation des catalyseurs afin de rendre les processus chimiques plus durables et efficaces.

Comme perspectives à ce travail, on peut envisager ce qui suit :

- **Exploration de nouveaux électrocatalyseurs** : Rechercher d'autres matériaux à faible coût et présentant une haute efficacité pour l'électro-oxydation du glycérol.
- **Optimisation des électrodes** : Affiner la composition et la structure des électrodes modifiées pour améliorer leurs performances.
- **Études à long terme** : Analyser la stabilité et la durabilité des électrodes sur des périodes prolongées d'utilisation.
- **Applications pratiques** : Tester ces électrodes dans des piles à combustible réelles pour évaluer leur performance en conditions opérationnelles.
- **Techniques de caractérisation avancées** : Utiliser des méthodes de caractérisation plus sophistiquées pour mieux comprendre les mécanismes d'oxydation et l'influence des dopants.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AissatFares ,Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite, Thèse de doctorat ,Université Des Sciences Et De La Technologie Houari Boumediene, 2019
- [2] mondeBenoit Guenot,Etude de matériaux catalytiques pour la conversion électrochimique de l'énergie , Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,2017
- [3] plagliaro,M. ; Rossi M.The future of glycerol. Royal Society of Chemistry. (2010).
- [4] a) A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, Green Chem.2008, 10, 13; b) M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, Angew. Chem., Int. Ed.2007, 46, 4434
- [5] YaoviHolade&Clàudia Morais & S. Arrii-Cacens& K. Servat&T. W. Napporn& K. B. Kokoh, New preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for GlycerolElectrooxidation in Alkaline Medium, Electrocatalysis
- [6] Sorina-NicoletaUdroiu ,Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration mono-chambre , Thèse de doctorat , Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009.
- [7] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Glyc%C3%A9rol>
- [8] Malcouronne,g ; “Transéthérification du glycérol par les alcools gras. Etude physico- chimique de la miscibilité des réactifs en présence de catalyseurs solides” ; thèse de doctorat ;école normale supérieure de LYON, 2015.
- [9] GLYCÉRINE (glycérol) – Encyclopædia Universalis : un article qui retrace l'histoire et l'étymologie du glycérol
- [10] Rahim, s, a ,n ,m; Lee, c, s; Abnisa, f; Aroua, m ,k ;Wan Daud, a,w; Cognet, p; Pérès, y;“A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – A by-product of biodiesel”; Science of the Total Environmen;vol.705, (February2020), p. 135-137.
- [11] KARAM, A. 2010. Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits. Thèse de l'Université de Poitiers.
- [12] NDA-UMAR, U. I., RAMLI, I., TAUFIQ-YAP, Y. H. & MUHAMAD, E. N. 2019. An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. Catalysis, 9, 15
- [13] WOLFSON, A., DLUGY, C. & SHOTLAND, Y. 2007. Glycerol as a green solvent for high product yields and selectivities. Environmental Chemistry Letters, 5, 67-71.
- [14] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-glycerol-3534/>
- [15] « Glycerol [archive] », sur pubchem.ncbi.nlm.nih.gov (consulté le 15 juillet 2022)
- [16] Peter M. Collins, Dictionary of carbohydrates, Boca Raton, CRC Press, 2005, 1282 p. (ISBN 0-8493-3829-8), p. 584-986.
- [17] « Glycérol : définition et explications [archive] », sur AquaPortail (consulté le 4 août 2023).
- [18] Lowen R. Morrison, Procter & Gamble, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology : Glycerol, vol. 12, John Wiley & Sons, 1991, 4<sup>e</sup> éd.
- [19] Bonnot, l ; “Valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux ” ; thèse de doctorat ; université de BORDEAUX, 2017
- [20] A. N. Ergun, Z. O. Kocabas, M. Baysal, A. Yurum, Y. Yurum, Chem. Eng. Commun. 2013, 200, 1057-1070.

- [21] HB International SAS 26 bis, rue de l'Ermitage 95160, Montmorency, France.
- [22] Samira Zaher. Catalyse homogène verte pour la valorisation des bioressources abondantes : glycérol et CO<sub>2</sub>. Catalyse. Université de Lyon, 2020. Français.
- [23] SAMBOU, m ; "Chimie du glycérol pour la synthèse de dérivés du glycérol applicables comme solvants ou diluants réactifs" ;thèse de doctorat ; Institut national polytechnique de TOULOUSE,2005
- [24] Tan, h, w; Abdul Aziz, a, r; Aroua, m, k; "Glycerol production and its applications as a raw material: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol .27, (November2013),P.118-127
- [25] Houache,m,s,e;Hughes,k;Baranova,e,a;"Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol";*Sustainable Energy & Fuels*,*Sustainable Energy Fuels*;vol.3,n°8,(MAY 2019),p1892-1915.
- [26] Anitha, m;Kamarudin,s.k;, Kofli,n,t;"The potential of glycerol as a value-added commodity";*Chemical Engineering Journal*;vol.295,(July 2016),P.119-130.
- [27] Nomanbhay,s;Hussein,r;Ong, m,y;"Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis:a review";*Green Chemistry Letters and Reviews*;vol.11,n°2,(March2018),p.135-157.
- [28] A. Marchionni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, Y. Chen, J. Filippi, P. Fornasiero, A. Lavacchi, H. Miller, L. Wang, F. Vizza, *ChemSusChem* 6 (2013) 518–528
- [29] [Zalineeva Anna,Influenced'une modification par des éléments du groupe p de catalyseurs de palladium nanostructurés sIr loxydation électrocatalytique du glycérol,these de doctorat,université de PDitiers,2014].
- [30] Cognet, p; Lucchese, y ; Fabre, p ; Reynes, o ; " Mise au point d'un procédé électrochimique de valorisation du glycérol " ; Rapport final-projet plus glyvalelec.
- [31] Len, c; Luque, r; "Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview"; *Sustain Chem Process*; vol. 2, n°1,( January 2014),p.1-10.
- [32] Bagheri, s; Julkapli, n, m; Yehye, w, a; "Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products"; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; vol. 41, (January 2015), P.113–127.
- [33] Nomanbhay, s; Hussein, r; Ong, m, y; "Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review"; *Green Chemistry Letters and Reviews*; vol. 11, n°2, (March2018), p.135-157.
- [34] Q.Yang, M.P.Kapoor, S.Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002) 9694.
- [35] J.A.Melero, R.van Grieken, G.Morales, *Chem. Rev.*, 106, (2006) 3790
- [36] Garlapati, v, k ; Shankar, u ; Budhiraja, a ; "Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products"; *Biotechnology Reports*; vol. 9, (March 2016),P.9–14.
- [37] Lee Ching Shya : Study of glycerol electrochemical conversion into added-value compounds, thèse de doctorat, institut national poly technique- Toulouse- France, 2016.
- [38] [Anna Zalineeva, Stève Baranton, Christophe Coutanceau, How do Bi-modified palladium nanoparticlesworktowardsglycerolelectrooxidation? An in situ FTIR study.*Electrochimica Acta* 176 (2015) 705–717].
- [39] Regiani M.L.M. Sandrini, Juliane Renata Sempionatto, Enrique Herrero, Juan M. Feliu,JanainaSouza-Garcia, Camilo A. Angelucci, Mechanistic aspects of glycerolelectrooxidation on Pt(111) electrode in alkaline media, *Electrochemistry Communications* 86 (2018) 149–152].

- [40] Amanda Cristina Garcia, Manuel J. Kolb, Chris van Nierop y Sanchez, Jan Vos, Yuvraj Y. Birdja, Youngkook Kwon, Germano Tremiliosi-Filho, and Marc T.M. Koper, Strong impact of platinum surface structure on primary and secondary alcohol oxidation during electro-oxidation of glycerol, ACS Catal., • DOI: 10.1021/acscatal.6b007092016
- [41] Marie-Lise Tremblay, Caractérisation de l'activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine pour l'électro-oxydation de l'éthanol à l'aide des microélectrodes à cavité et de la spectroscopie d'impédance électrochimique, Thèse de doctorat, Université du Québec, 2011 .
- [42] Hammoum Malika , Melle Haddadi Thafsouth, modélisation et simulation d'une pile à combustible (SOFC), Mémoire de fin d'études , Université Mouloud Mammeri de Tizi- Ouzou, 2011-2012.
- [43] Abir Boucetta, Modélisation 2D d'une pile à combustible type PEMFC pour une application embarquée, Thèse de doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra, 2019
- [44] Coradia Int « le premier train à hydrogène au monde », septembre 2016, <https://www.alstom.com/fr/nos-solutions/materiel-roulant/coradia-ilint-le-premier-train-hydrogene-au-monde>
- [45] Audric DOCHE, « Hydrogène : Toyota persiste et signe », 28 mai 2018, <https://www.caradisiac.com/hydrogene-toyota-persiste-et-signe-168534.htm>
- [46] Michaël TORREGROSSA, « Mercedes GLC F-Cell : le SUV à hydrogène en version définitive à Francfort, mercedes-glc-f-cell-iaa-2017.jpg », 13 septembre 2017, <https://www.automobile-propre.com/mercedes-glc-f-cell-suv-a-hydrogene-version-definitive-a-francfort/>
- [47] Wolfgang BREDOW, « Diamond HK36 Super Dimona, dimona.jpg »,
- [48] La pile à combustible d'Energy Observer », 9 janvier 2019, <http://www.energy-observer.org/actu/fr/la-pile-a-combustible-denergy-observer/>
- [49] Enerzine, « Panasonic mise sur les piles à combustible résidentielles, 6 septembre 2011, <http://www.enerzine.com/panasonic-mise-sur-les-piles-a-combustible-residentielles/13353-2011-09>
- [50] Abir Boucetta, Modélisation 2D d'une pile à combustible type PEMFC pour une application embarquée, Thèse de doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra, 2019 .
- [51] Charef Fahima, Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse, Mémoire de MAGISTER, Université Ferhat Abbas De Setif, 2011
- [52] Abdoune Sonia, Slimani Nedjima, Synthèse et caractérisation du Cobalt par l'extrait de la plante romarin et son application comme capteur électrochimique pour la détection des sulfites, Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira Bejaia, 2018.
- [53] Nzone Fomena Nadège , Développement D'électrocatalyseurs à Base De Platine Pour La Détection De L'ammoniaque, Thèse de doctorat, Université du Québec, 2017
- [54] Adjou Zoulikha, Saadi Soraya, Synthèse et caractérisation des copolymères conducteurs ((PPySDS /PPy) et (PANI/ PPy)) déposés sur un substrat en papier. Application à l'oxydation des sulfites et à la réduction des nitrates, Mémoire de fin d'études, Université A.Mira-Bejaia, 2016.
- [55] monde Benoit Guenot, Etude de matériaux catalytiques pour la conversion électrochimique de l'énergie , Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2017
- [56] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).

- [57] Benmebrouk Samia, Mokaddam Rabab, *Electrodéposition et caractérisation oxyde de titane sur verre conducteur*, Mémoire de fin d'études, Université d'EL Oued, 2014.
- [58] HASSAIN Chérifa, Contribution à l'étude des catalyseurs VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> Application à la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde, Mémoire de Master, UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA, 2020.
- [59] Benghennit Mohammed, Mise en œuvre de la chronoampérométrie et de la voltamétrie cyclique pour la conception d'une pile à combustible microbienne, Mémoire De Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2015/ 2016.
- [60] Xun Wang. e. al, «Comparative study of M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M=Cu, Fe and Ni) supported on dolomite for syngas production via chemical looping reforming with toluene,» *Energy Conversion and Management* 199, 2019.
- [61] Md Waliul Islam, «A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal,» *Fuel* 267, 2020.
- [62] Mohamed AMRANE, «ANALYSE STADIALE DE LA "DOLOMIE DU CHEMARIKH"(AÏN OUARKA, MONT DES KSOUR)», Mémoire de Magister, UNIVERSITE D'ORAN, 2011.
- [63] Mme ZIANE Samira, ETUDE DES EQUILIBRES DE COADSORPTION DE POLLUANTS PAR DES SOLIDES DOLOMITIQUES, Thèse de doctorat en sciences, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2015.
- [64] Haroune Badiaa ,Kaim Samra, Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs , Mémoire de Fin d'études , Université A. Mira – Bejaia , 2019.
- [65] Tarik Attar, *Dosage De Quelques Elements Trace (Zn, Cd, Pb, Se, Cu) Dans Le Sang Par Polarographie à Redissolution*, Thèse de doctorat, l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, Algérie, 2019.
- [66] Kerdoud Djahida, Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couche de TiO<sub>2</sub> en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2005 .
- [67] Amina Alouache, Synthèse, caractérisation et étude électrochimique de nouvelles structures bases de Schiff bidentates et leurs complexes - Identification par rayons-X, Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Setif-1, 2019.
- [68] <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/handle/123456789/10125>
- [69] K. Gallucci, F. Paolini, L.D. Felice, C. Courson, P.U. Foscolo, A. Kiennemann, SEM analysis application to study CO<sub>2</sub> capture by means of dolomite, *Diffus. Fundam.* 7 (2007) 5.1–5.11..
- [70] S. Gunasekaran, G. Angalaban, Thermal decomposition of natural dolomite, *Bull. Mater. Sci.* 30 (2007) 339–344.
- [71] Correia, Leandro Marques; Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production, *Chemical Engineering Journal* 269 (2015) 35–43.