

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

Oxydation électrocatalytique du glycérol

Présenté par :

TOUIL Fella

Encadré par :

Dr.HAMITOUCHE Houria

Co-promotrice :

BENAISSA Asma

Année universitaire 2019/2020

Résumé

Le glycérol a connu une quantité en excès ces dernières années dues au développement croissant de l'industrie du biocarburant en particulier le biodiesel car sa production permet d'obtenir le glycérol comme sous-produit, cela fait que la valeur du glycérol diminue sur le marché mondial. La conversion de ce dernier en produits de valeur ajoutée est la seule solution pour le valoriser.

L'une des voies de valorisation est la synthèse électrochimique qui est une méthode simple, robuste, et verte pour la transformation du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. Ce procédé de synthèse montre de nombreux avantages, parmi lesquels : les réactions sont effectuées dans des milieux aqueux à basse température et à pression atmosphérique, l'activité et la sélectivité de la réaction peuvent être contrôlées par les paramètres de fonctionnement. Dans ce contexte Cinq de ces paramètres sont étudiés : les métaux des électrodes, pH d'électrolyte, le potentiel appliqué et densité de courant, la température de réaction et l'ajout des additifs.

Les résultats obtenus montrent que la synthèse de nouveaux matériaux hybrides et l'ajout des additifs favorisent une meilleure sélectivité des produits ainsi que la conversion du glycérol est améliorée en augmentant le pH, la densité de courant et la température de la réaction.

Mots clés : Glycérol, électro-oxydation, électro-réduction, électrolyse.

Abstract

Glycerol has been in excess in recent years due to the growing development of the biofuel industry, especially biodiesel, as its production allows glycerol to be obtained as a by-product, which means that the value of glycerol is decreasing on the world market. The conversion of the latter into value added products is the only solution for the valorized.

One of the ways of valorization is electrochemical synthesis which is a simple, robust, and green method for the transformation of glycerol into higher value added products. This synthesis process has many advantages, among which: the reactions are carried out in aqueous media at low temperature and atmospheric pressure, the activity and selectivity of the reaction can be controlled by the operating parameters. In this context five of these parameters are studied: electrode metals, electrolyte pH, applied potential and current density, reaction temperature and addition of additives.

The results obtained show that the synthesis of new hybrid materials and the addition of additives promote a better selectivity of the products as well as the conversion of glycerol is improved by increasing the pH, current density and temperature of the reaction.

Key words: Glycerol, electro-oxidation, electro-reduction, electrolysis.

ملخص

لقد عرف الجلوسين كمية زائدة في السنوات الأخيرة بسبب التطور المتزايد لصناعة الوقود الحيوي وخاصة الديزل الحيوي لأن إنتاجه يسمح بالحصول على الجلوسين كمنتج ثانوي ، وهذا يؤدي إلى انخفاض قيمة الجلوسين في السوق العالمي. ان تحويل هذا الاخير الى منتجات ذات قيمة مضافة هو الحل الوحيد للرفع من قيمته.

أحد طرق التقييم هو التوليف الكهروكيميائي وهو طريقة بسيطة وقوية وخضراء لتحويل الجلوسين إلى منتجات ذات قيمة مضافة أعلى. تظهر عملية التوليف هذه العديد من المزايا ، من بينها: يتم إجراء التفاعلات في وسط مائي عند درجة حرارة منخفضة وعند الضغط الجوي ، ويمكن التحكم في نشاط وانتقائية التفاعل بواسطة معلمات التشغيل. في هذا السياق ، تمت دراسة خمسة من هذه المعلمات: معادن الأقطاب الكهربائية ، ودرجة الحموضة في المنحل بالكهرباء ، وكثافة الجهد والتيار المطبقين ، ودرجة حرارة التفاعل وإضافة المواد المضافة.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن توليف المواد الهجينة الجديدة وإضافة المواد المضافة تعزز انتقائية أفضل للمنتج وكذلك تحسين تحويل الجلوسين عن طريق زيادة الرقم الهيدروجيني وكثافة التيار ودرجة حرارة التفاعل.

الكلمات المفتاحية: الجلوسين ، الأكسدة الكهربائية ، الارجاع الكهربائي ، التحليل الكهربائي

Remerciements

Tous d'abord je remercie Dieu le tout puissant et miséricordieux qui ma a donné le courage afin d'achever ce modeste travail faisant l'objet du mémoire de fin d'étude.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directeur de mémoire Madame H. HAMITOUCHE, ainsi que Mlle A. BENAÏSSA en tant que Co- promotrice, pour leur patience, disponibilité et surtout leur judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de l'université de BLIDA1 en particulier celle du département de Génie de Procédés

Mes remerciements vont également aux membres de jurys qui ont bien voulu examiner et juger ce travail.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au parachèvement de ce projet de fin d'études, soit par leur savoir scientifique ou par leur amitié.

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Maamar.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon adorable mère Hayet.

A ma chère sœur Ihcene et mon frère Mohammed qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A mon adorable nièce Maria qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A ma meilleure amie, cousine et ma confidente Ikram qui est toujours là pour moi. Que Dieu la protège et lui offre la chance et le bonheur

A mes grands-mères, mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A tous les cousins, les voisins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : GLYCEROL	4
I.1 Généralités	4
I.2 Propriétés physique et chimique.....	6
I.3 Comparaison des formes de glycérol.....	7
I.4 Marché du glycérol	8
I.5 Applications du glycérol	10
I.6 L'importance de la valorisation du glycérol.....	11
I.7 Méthodes de conversion du glycérol	12
I.7.1 Conversion chimique	12
I.7.2 Conversion biologique	14
I.7.3 Conversion électrochimique.....	15
CHAPITRE 2 : CONVERSION ELECTROCHIMIQUE	17
II.1 Définition et fonctionnement.....	17
II.2 Les dérivés de glycérol issus de la conversion électrochimique	19
II.3 Effet des paramètres sur les mécanismes et les performances de réaction	26
II.3.1 Matériaux des électrodes	26
II.3.2 pH de l'électrolyte	36
II.3.3 Potentiel appliqué et densité de courant	39
II.3.4 Température de réaction	42
II.3.5 Additifs :	44
II.4 Les techniques de caractérisation des produits issus de la conversion électrochimique du glycérol	46
II.4.1 Les méthodes électrochimiques	46
II.4.2 Les méthodes chimiques :	48
CONCLUSION	49
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	51

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: voies de production du glycérol [10].	5
Figure 1. 2: principales sources du glycérol en1999 et 2009[10].	5
Figure 1.3: Production mondiale de glycérol brut –secteur de New York.valeurs réelles et projetées, 2000-2025[20]	9
Figure 1.4: applications industrielles du glycérol [10].	11
Figure 1.5: Réaction de transestérification démontrée pour la production de biodiesel et de glycérol, suivie de différentes conversions catalytiques du glycérol en produits chimiques à valeur ajoutée	16
Figure 2.1: Principes de fonctionnement de a) la pile à combustible AEM, b) l'électrolyse AEM, c) la pile à combustible PEM et d) l'électrolyse PEM [4].	19
Figure 2.2 : Mécanisme d'oxydation du glycérol sur des électrodes en platine et en or en milieu alcalin [4].	28
Figure 2.3: Voie de réaction générale de l'électro-oxydation du glycérol sur des électrodes à base de Pt incorporées avec des métaux du groupe d en milieu alcalin [4].	35
Figure 2.4 : Voie de réaction générale de l'électro-oxydation du glycérol sur des électrodes à base de Pt incorporées avec des métaux du groupe p en milieu acide [4].	36
Figure 2.5: oxydation du glycérol catalysée par l'AuPt (15% Pt _{surf}) dans le glycérol 0,5 M dans des solutions de KOH de différentes concentrations [18].	38
Figure 2.6: Voie d'électro-oxydation du glycérol sur une électrode de platine en milieu acide à 0,75 V et 1,30 V par rapport à la RHE [7]	40
Figure 2.7: Distribution des produits de la RGE après 24 h d'électrolyse pour les différents électro-catalyseurs [36]	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Origines, en 2018 et 1999, du glycérol brut produit, sur une production mondiale [12].	5
Tableau 1.2: les propriétés physico-chimiques du glycérol.....	6
Tableau 1.3: Paramètres de qualité des différentes catégories de glycérol [15].....	8
Tableau 1.4: La consommation de glycérol brut, en 2017 dans le monde [12].....	9
Tableau 2.1: produits dérivés de glycérol obtenu par conversion électrochimique [4]	20

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS

PKM : polyketamalonate

MTBE : éther méthyltertiobutylique

GTBE : glycérol éther tertiobutylique

GEOR : électro-oxydation du glycérol

RGE : électro réduction du glycérol

MEA : membrane échangeuse d'anions

MEP : membrane échangeuse de proton

GLAD : Glycéraldéhyde

DHA : Dihydroxyacétone

GA : Acide glycolique

GLA : Acide glycérique

AL : Acide lactique

AT : Acide tartronique

AA : Acide acétique

OA : Acide oxalique

FA : Acide formique

1,2-PDO : 1,2-Propanediol

1,3-PDO : 1,3-Propanediol

EHR : électrode d'hydrogène réversible

ads : adsorbé

MWCNT: multi-walled carbone nanotube

non-Pt : métaux non platinique (non nobles)

ACC : composite de charbon actif

CBD : composite de noire de carbone et de diamant

NC : nano cube

NP : nano particule

EDNC : nano cube avec une structure excavée et dendritique

CNT : nano tube de carbone

DGFC : piles à combustible à glycérol directe

SHE : électrode standard à hydrogène

MEB : microscopie électronique à balayage

CV : voltampérométrie cyclique

HPLC : chromatographie liquide haute performance

TEM : microscopie électronique à transmission

EDX : rayons X élémentaire à énergie dispersée

FITR in situ : la spectroscopie in situ à transformée de Fourier

CPG : chromatographie en phase gazeuse

INTRODUCTION

La dépendance à l'égard d'une seule source de combustible, l'épuisement progressif des ressources énergétique fossiles non renouvelables, le changement climatique ainsi que la gravité de pollution environnementale nous ont sollicités à approfondir l'usage global des énergies propre, renouvelables et durables.

Les biocarburants sont le meilleur moyen d'assurer un approvisionnement en énergie plus propre et renouvelable, qui permet de compléter l'offre de pétrole ou de s'y substituer complètement, tout en protégeant l'environnement. Par exemple, la production de biodiesel est un facteur clé pour montrer notre engagement à réduire les émissions totales de gaz à effet de serre et de dioxyde de carbone (CO₂) au cours des décennies à venir [1].

Le biodiesel est produit à partir de la transestérification d'huiles végétales et de graisses animales ou de déchets. Ce processus consiste à briser les acides gras en molécules plus petites, générant des esters dérivés de la graisse (méthyle ou éthyle), le biodiesel et le glycérol, le principal sous-produit, avec un rendement de 10 % en poids [2]. Le marché mondial du biodiesel devrait atteindre 450 millions de tonnes métriques d'ici 2025, ce qui implique qu'environ 45 millions de tonnes métriques de glycérol brut seraient produits et va certainement affecter le marché du glycérol [3].

Le glycérol est un coproduit inévitable du biodiesel, dont le marché est devenu saturé, ce qui a provoqué une horrible chute des prix. En 2007, la valeur commerciale du glycérol brut et du glycérol purifié aux États-Unis a été ramenée de 0,25 à 0,05 dollar par 0,45 Kg et de 0,70 à 0,30 dollar par 0,45 Kg, respectivement. [3, 4]. Le prix du marché du glycérol a encore chuté à environ zéro et même à une valeur négative car les fabricants sont obligés de payer pour que le glycérol soit retiré pour être incinéré [4] cela fait du glycérol une menace sérieuse et l'un des principaux obstacles pour l'industrie du biodiesel et sa commercialisation.

En outre, la mise en décharge et le brûlage sont les procédés classiques qui ont été utilisés pour gérer les déchets de glycérol. Ces techniques ne sont pas respectueuses de l'environnement en raison du rejet incontrôlé de méthane dans l'atmosphère.

De plus, le lixiviat formé contamine le sol et les eaux souterraines, ce qui entraîne l'émission d'odeurs désagréables, facilitant la propagation de micro-organismes pathogènes. La mauvaise gestion de ces déchets n'affecte pas seulement le marché des biocarburants. Elle constitue également un risque élevé pour la vie humaine et l'environnement [4]. Le développement de nouvelles utilisations industrielles du glycérol est essentiel pour couvrir le coût et la durabilité de l'industrie du biodiesel et pour promouvoir l'industrialisation du biodiesel [5], ainsi que pour protéger l'homme et son environnement.

Le glycérol est le plus simple des alcools triples et se présente comme un liquide visqueux. C'est un composé qui n'est ni toxique ni irritant, biodégradable et recyclable et qui possède une série de propriétés physiques et chimiques qui peut en faire un solvant alternatif aux solvants organiques conventionnels. De plus, le glycérol peut facilement être converti [6]. L'obligation de trouver d'autres utilisations du glycérol ainsi que ses propriétés très intéressantes ont incités les chercheurs à trouver des méthodes de conversion du glycérol en produits chimiques à haute valeur ajoutée à fin de le valoriser et de remplacer les coûts d'élimination et de purification par une application plus judicieuse.

Plusieurs études précédentes ont démontré que le glycérol peut être converti en divers produits de valeur ajoutée par différentes méthodes chimiques et biologiques. Mais ces dernières présentent beaucoup de limites ; l'utilisation des hautes pressions et températures que nécessitent les processus chimiques, les effets négatifs des solvants organiques utilisés dans la catalyse, ainsi que le coût élevé des procédures compliquées que nécessite la voie biologique pour la culture des bactéries [7].

Contrairement aux autres processus, la voie électrochimique a connu un grand succès ces dernières années car elle est plus économique, robuste et simple en ce qui concerne sa structure et son fonctionnement. Cette méthode est verte car elle se base sur les électrons au lieu des réactifs chimiques. Elle est influencée par plusieurs paramètres tels que le pH d'électrolyte, les matériaux des électrodes la pression ainsi

que d'autres paramètres. Plusieurs chercheurs se sont basés sur l'étude de l'influence de ses paramètres afin de trouver les meilleures conditions de travail qu'il faut suivre pour mieux convertir et valoriser le glycérol.

Sous ce prétexte, notre travail consiste à répondre à la problématique suivante :

Quelles sont les meilleures conditions à suivre pour mieux valoriser le glycérol excédentaire électro-chimiquement ?

Le manuscrit est scindé en deux chapitres pouvant être décrits succinctement comme suit :

- le premier chapitre présente un aperçu théorique général sur le glycérol.
- Le deuxième chapitre est dédié à la description de la méthode électrochimique ainsi qu'à l'étude de l'influence des différents paramètres de fonctionnement sur la conversion du glycérol.
- Le manuscrit s'achève par une conclusion exposant un rappel des principaux résultats obtenus et les perspectives envisagés.

Chapitre I

CHAPITRE 1 : GLYCEROL

I.1 Généralités

Le glycérol est un tri-alcool qui se trouve sous la forme d'un liquide, visqueux, inodore, transparent et très hygroscopique car il comporte trois fonctions hydroxyle (–OH). Le glycérol (propane-1,2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ [8] qui n'est ni toxique ni irritant, biodégradable et recyclable et qui possède une série de propriétés physiques et chimiques [6].

Le glycérol a été découvert en 1779 par le pharmacien suédois/allemand K.W. Scheele [9], lorsqu'il a fait chauffer un mélange de litharge (oxyde de plomb, PbO) et d'huile d'olive [10, 11]. C'est jusqu'à 1811 que le glycérol a été nommé ainsi par le chimiste français M.E.Chevreur qui publia en 1823, le premier brevet sur la procédure pour obtenir des acides gras en utilisant une base [10].

La production du glycérol par fermentation de sucre a été réalisée par Louis Pasteur en 1857. Notant aussi que le glycérol a été utilisé à la première guerre mondiale pour la fabrication d'explosifs, qui consiste à stabiliser la nitroglycérine, liquide volatile explosif issu du glycérol, avec de la silice pour donner une pâte malléable et transportable [10]. Cette application est l'une des applications historiques du glycérol.

Le classement des sources du glycérol a changé au fil du temps, d'où on remarque à présent la production de biodiesel est devenue le leader du marché du glycérol avec un pourcentage de 62% en 2018 cela fait presque sept fois son pourcentage en 1999 ou elle ne représentait que 9% seulement (tableau 1.1 et figure 1.2) [10,12]. Mais la production de glycérol de synthèse à partir du propylène (figure 1.1), a totalement disparu. D'autre part l'hydrolyse (Acides gras), la saponification et l'hydrogénation (Alcool gras) représente respectivement 29%, 03% et 06% du marché du glycérol (tableau 1.1) [12].

I.2 Propriétés physique et chimique

La glycérine est soluble dans l'eau et dans les alcools mais pas dans l'huile. Sa propriété hautement hygroscopique (qui retient et absorbe l'humidité) fait d'elle un excellent absorbant d'eau [13]. Le glycérol est chimiquement stable dans des conditions normales de stockage et de manipulation, mais il peut devenir explosif lorsqu'il est en contact avec des agents oxydants puissants tels que le chlorate de potassium [14], ses principales propriétés sont résumées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2: les propriétés physico-chimiques du glycérol

Propriétés physiques		Propriétés chimiques	
Le point d'ébullition :	290°C	Formule brute :	C₃H₈O₃
le point de fusion :	18°C	Synonyme:	propane-1, 2,3-triol, 1, 2,3-propanetriol, 1, 2,3-trihydroxypropane, glycérine
le point d'éclair :	160°C	Composition molaire :	C 39.13 % ; H 8.76% ; O 52.12%
Densité (20°C) :	1.261g/cm³	Masse molaire :	92.09g.mol ⁻¹
Viscosité (20°C) :	1.5 Pa.s	pKa :	14.4
Energie calorifique :	4.32 Kcal/g	Diamètre moléculaire :	0,547 nm
Tension de surface :	64 mN/ m	Moment dipolaire :	4,21 D
Solubilité : Insoluble dans le benzène, chloroforme, huile, CCl₄, CS₂, éther de pétrole			
Miscibilité :	Eau, éthanol		

I.3 Comparaison des formes de glycérol

Le glycérol se trouve sous trois formes : brute, purifié et synthétisé commercialement [15]. La forme brute désigne celle qui contient diverses impuretés qui peut être obtenue par saponification en tant que sous-produit, par hydrolyse dans les usines oléochimique ainsi que dans les usines de biodiesel par tanséstrification [14].

D'autre part, le glycérol brut contrairement au glycérol purifié et synthétisé est un produit de faible valeur car sa pureté est faible (60-80%) [16] ce qui limite son application comme matière première dans les industries [14 ,15], d'autre part la composition du glycérol brut diffère d'une production à une autre selon le type de catalyseur, la matière première utilisée, l'efficacité du processus [15]. Le glycérol brut obtenu à partir de l'usine de biodiesel se compose de glycérol, d'eau, de sels organiques et inorganiques, de savon, d'alcool, de traces de glycérides et de colorants végétaux. Alors que le glycérol brut produit par la réaction d'hydrolyse contient du glycérol, de l'eau, de l'acide gras libre, des triglycérides n'ayant pas réagi, des sels organiques et inorganiques et de la matière organique non glycérinée. Pour la réaction de saponification des graisses ou de l'huile, il a été signalé que le glycérol brut contient du glycérol, des acides gras et des sels [14].

Le glycérol purifié est le résultant de purification du glycérol brute, tandis que le glycérol synthétisé est obtenu par une voie différente, généralement à partir de propène le tableau 1.3 récapitule la différence entre les trois formes de glycérol trouvé dans le marché.

Tableau 1.3: Paramètres de qualité des différentes catégories de glycérol [15]

	Paramètres	Glycérol brut	Glycérol purifié	Glycérol raffiné/commercial
1	Teneur en glycérol (%)	60–80	99.1–99.8	99.2–99.98
2	Taux d'humidité (%)	1.5–6.5	0.11–0.8	0.14–0.29
3	Cendres (%)	1.5–2.5	0.054	<0.002
4	Savon (%)	3–5	0.1–0.16	Nd
5	Acidité (meq/100 g)	0.7–1.3	0.10–0.16	0.04–0.07
6	Chlorure (ppm)	BDL	1.0	0.6–9.5
7	Couleur (APHA)	Foncé	34–45	1.8–10.3

BDL = En dessous du seuil de détection, nd = non disponible.

I.4 Marché du glycérol

Comme nous l'avons précédemment cité le glycérol est un sous-produit principal des industries du biodiesel, des acides gras ainsi que celle du savon, cela fait que le prix du marché du glycérol est déterminé par leurs demandes.

Auparavant, le marché du glycérol était stable car l'offre et la demande de se composé était équilibré puisque sa production était basé sur les acides gras et de la production de savon [15]. Cependant la production du biodiésel, a rendu le marché du glycérol très capricieux et complexe en raison de ses fluctuations de prix, pour cela il est difficile de prévoir les prix du glycérol [17].

L'offre excédentaire du glycérol a connu le jour en 1995 [15] et à partir du 2003 elle a connu une rapide augmentation [5], ou le marché du glycérol brut comme sous-produit de biodiesel passe de 200000 tonne en 2004[15] à 2.47million de tonne en

2014 et devrait augmenter de 6.5% par an entre 2015 et 2022 [18]. Dans d'autres études, il a été estimé qu'en 2020 la production du glycérol sera six fois plus supérieure que la demande [15]. Ainsi que les dernières analyses du marché du glycérol on prévoyait qu'il atteindra 6 millions de tonnes [5] jusqu'à 45 millions tonnes métriques [3] en 2025.

En 2009, l'Union européenne a déclaré une production de 20,9 millions de tonnes de biodiesel [19] ; ce qui fait 2.09 millions de tonnes de glycérol brut. La valeur marchande du glycérol pur en Malaisie passe de 1.50 dollar à 0.50 dollar par 0.45 Kg, et celle du glycérol brut passe de 0.33 dollar à 0.04 dollar le Kg [17]. Aux Etats-Unis en 2007 les prix du glycérol brut ont passé de 0.25 dollar à 0.05 le 0.45 Kg et celle du glycérol pur de 0.70 dollar à 0.30 dollar par 0.45Kg [3,17]. La figure 1.3 illustre la production de glycérol brut dans le secteur de New York 2000-2025. La consommation de glycérol brut, en 2017 dans le monde a atteint 3,1 millions de tonnes leur répartition est indiquée dans le tableau 1.4.

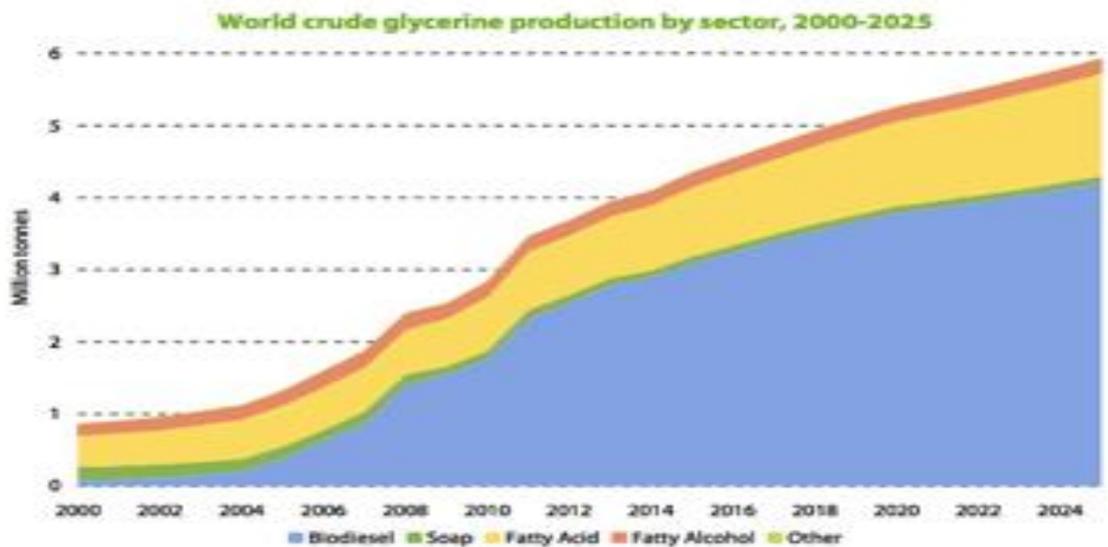


Figure 1.3: Production mondiale de glycérol brut –secteur de New York.valeurs réelles et projetées, 2000-2025[20]

Tableau 1.4: La consommation de glycérol brut, en 2017 dans le monde [12]

Chine 31%	Etats-Unis 15%
Europe 25%	Autres pays américains 5%
Autres pays asiatiques 16%	Autre 8%

I.5 Applications 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.

Actuellement, le glycérol est utilisé dans différents secteurs industriel (figure 1.4.)

- 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 [13,14].
- 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 [13,14].
- 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(E422), 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 entre 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 cellophanes 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 utilisée 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 adoucissent 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 [10,13].

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)

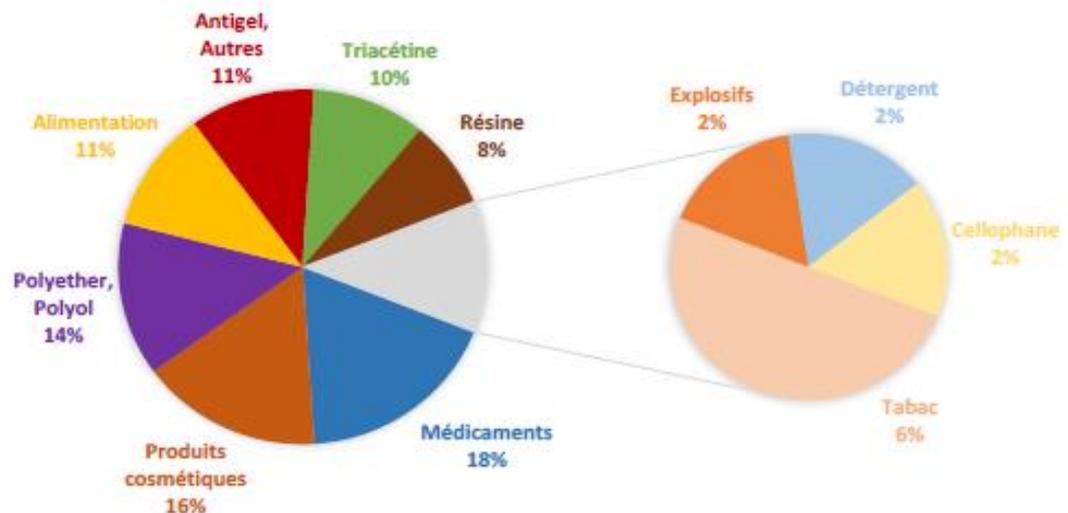


Figure 1.4: applications industrielles du glycérol [10].

I.6 L'importance de la valorisation du glycérol

L'abondance du glycérol résiduel généré par l'industrie du biodiesel affecte non seulement le coût de la production de biodiesel, mais crée également un problème environnemental grave lors de son stockage ou de son élimination [17]. Malgré que le glycérol ait un grand nombre d'applications dans des domaines variés, le marché actuel ne peut pas accueillir ce grand volume de glycérol brut provenant de la production de biodiesel, qui nécessite d'autres étapes de purification coûteuses [5]. La combustion thermique du glycérol pour la production d'énergie n'est pas une solution, car le processus produit de l'acroléine en tant que substance toxique [1]. Le développement de nouvelles utilisations industrielles du glycérol est essentiel pour couvrir le coût et la durabilité de l'industrie du biodiesel et pour promouvoir l'industrialisation du biodiesel [5] ainsi que pour protéger l'environnement. La conversion du glycérol en d'autres intermédiaires industriels polyvalents par le biais de divers procédés (tels que

l'hydrogénolyse, l'oxydation, la déshydratation, etc.) est d'une grande importance pour l'entretien de la chaîne industrielle du biodiesel.

Ainsi, le monde actuel nécessite beaucoup d'hydrogène, malgré qu'il soit l'élément le plus abondant sur terre mais il n'existe pas sous la forme de molécules de dihydrogène sur la planète ; il est en effet quasiment exclusivement combiné soit avec du carbone (les hydrocarbures) soit avec de l'oxygène (l'eau). Dans ce contexte il faut générer du H_2 propre, l'électrolyse de l'eau ainsi que l'électrolyse du glycérol sont parmi les méthodes utiles pour avoir de H_2 . Une comparaison des données thermodynamiques de ces deux méthodes a démontré que l'utilisation d'alcools et en particulier du glycérol à l'anode de la cellule d'électrolyse pourrait être énergétiquement plus intéressante que l'oxydation de l'eau pour la production de H_2 [1].

Donc, on peut dire que la valorisation du glycérol résout deux problèmes à la fois, celui des industries du biodiesel et de la génération d'hydrogène et conduit également à un monde plus durable.

I.7 Méthodes de conversion du glycérol

De ce qui précède, il se voit bien que le glycérol est disponible en grande quantités .il est clair aussi que sa production continuera de croître et ses prix connaît une chute continue en raison de l'augmentation de la production de biodiesel.

Malgré toutes ces applications, le glycérol reste un sous-produit majeur de la synthèse du biodiesel conduisant avec une forte accumulation de glycérol brut. Les techniques classiques de purification du glycérol brut en vue de sa réutilisation sont lourdes et trop coûteuses [5]. Pour cela la conversion du glycérol en produits de valeur ajoutée a été une piste de recherche qui a suscité un intérêt significatif ces dernières années [21] ; de différentes voies sont suivies afin de valoriser le glycérol comme il est illustré dans la figure 1.5.

I.7.1 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 [21,22] et on peut citer aussi la pyrolyse, la carboxylation, l'oligomérisation, la polymérisation, et la pyrolyse par microonde [5]. Dans ce contexte on va décrire brièvement quelques méthodes de conversion chimique

I.7.1.1 Oxydation catalytique

L'oxydation du glycérol permet de produire des molécules hautement fonctionnelles.

Toutefois l'oxydation sélective du glycérol est particulièrement difficile vue les 3 groupes hydroxyle similaire de point de vue réactivité. L'oxydation du groupe hydroxyle primaire permet de produire l'acide glycérique ($C_3H_5O_4$), et l'acide tartronique ($C_3H_3O_5$). L'oxydation du second groupe hydroxyle permet d'obtenir le dihydroxyacetone (DHA, $C_3H_6O_3$) hautement valorisé en chimie fine, alors que l'oxydation des trois groupements hydroxyles permet d'avoir l'acide ketamalonique ou mésoxalique ($C_3H_2O_5$) hautement fonctionnel [23].

I.7.1.2 Polymérisation oxydante

L'oxydation du glycérol en présence du catalyseur multifonctionnel CeBiPt/C en milieu acide ou basique, permet de le convertir directement en polyketamalonate (PKM).

C'est une polymérisation oxydante produite en un seul pot qui permet de produire un polycarboxylate à haute masse moléculaire qui entre souvent dans la fabrication des détergents ménagers [23].

I.7.1.3 Ethérification : 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 l'isobutylène en présence d'un catalyseur acide [23].

I.7.1.4 Hydrogénolyse du glycérol

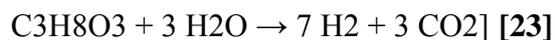
L'hydrogénolyse du glycérol en présence de catalyseur permet d'obtenir des produits hautement valorisés comme les propandiols [23].

I.7.1.5 Déshydratation : Acroléine

L'acroléine est un intermédiaire largement employé par l'industrie chimique pour la production d'esters d'acide acrylique, des polymères super absorbants, et les détergents. Il peut être obtenu à partir du glycérol avec un excellent rendement en utilisant une méthode introduite dans le milieu des années 1990 qui est basée sur la déshydratation du glycérol sur des catalyseurs solides acides [23].

I.7.1.6 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.

I.7.2 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 [24] 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 [24] où leur culture est très coûteuse et compliquée [7].

La fermentation et la digestion anaérobie et les autres méthodes biologiques sont très sensibles aux petits changements des conditions (T, P...) [17,24].

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 [17,24].

I.7.3 Conversion électrochimique

Pour pallier les insuffisances des méthodes existantes, les chercheurs visent à développer des techniques alternatives pour la conversion du glycérol [7]. La conversion électrochimique est apparue comme un processus très intéressant qui peut générer un certain nombre de produits chimiques de haute pureté à valeur ajoutée. De plus, la réaction d'électro-oxydation du glycérol (GEOR) à l'anode peut être couplée à la production cathodique d'hydrogène ou à l'électro-réduction du CO₂ dans une cellule électrolytique [1].

Cette méthode Simple, robuste et efficace est fortement recommandée par rapport aux méthodes mentionnées précédemment [4] car elle permet d'avoir un très bon taux de conversion du glycérol avec une température et une pression ambiante.

Ces avantages très intéressants nous ont incité d'étudier exceptionnellement cette voie et s'approfondie dans ses détails.

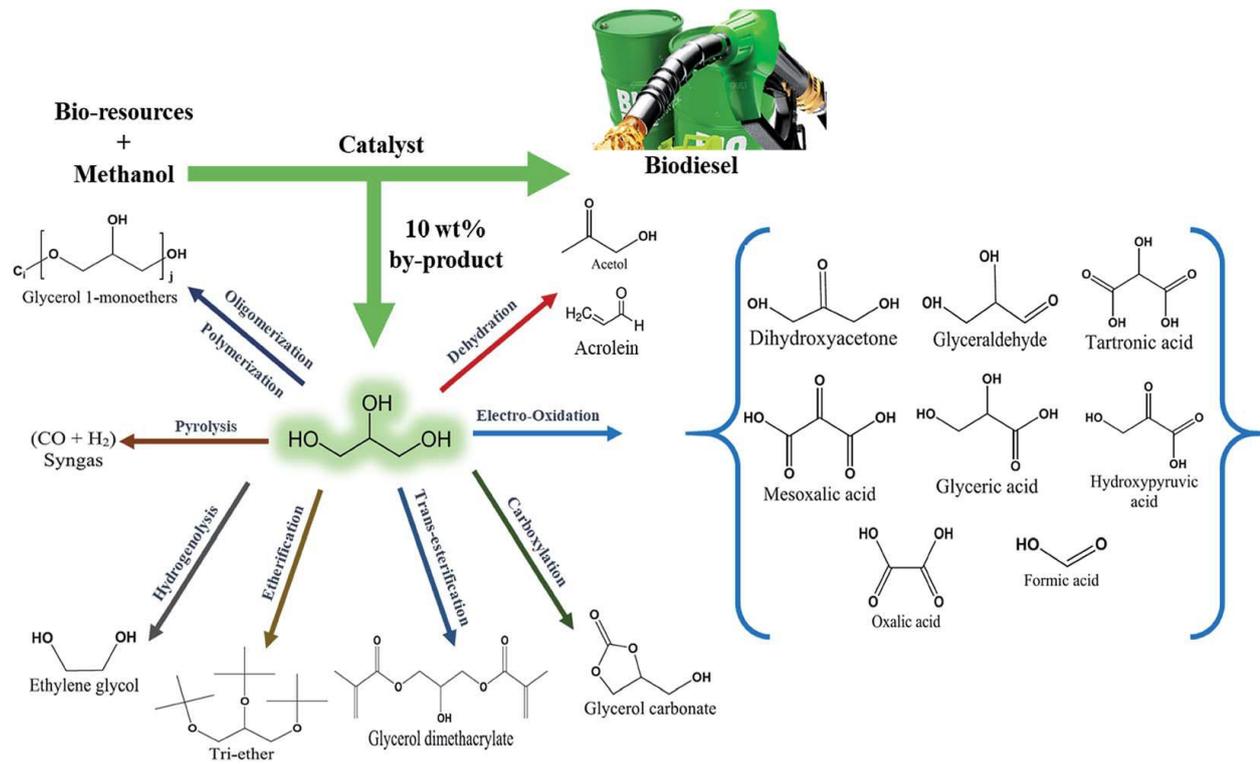


Figure 1.5: Réaction de transestérification démontrée pour la production de biodiesel et de glycérol, suivie de différentes conversions catalytiques du glycérol en produits chimiques à valeur ajoutée [1].

Chapitre II

CHAPITRE 2 : CONVERSION ELECTROCHIMIQUE

La valorisation électrochimique du glycérol brut est l'une des applications les plus attrayantes car elle est simple, robuste, efficace, décentralisée, ami à l'environnement et peut fonctionner à température et pression ambiantes. De plus, le contrôle des paramètres thermodynamiques et cinétiques tels que les matériaux des électrodes, pH d'électrolyte, température de réaction, le potentiel appliqué et la densité de courant ainsi que les additifs sont censé permettre le réglage de la sélectivité et de l'activité de la réaction d'oxydation.

Dans ce chapitre notre but est de se focaliser sur les études récentes afin de comprendre l'influence de ces paramètres sur la conversion du glycérol par la voie électrochimique.

II.1 Définition et fonctionnement

La conversion électrochimique est non seulement simple et robuste, mais elle montre également un intérêt économique car elle se fait à basse pression et à température ambiante et elle possède un processus écologique qui se base sur l'utilisation des électrons comme réactifs d'oxydoréduction au lieu des oxydants et des réducteurs chimiques potentiellement dangereux. En outre, l'utilisation des ressources renouvelable comme source d'électricité rend la voie électrochimique plus verte [4,7].

En général, la valorisation électrochimique de l'alcool est un processus à plusieurs étapes qui implique l'adsorption de l'alcool, le clivage des liaisons interatomiques, le transfert de charge, les réactions entre les espèces oxygénées et les fragments d'alcool et la désorption du produit [1].

Par conséquent, l'efficacité de l'anode dépend (i) de l'interaction entre la surface du catalyseur et les molécules d'alcool, (ii) de l'interaction entre les fragments d'alcool adsorbés résultants et la surface du catalyseur, et (iii) de la formation d'oxyde en surface. Dans ce contexte, le mécanisme de réaction, la distribution du produit obtenu et le degré de conversion du glycérol dépendent de manière significative (i) de la concentration en glycérol, (ii) des propriétés géométriques et électroniques des électrodes et (iii) des conditions de travail du processus de conversion électrochimique (par exemple, le pH de la solution, la température et la solution d'électrolyte) [1].

Dans la voie électrochimique deux réacteurs de différentes configurations peuvent être utilisés pour valoriser le glycérol : «la pile à combustible » et « l'électrolyseur ». La technologie des piles à combustible génère à la fois des composés précieux et de l'énergie électrique par l'oxydation du glycérol à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode (Fig.2. 1a). Alors que l'électrolyse conduit à la cogénération de composés précieux et d'hydrogène par l'oxydation du glycérol à l'anode et la réduction de l'eau à la cathode (Fig.2.1b) [1, 4, 25].

La conversion électrochimique du glycérol peut être réalisée en milieu acide ou en milieu alcalin [25]. Elle peut s'effectuer dans une cellule unique ou dans une cellule à deux compartiments qui est souvent réalisée par une membrane échangeuse d'anions (MEA), connue sous le nom de processus de migration par diffusion ionique inversée, ou une membrane échangeuse de protons (MEP), qui est un processus de migration par diffusion directe de protons (figure2.1). Idéalement, ces membranes doivent pouvoir transporter facilement les ions afin de maintenir une conductivité élevée et un faible potentiel appliqué entre les électrodes lors de l'utilisation de courants élevés. Ils doivent être peu perméables, c'est-à-dire avec un échange minimal de solvants et de molécules neutres [4].

Dans la pile à combustible et l'électrolyseur avec une membrane MEP, les protons passent de l'anode où les alcools sont oxydés vers la cathode, pour participer à la réaction de réduction de l'oxygène (à la pile à combustible) ou être réduits en hydrogène moléculaire (à l'électrolyseur). Au contraire, les deux réacteurs électrochimiques qui contiennent une MEA, ce sont les ions hydroxydes qui traversent la membrane conductrice d'anions de la cathode où les réactions de réduction de l'oxygène ou de l'eau vers l'anode où le glycérol est oxydé [25, 4]. Afin de compléter la boucle les électrons libérés par les réactions d'électro-oxydation doivent migrer à travers le circuit externe [4].

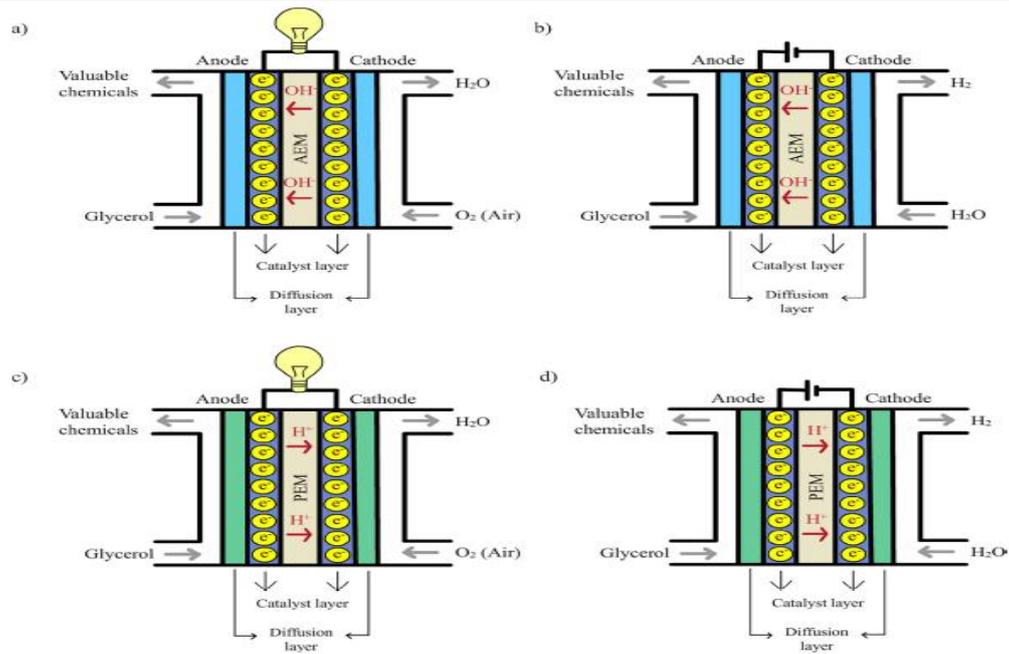


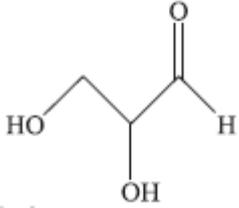
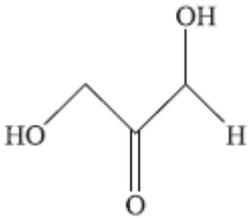
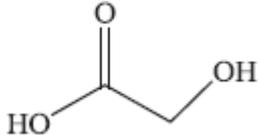
Figure 2.1: Principes de fonctionnement de a) la pile à combustible AEM, b) l'électrolyse AEM, c) la pile à combustible PEM et d) l'électrolyse PEM [4].

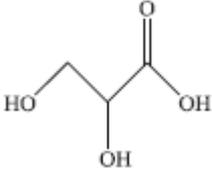
II.2 Les dérivés de glycérol issus de la conversion électrochimique

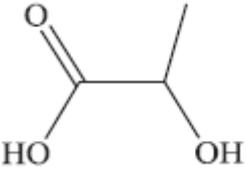
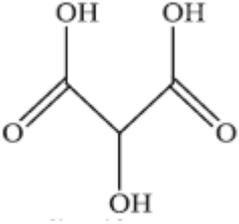
Comme nous avons cité dans le chapitre précédent, le glycérol possède plusieurs propriétés intéressantes. Cela fait de lui une molécule plateforme de la bio-raffinerie oléagineuse [26] et un composé multifonctionnel qui pourrait être transformé en >2000 produits chimiques fins à partir de sa forme brute [4]. Les produits dérivés du glycérol sont utilisés dans différents domaines et leur valeur est très importante.

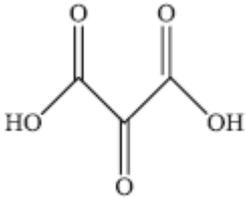
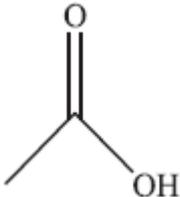
Les principaux produits issus des réactions d'électro-oxydation et d'électro-réduction du glycérol avec leurs applications sont énumérés dans le tableau 2.1.

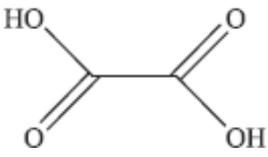
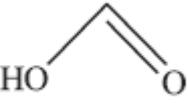
Tableau 2.1: produits dérivés de glycérol obtenu par conversion électrochimique [4]

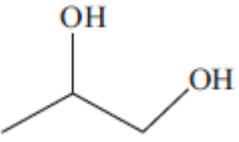
Produit	Description	Application
<p>Glycéraldéhyde (GLAD)</p> 	<p>Il s'agit d'un monosaccharide de triose, qui est le plus simple de tous les aldoses courants et qui est connu sous le nom de glycérine.</p> <p>C'est un solide cristallin incolore et sucré, qui pourrait être obtenu comme espèce intermédiaire lors de l'oxydation du glycérol.</p>	<p>Agent anti-vieillessement dans la production de produits finaux de glycation avancée (AGE).</p> <p>Métabolite fondamental, modification et réticulation des protéines.</p>
<p>Dihydroxyacétone (DHA)</p> 	<p>La dihydroxyacétone, également appelée glycérone, est un simple saccharide (un triose).</p> <p>C'est un céto-triose comprenant de l'acétone avec des substituants hydroxyles en 1 et 3 positions.</p> <p>C'est le parent de la classe des glycérols et le membre le plus simple de la classe des céto-ses.</p>	<p>Un intermédiaire polyvalent pour produire d'autres composés organiques et comme agent de tannage dans les cosmétiques.</p> <p>Agent antifongique et matière première pour la production de D, L-sérine, monomère pour les biomatériaux polymériques.</p> <p>En tant que métabolite pour l'homme, <i>Escherichia coli</i> et <i>Saccharomyces cerevisiae</i></p>
<p>Acide glycolique (GA)</p> 	<p>C'est un acide conjugué de glycolate et du plus petit α-hydroxy (AHA), connu sous le nom d'acide hydroxyacétique ou d'acide hydroacétique.</p>	<p>Comme agent antioxydant ou produit de peeling chimique dans les industries cosmétiques.</p>

	<p>Il s'agit d'un solide cristallin inodore, hygroscopique et incolore, extrêmement soluble dans l'eau.</p>	<p>Un précurseur pour la synthèse de médicaments et la production de biopolymères.</p> <p>Il est largement utilisé dans la production de poly(acide glycolique) biodégradable (PGA) pour le matériau d'emballage idéal et de poly(acide lactique-co-glycolique) (PLGA) pour les applications médicales.</p>
<p>Acide glycérique (GLA)</p> 	<p>Il s'agit d'un acide conjugué de glycérol, et d'un acide naturel à trois sucres de carbone.</p> <p>C'est un acide trionique, comprenant de l'acide propionique substitué en deuxième et troisième positions par des groupes hydroxy</p>	<p>Comme intermédiaire pour une oxydation ultérieure en acide tartronique ou en acide mésoxalique.</p> <p>Il possède une activité anticholestérol et des esters de l'acide glycérique qui ont une activité antitrypsine</p>

<p>Acide lactique(AL)</p> 	<p>C'est l'acide conjugué du lactate, et d'un acide alphahydroxylé (AHA) en raison de l'existence d'un groupe carboxyle, qui est adjacent au groupe OH.</p> <p>L'acide lactique est synthétisé de façon conventionnelle par synthèse chimique ou par fermentation d'hydrates de carbone comme le glucose, le lactose ou le saccharose.</p>	<p>En tant que principal ingrédient de l'industrie alimentaire en tant que conservateur, acidulant et inhibiteur de la détérioration bactérienne.</p> <p>Une matière première dans les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les textiles et le cuir et les bio-plastiques (PLA) fabrique</p> <p>Comme composé intermédiaire pour générer de l'acide acrylique, le 1,2-propanediol, l'acide pyruvique, l'acétaldéhyde et la 2,3-pentanedione</p>
<p>Acide tartronique (TA)</p> 	<p>Il s'agit d'un acide conjugué de tartronate et d'un acide dicarboxylique connu sous le nom d'acide 2-hydroxymalonique.</p> <p>C'est un acide malonique substitué par un groupe hydroxy en deuxième position et son dérivé, l'acide 2-méthyltartronique, est un acide isomalique.</p> <p>L'acide tartronique est un acide conjugué d'un ahydroxymalonate et d'un hydroxymalonate (1-).</p>	<p>En tant qu'agent de délivrance de médicaments dans le traitement du diabète et des maladies liées à l'ostéoporose.</p> <p>Comme agent anticorrosif et protecteur, dont le rôle d'absorbeur d'oxygène permet d'éviter la décomposition oxydative dans l'industrie alimentaire et la corrosion dans les chaudières ou d'autres applications à haute température.</p> <p>En tant que composé intermédiaire pour générer de l'acide mésoxalique</p>

		par une technique d'oxydation catalytique.
<p>Acide mésoxalique</p> 	<p>C'est un acide conjugué du mésoxalate qui est connu sous le nom d'acide cétomalonique ou d'acide oxomalonique.</p> <p>L'acide mésoxalique est à la fois un acide cétonique et un acide dicarboxylique, qui perd volontairement deux protons pour produire du mésoxalate, un anion divalent $C_3O_5^{-2}$.</p>	<p>Comme précurseur dans la synthèse de l'acide 4 chlorophénylhydrazone mésoxalique qui est connu pour être un agent anti-VIH.</p>
<p>Acide acétique (A A)</p> 	<p>Il s'agit d'un acide conjugué, l'acétate, connu sous le nom d'acide éthanoïque et méthane-carboxylique.</p> <p>C'est un acide faible et l'acide carboxylique synthétique le plus vital.</p> <p>Sous sa forme pure/diluée, il est appelé acide acétique glacial, un liquide incolore à l'odeur piquante et forte, qui caractérise l'odeur du vinaigre</p>	<p>Production de vinaigre, antifongique, antibactérien, inhibition des glucides, métabolisme, synthèse de composés chimiques comme l'acétate de vinyle monomère, l'ester et l'anhydride acétique.</p> <p>Implique dans la fabrication de parfums, de teintures et d'encre, la purification de composés organiques, l'antiseptique contre les staphylocoques, les pseudomonas, les streptocoques, les entérocoques et autres.</p> <p>Participent au dépistage du cancer du col de l'utérus, au traitement des infections de l'oreille externe.</p>

<p>Acide oxalique (OA)</p> 	<p>C'est un conjugué d'oxalate et de l'acide dicarboxylique le plus simple.</p> <p>Il s'agit d'un cristallin incolore qui forme une solution incolore dans l'eau.</p>	<p>Agent de nettoyage, y compris la stérilisation des articles ménagers, l'enlèvement des restes, le nettoyage des peaux de cuisine, des baignoires et des comptoirs.</p> <p>Détergents et additifs de blanchiment, mécanismes de traitement des minéraux, agent de blanchiment dans l'industrie textile, purification et dilution de certains produits chimiques.</p>
<p>Acide formique(FA)</p> 	<p>C'est un conjugué de l'ion formate qui est appelé acide méthanoïque.</p> <p>C'est un électrolyte puissant, un combustible liquide à température ambiante et la forme la plus simple d'acide carboxylique.</p> <p>C'est un intermédiaire important dans la synthèse chimique et il pourrait se trouver à l'état naturel, en particulier chez certaines fourmis.</p>	<p>Combustible dans les piles à combustible, agent réducteur et antigivrage des pistes sans danger pour l'environnement (sels d'acide formique).</p> <p>Il s'agit d'un intermédiaire dans la synthèse de certains composés organiques, la finition et l'ensilage d'herbe en Europe.</p> <p>Utilisé dans les additifs alimentaires et le tannage du cuir en Asie.</p>

<p>1,2-Propanediol (1,2-PDO)</p> 	<p>Il est connu sous le nom de propylène glycol, est un liquide incolore, inodore, clair et visqueux au goût légèrement sucré.</p>	<p>Utilisé dans les résines de polyester insaturé, les produits pharmaceutiques, les aliments, les cosmétiques, les détergents liquides, le tabac, les arômes et les parfums, les produits d'hygiène personnelle et la préparation des peintures.</p> <p>Comme agents antigel et dégivrants.</p>
<p>1,3-Propanediol (1,3-PDO)</p> 	<p>Il s'agit d'un composé diol qui ressemble au 1,2-propanediol.</p> <p>C'est également un liquide incolore et visqueux miscible à l'eau.</p>	<p>Utilisé dans les cosmétiques, les lubrifiants et les médicaments.</p> <p>Comme composé intermédiaire dans la production de polymères (polyesters, polyéthers, polyuréthanes et téréphtalate de polytriméthylène (PTT)).</p>

II.3 Effet des paramètres sur les mécanismes et les performances de réaction

II.3.1 Matériaux des électrodes

Les électrodes sont les piliers d'une conversion électrochimique, le moindre changement dans la forme, la surface et le matériau de l'électrode influe sur la conversion du glycérol ainsi que le rendement et la sélectivité des produits.

La variation du produit est extrêmement dépendante de la structure du catalyseur en particulier de la porosité du support de catalyseur et du type de catalyseur métallique et de sa taille de particule [27]. Plusieurs études se sont basées sur les électrodes et l'électro-catalyse où les principales raisons sont la réduction des coûts de préparations des catalyseurs et l'utilisation de matériaux plus respectueux de l'environnement [1].

II.3.1.1 Métaux nobles

Jusqu'à présent, les métaux nobles tels que les catalyseurs monométallique Pt, Au et Pd sont les plus actifs dans le processus électro-catalytique [4].

II.3.1.1.1 Platine (Pt)

A l'exception de ces métaux le platine est considéré comme le meilleur catalyseur pour la réaction d'électro-oxydation du glycérol (GEOR)[28], grâce à son pouvoir de convertir le glycérol dans le milieu alcalin ainsi que dans le milieu acide[4]. Le Pt est le premier métal noble qui a été étudié par Kimura et ses collègues en 1993 en tant que catalyseur de la GEOR[28]. D'après des études sur des électrodes en platine le glycérol a été oxydé en glycéraldéhyde avec une sélectivité de 100% à 0.4V par rapport à l'électrode d'hydrogène réversible (EHR) et en acide glycérique avec une sélectivité de 40% et 100% à 0.6V et 1.6V par rapport à EHR, respectivement (figure 2.2) [4]. Et d'après l'étude de Zhou et al sur une série d'électro-catalyseurs à partir de Pt supporté par des nano-feuilles de graphène pour oxyder le glycérol en acide glycolique. Une sélectivité maximale de 65,4 % d'acide glycolique a été obtenue à un potentiel appliqué de 0,2 V [27].

Mais les électrodes à base de platine posent plusieurs inconvénients : la sensibilité au croisement de méthanol, la dérive en fonction de temps et la désactivation due à l'empoisonnement par des espèces de carbone intermédiaires tel que le formiate et le CO de plus le platine est un métal cher et rare. Cela fait de lui un catalyseur non durable pour la conversion du glycérol et les applications de piles à combustibles [28].

Dans une étude récente, où Garcia et al ont montré qu'outre le processus sensible à la structure, la GEOR en milieu acide oxyde sélectivement le glycérol en glycéraldéhyde, acide glycérique et dihydroxyacétone sur le Pt (111) alors que seul le glycéraldéhyde a été détecté comme produit principal de la réaction sur l'électrode Pt (100) [29]. Dans l'étude de Gomes et ces collaborateurs il a été signalé que les facettes du Pt (111) présentent une meilleure résistance aux espèces d'empoisonnement que celles du Pt (100) et du Pt(110) en raison de la plus faible force de liaisons avec les intermédiaires et car le Pt (111) est moins enclin à catalyser la scission de la liaison C-C ,tandis que sur le Pt (110) et le Pt (100) a révélé la formation de CO adsorbé (CO_{ads}) à un potentiel aussi bas que 0.05V[29]. La tendance mondiale en matière d'électro-catalyse est d'éviter ou de minimiser l'utilisation du Pt en raison de sa rareté [30].

II.3.1.1.2 Or (Au)

Les catalyseurs à base d'or sont également un bon substitut aux catalyseurs à base de Pt car ils sont moins chers. Les catalyseurs à base d'or favorisent la GEOR dans les électrolytes alcalins sans risque d'empoisonnement par des espèces intermédiaires carbonées en raison de leur capacité à adsorber une monocouche de OH et à forcer une partie du contenu du réacteur à interagir avec l'eau pour former du CO_2 [28].

Et contrairement au Pt l' Au est inactif en milieu acide pour l'oxydation de l'alcool, alors que la surface devient plus active en milieu alcalin [18]. Dans la littérature, le glycérol a été oxydé sur électrode d' Au en acide glycolique (sélectivité 45%) et l'acide formique (sélectivité 45%) qui sont formés par clivage C-C de l'acide glycérique après 0.85V par rapport à EHR et la sélectivité de ce dernier était de 50% à 1.6V par rapport à EHR (figure2.2) [4]. Ainsi l' Au/C présente la plus grande sélectivité vis-à-vis du tartronate et du mesoxalate par rapport aux autres catalyseurs, atteignant 79% et 60% dans le glycérol 1M à 0.35Vet 0.7V par rapport à EHR pendant 1H à 50°c respectivement [1].

La taille des particules des catalyseurs a un impact sur les réactions électrochimiques du glycérol où on peut voir ça dans les petites particules d'or du catalyseur Au/C qui présentaient les activités massiques les plus élevées et étaient au moins deux fois plus actives que les grandes particules d'or en milieu alcalin. Il en résulte également des potentiels de déclenchement de l'oxydation du glycérol plus faibles qui sont au moins 100 mV par rapport à Hg/HgO plus tôt que les grandes particules d'or du catalyseur Au/C [4].

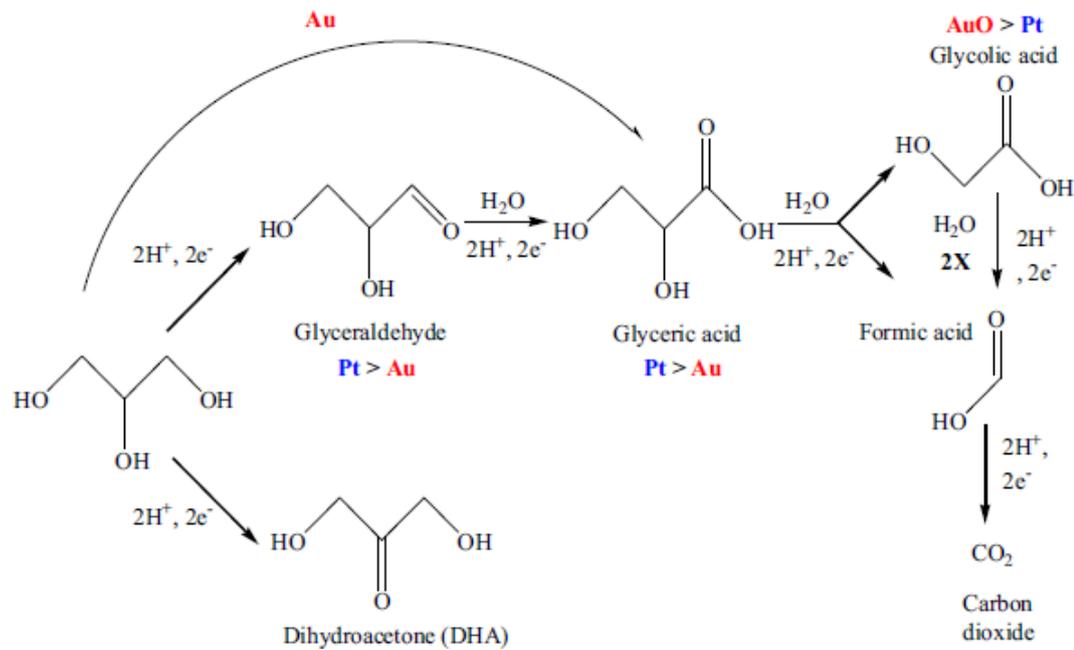


Figure 2.2 : Mécanisme d'oxydation du glycérol sur des électrodes en platine et en or en milieu alcalin [4].

II.3.1.1.3 Palladium (Pd)

En outre, le palladium a été considéré comme le plus grand concurrent des catalyseurs en platine pour la GEOR [1], car le Pd est plus abondant et moins cher que le Pt [25,28]. La réaction d'électro-oxydation est dépendante de l'adsorption des groupements hydroxyle sur la surface. Ce fait est déterminant pour justifier l'écart d'activité entre le palladium et le platine. La désorption de l'hydrogène de la surface du palladium se produit à des potentiels plus élevés que sur le platine. A cause de cela, la surface métallique n'est pas accessible pour l'adsorption des ions hydroxydes. Ceci engendre un écart de potentiel entre la formation des espèces surfaciques PdOH_{ads} et PtOH_{ads} ce qui conduit à une différence considérable pour le potentiel du début d'oxydation du glycérol entre le palladium et le platine [25]. Les performances électrochimiques du Pd dépendent largement de sa structure et peuvent également être améliorées par modification avec des adatoms [28].

Les catalyseurs à base de palladium sont plus stables en milieu alcalin qu'en milieu acide [1,25], mais le Pd présente une capacité limitée à cliver les liaisons C-C en milieu alcalin [31]. Ces catalyseurs favorisent différentes voies de réaction sélectives (intermédiaires) et peuvent produire du CO₂ à des potentiels élevés, de l'hydroxypyruvate à des potentiels modérés, et de la cétone et de l'aldéhyde à des potentiels faibles [28].

Bambagioni et al ont trouvé une large distribution de produits, y compris le glycolate, le glycérate, le tartronate, l'oxalate, le formiate et le carbonate, pendant l'oxydation du glycérol sur des catalyseurs Pd/ MWCNT [31].

Zhang et al. ont rapporté l'activité des nanoparticules de Pt/C, Pd/C et Au/C comme électrocatalyseurs dans une pile à combustible à glycérol brut direct, en trouvant la tendance catalytique : Pt/C > Pd/C > Au/C .En outre, les tests de piles à combustible ont indiqué que la concentration optimale de glycérol brut était de 1M pour le Pt/C et le Pd/C, et de 3M pour l'Au/C en utilisant 2M de KOH comme électrolyte[30].

II.3.1.2 Métaux non-nobles :

En pratique, afin de résoudre les problèmes connus par les métaux nobles (la rareté, le prix cher, l'empoisonnement et l'instabilité), les chercheurs se sont basés sur les nanoparticules alternatives (non-platiniques (non-Pt)) ayant une activité électrochimique significative comme anode ou cathode.

Un travail de recherche de Lee (2016) a été basé sur un changement des cathodes et la présence d'un additif (Amberlyst-15) comme milieu réactionnel dans une cellule électrochimique à un seul pot. Les électrodes utilisées comme cathode ont été à base de Pt, composite de charbon actif (ACC) et composite de noir de carbone et de diamant (CBD) et l'anode a été à base de platine (la même dans toutes les expériences). L'étude a été aussi réalisée dans une cellule électrochimique à deux compartiments. L'électro-oxydation et l'électro-réduction ont été étudiées indépendamment. Dans la première étude où le Pt a été la cathode (80°C ; 1.0A) la conversion optimale du glycérol était de 97,2 %. Le rendement maximal du produit pour les acides glycolique et glycérique était de 44,7% et 27,2%, respectivement. En outre, dans l'étude sur les électrodes cathodiques ACC et CBD par rapport à l'électrode anodique en Pt, ces électrodes, en plus de composé d'oxydation (acide glycolique), ont réduit les intermédiaires de réaction à d'autres composés à haute valeur ajoutée, tels que l'acide lactique, le 1,2-PDO et le 1,3-PDO. Le processus de réduction a été favorisé sur les produits hautement poreux de surface. D'autres composés intermédiaires précieux, tels que l'acétol, l'acétaldéhyde, l'éthylène glycol et le glycéraldéhyde, ont également été obtenus. Lorsque les études électrochimiques du glycérol sont réalisées dans un réacteur à deux compartiments L'électro-oxydation et l'électro-réduction ont été étudiées séparément. L'électro-réduction du glycérol a également été examinée avec succès. Le

glycérol a été réduit en 1,2-PDO dans les trois matériaux de cathode, avec une sélectivité de 85% sur l'électrode cathodique ACC. Dans le compartiment anodique, le glycérol était généralement converti en acides glycolique et glycérique sur l'électrode anodique en Pt, étant donné le rendement maximum de 43,5% et 47,0%, respectivement, ainsi qu'une conversion à 100% du glycérol. Lorsque l'opération d'électro-oxydation a été isolée du processus d'électro-réduction dans un réacteur à deux compartiments, l'acide lactique n'a pas été observé. Par conséquent, l'acide lactique pourrait être un composé obtenu à partir d'une réduction supplémentaire d'un intermédiaire dans la région d'oxydation [7].

Le nickel (Ni) est l'un des métaux de transition non-Pt les plus couramment utilisés et sert à fabriquer les électro-catalyseurs que l'on trouve dans de nombreux systèmes électrochimiques [32]. Comme le glycérol n'est pas réduit à la cathode, les matériaux à base de Ni conviennent parfaitement à la technologie GEOR sans membrane avec production cathodique simultanée de H₂. Cependant, les électro-catalyseurs à base de Ni ont un potentiel excessif élevé, c'est-à-dire supérieur à 1,2 V par rapport à la RHE [1].

Les catalyseurs à base de Ni sont des candidats appropriés pour le GEOR car ils présentent une activité électro-catalytique élevée, une durabilité dans les solutions alcalines et une capacité antipoison [28]. Mais malgré ça le carbonate et l'oxalate étaient les principaux produits sur Ni/C à des concentrations plus faibles de glycérol, tandis qu'à des concentrations plus élevées, le formiate l'emportait avec une faible sélectivité envers les produits en C3 (c'est-à-dire le glycérol, le glycolate et le tartrate)[1].

Les résultats de l'étude basée sur les nanoparticules de Ni et d'alliage à base de Ni (Ni-Cu et Ni-Co) déposés sur l'électrode en carbone-céramique montrent que, par rapport au Ni seul, les électrodes modulées par des nanoparticules d'alliages à base de Ni présentent une performance nettement améliorée en termes de faible potentiel d'amorçage, de courant de pointe anodique plus élevé et de faible potentiel de pointe positif en l'électro-oxydation du glycérol. C'est pourquoi les nanoparticules d'alliage à base de Ni sur l'électrode carbone-céramique sont les électro-catalyseurs les plus prometteurs pour l'oxydation du glycérol en milieu alcalin [32].

Bien que la conversion électrochimique du glycérol en DHA soit étudiée depuis des années, les approches existantes nécessitent l'utilisation de métaux précieux, tels que le platine, l'or et l'argent. Comme l'utilisation de ces métaux représente 95% du coût global de la conversion du glycérol en DHA, une alternative abordable est généralement requise [33].

Actuellement seul le Pt/C en solution saturée Bi et le PtSb/C ont montré une plus grande sélectivité du DHA, c'est-à-dire ~100 % pour le Pt/C en solution saturée Bi et ~61 % pour le PtSb/C. Plus important encore, dans le catalyseur à base de solution saturée Pt/C en Bi, la meilleure condition de sélectivité du DHA est obtenue à une faible densité de courant, 0.05~0.1 mA/cm². Mais une toute nouvelle étude sur le CuO, un matériau bon marché et abondant en terre, comme catalyseur GEOR a montré une grande capacité à oxyder le groupe hydroxyle secondaire, conduisant à une grande sélectivité du DHA sous une densité de courant relativement élevée (3 mA/cm²). L'un des points positifs le CuO pourrait ne pas être sérieusement affecté par l'intoxication au CO et qui est suggéré raisonnablement stable, cela d'après les résultats du Microscopie électronique à balayage MEB et de la radiographie qui montre qu'il n'y a pas eu de changement évident de la morphologie de la surface et de la cristallinité du CuO [33].

II.3.1.3 Catalyseurs bi- et tri-métallique :

Afin d'améliorer l'activité catalytique des électrodes plusieurs études se sont consacré aux catalyseurs bi- et tri-métallique où la désactivation des électro-catalyseurs pourrait être évitée grâce aux mécanismes bi-fonctionnels fourni par ces catalyseurs [4].

D'après l'étude de Zhou et shen 2018, où ils ont synthétisé les Pd(NC) et Pt@Pd (NP) comme catalyseurs pour l'électro-oxydation du glycérol en solution alcaline et les comparés avec des catalyseurs Pd/C et Pt/C commerciaux. Les résultats de CV (voltampérométrie cyclique) ont montré que les catalyseurs Pd/C et Pt/C présentent des densités de courant de 0.91 et 0.66 mA/cm² respectivement, qui sont inférieurs à la densité de courant du Pd(NC) qui vaut 2.12mA/cm² et parmi les quatre catalyseurs les Pt@Pd (NPs) présentent la densité de courant la plus élevée de 3.22mA/cm², soit 3.5, 4.8, et 1.5 fois celles des Pd/C,Pt/Cet Pd(NCs). D'après les résultats d'HPLC malgré que les Pd(NC) ont tendance à produire plus de GLAD en grande sélectivité (61.2%)le Pt@Pd(NPs) est le seul parmi les quatre catalyseurs qui peut catalyser l'oxydation de glycérol pour produire de l'AG. cela peut être dû au clivage facile des liaisons C-C en raison de la synergie affectés du Pt et du Pd et par rapport aux Pd(NC),les Pt@Pd(NP) ont produits moins d'OA[34].

Maya-Cornejo et al. ont utilisé le glycérol brut dans les piles à combustible nanofluidiques et ont constaté que les structures coeur-coquille en Cu@Pt/C amélioreraient l'activité au moins trois fois par rapport à un matériau Pt/C commercial [30].

Le Pd/C, Au/C et PdAu avec des tailles de particules inférieures à 10 nm de composition différentes (1 :1, 3:1 et 5:1 Pd:Au) ont été synthétisés par une méthode verte et utilisés comme électro-catalyseurs pour l'électro-oxydation du glycérol brut. Le PdAu avec un rapport Pd :Au de 5 :1 (Pd₅Au₁/C) s'est avéré être le matériau ayant la meilleure activité. La densité maximale de courant était supérieure à celle obtenue pour un glycérol de qualité analytique (environ 20 % de plus). Ce résultat était inattendu, car les quelques matériaux signalés pour le glycérol brut présentaient une densité de courant inférieure à celle obtenue pour le glycérol de qualité analytique, en raison de l'empoisonnement des sites actifs. En ce sens, l'analyse de l'électro-oxydation du méthanol a confirmé que Pd₅Au₁/C présentait un effet synergétique dû à sa capacité d'oxyder le méthanol et le glycérol présenté dans le glycérol brut, ce qui pourrait être lié à un faible effet de la compétence des sites actifs à chimisorber les deux molécules. D'autre part, la perte d'activité affichée par les autres matériaux PdAu et Au/C était liée au contenu Au, car il a été constaté que le méthanol empoisonne les sites actifs Au. Dans le cas du Pd/C, ce matériau présentait une excellente activité pour le glycérol et le méthanol et il a donc été conclu que sa perte d'activité pouvait être liée à une compétence des sites actifs à chimisorber les molécules de méthanol ou de glycérol, ce qui avait présenté un effet négatif sur l'activité pour l'électro-oxydation du glycérol brut. Ces effets ont eu un impact sur la stabilité, des matériaux tels que Pd₁Au₁/C et Au/C avaient une stabilité plus faible que Pd₃Au₁/C et Pd₅Au₁/C, où ce dernier s'est avéré être non seulement l'électrocatalyseur le plus actif mais aussi le plus stable [30].

La combinaison de deux métaux nobles (Au et Pt) pour l'utiliser comme électrode de l'électro-catalyse du glycérol a permis d'obtenir l'acide lactique (AL) à des conditions de température et pression ambiante avec une sélectivité élevée (73%) contrairement aux autres études où la sélectivité d'AL était très faible ,la sélectivité de 73% de l'AL est dû à l'enrichissement de l'Au sur l'électrode AuPt(15% Pt_{surf}) avec 15% d'atomes de Pt qui a conduit à l'oxydation de l'alcool secondaire, formé du DHA(dihydroxyacétone) et a ensuite produit de l'acide lactique[18].

La formation de cet intermédiaire DHA pourrait se faire soit sur des électro-catalyseurs bimétalliques (électrode AuPt) soit tri-métalliques (électrode Pt₄Au₆@Ag) tant que le

catalyseur Au est légèrement supérieur au catalyseur Pt. Dans les travaux de Zhou et al. , le Pt₄Au₆@Ag a montré une plus grande sélectivité du DHA (77,1%) par rapport au Pt₆Au₄@Ag à 1,1 V contre Hg/HgO en utilisant un milieu de base similaire (0,5 M KOH) [4].

L'alliage des nanocubes de Pt-Co avec une structure excavée et dendritique unique a été synthétisé avec une méthode facile par Du et al (2019). Les densités de courant du Pt-Co EDNC/C restent les plus élevées par rapport aux celles du Pt-CoNC/C et du Pt/C, ce qui indique une stabilité électrochimique accrue et des performances accrues de GEOR , qui pourrait être attribuée aux effets synergétiques entre le Pt et Co à la forte exposition de facettes à haute énergie et aux atomes sous-coordonnés. Les résultats TEM (Microscopie électronique à transmission) et EDX (rayons X élémentaires à énergie dispersée) du Pt-CoEDNC/C obtenus après les tests de durabilités ont montré qu'il n'y pas eu de changement morphologique évident et le rapport d'éléments du Pt et du Co est de 5.29 :1 où la légère réduction de la teneur en Co pourrait être due à la désagrégation électrochimique du Co pendant la mesure électrochimique.

Les résultats d'HPLC ont montré que la GEOR par les catalyseurs Pt-Co EDNC/C produit l'acide oxalique, l'acide tartarique, l'acide glycolique et l'acide glycérique et l'acide formique [35].

Qi et al. ont signalé l'utilisation de nanoparticules de PtCo désaffectées sur des nanotubes de carbone (CNT) dans une pile à combustible au glycérol brut direct à membrane échangeuse d'anions. Ils ont découvert que le matériau PtCo désallié peut augmenter la densité de puissance d'une pile à combustible à glycérol brut, atteignant des valeurs supérieures à celles rapportées pour les piles à combustible à glycérol de qualité analytique. En outre, le matériau bimétallique présentait une densité de courant presque 1,4 fois supérieure à celle d'un Pt/CNT monométallique [30].

II.3.1.4 Alliage de métaux noble avec des éléments de groupe p et d :

Plusieurs auteurs se sont dirigés vers la combinaison des métaux nobles avec des éléments du groupe p et d car c'est l'une des approches qui a réussi à améliorer la voie électrochimique.

Costa Santos et al (2019), ont modifié les catalyseurs Pt et Pd avec du Bi alors que l’Au était modifié avec Ag, où ces catalyseurs ont favorisé une bonne activité électrochimique et ils ont connu une meilleure stabilité que les métaux monométalliques car la présence de métal auxiliaire rend les électro-catalyseurs moins susceptibles d’être empoisonnés par les composés formés au cours de la GEOR. L’ajout de Bi au Pt et au Pd réduit la tension de la GER, ce qui permet de produire de l’hydrogène à moindre coût énergétique. D’après cette étude la présence des métaux auxiliaires semble aider à rafraichir la surface active par le don des espèces oxygénées à faible potentiel, et modifier l’environnement électronique des métaux de base, en modifiant la force d’adsorption des espèces formées, ainsi que modifie la sélectivité du produits où l’ajout de Bi au pt (Pt_3Bi et $PtBi$) favorise la formation du tartronate avec une sélectivité de 80% qui est similaire au produit détecté sur Pd modifié par Bi mais avec une sélectivité de 62%. Dans un autre coté l’ajout de l’Ag à un effet inverse qui se traduit par une distribution plus hétérogène des produits et une capacité accrue de scission du liaisons C-C par rapport à l’Au/C[36].

Les $PtAg/C$ et $PtAg/MnO_x/C$ ont démontré un grand potentiel en tant qu’électro-catalyseurs pour les piles à combustible à glycérol direct (DGFC). La formation de matériaux nanostructures bien dispersés avec un degré élevé d’alliage $PtAg$ permet de réduire la force d’adsorption des intermédiaires formés pendant la GEOR, retarder l’empoisonnement de la surface de Pt par des groupes oxygénés et de libérer des sites actifs. Par conséquent les performances électrochimiques seront améliorées, cela est confirmé par un potentiel de déclenchement plus faible et une densité de courant élevée. Lorsque du MnO_x est ajouté à la formulation du catalyseur $PtAg/C$, sous la forme de $\epsilon-MnO_2$, la présence de cet oxyde, source de groupes oxygénés a amélioré encore les performances électrochimiques, avec le potentiel d’amorçage le plus faible et densité de courant maximale, ainsi la densité de puissance maximale dans les mesures sur cellule individuelle qui vaut 102.8mW/cm^2 par rapport à 59.4 mW/cm^2 pour le Pt/C à la même température donc non seulement que l’électro-oxydation du glycérol dépend du catalyseur mais aussi le support utilisé est un autre paramètre influençant. En se basant sur les résultats de la spectroscopie in situ à transformée de Fourier (FTIR in situ), les catalyseurs $PtAg/C$ et $PtAg/MnO_x/C$ sont susceptible de rompre les liaisons C-C-C et favoriser la fonction de produits à base d’atomes C1 et donc les catalyseurs à base $PtAg$ sont plus efficaces pour rompre les liaisons C-C [37].

D'après Simões et al, le glycéraldéhyde, le glycérate, le tartronate et le mésoxalate ont été identifiés comme produits d'électro-oxydation du glycérol sur les nano-catalyseurs PdNi.

L'utilisation du PdRh comme catalyseur pour convertir le glycérol a produit le carbonate comme produit principal et le glycéraldéhyde, le glycérate, le glycolate et l'oxalate. D'après les résultats la grande sélectivité carbonate permet de constater que le Rh produit des surfaces capables de dissocier le glycérol en fragment contenant un seul carbone lorsqu'il est associé au Pd[31].

Bien qu'il soit évident que des recherches supplémentaires sont nécessaires pour déterminer le mécanisme de l'électro-oxydation et de l'électro-réduction du glycérol sur la surface du platine, des voies de mécanisme générales sur le Pt avec groupe d et groupe p sont suggérées dans les figures 2.3 et 2.4, respectivement [4].

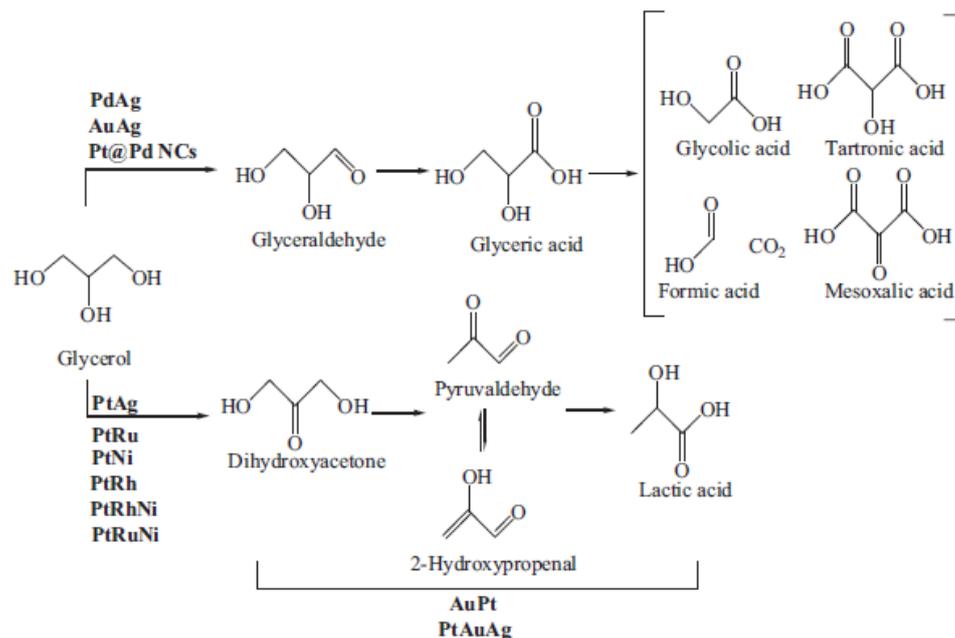


Figure 2.3: Voie de réaction générale de l'électro-oxydation du glycérol sur des électrodes à base de Pt incorporées avec des métaux du groupe d en milieu alcalin [4].

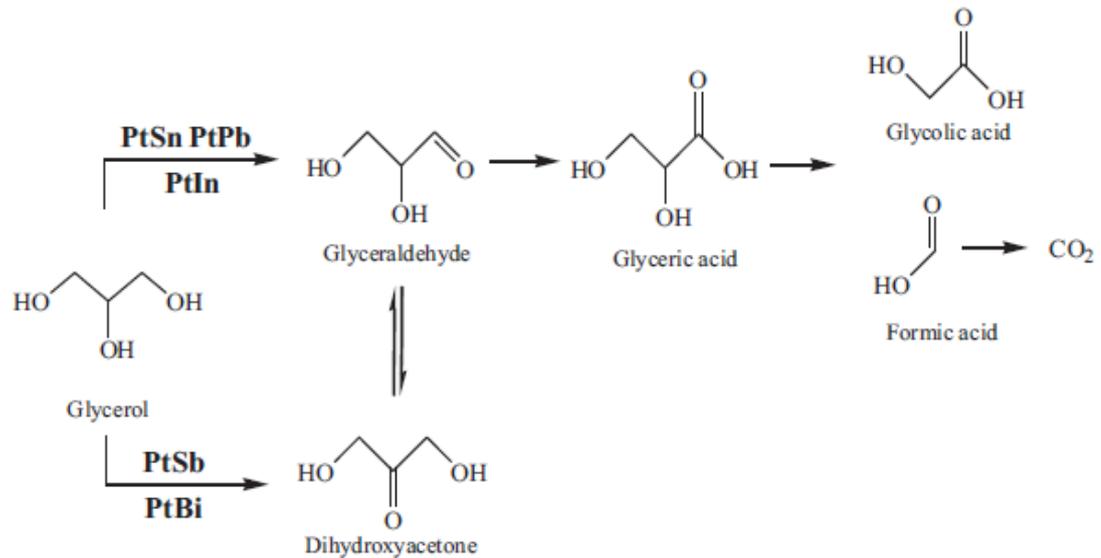


Figure 2.4 : Voie de réaction générale de l'électro-oxydation du glycérol sur des électrodes à base de Pt incorporées avec des métaux du groupe p en milieu acide [4].

II.3.2 pH de l'électrolyte

L'électrolyte qui est un élément essentiel dans la conversion électrochimique, est généralement un sel qui fournit des ions qui améliore la conductivité de la solution.

La production des composés intermédiaires avec une sélectivité élevée pour des réactions ultérieures dépend du choix de l'électrolyte pour les différentes électrodes. Avec l'augmentation du pH, les taux de conversion du glycérol ont changé ce qui est dû aux différents mécanismes de conversion en présence de H⁺ et OH⁻ [4].

En générale, le platine Pt est un catalyseur actif dans le milieu acide et le milieu alcalin, cela a été prouvé dans plusieurs études. En milieu acide, le catalyseur à base de Pt montre une meilleure performance par rapport au milieu alcalin où en particulier, le glycéraldéhyde et le DHA sont obtenus comme intermédiaires, tandis que l'acide glycérique, l'acide tartronique, l'acide glycolique, l'acide glycoxylique, l'acide formique et le CO₂ sont formés comme produits de l'électro-oxydation du glycérol [4].

Hunsom et alia en 2013 ont étudié l'influence du pH initial de la solution (1, 7 et 11) pour la réaction d'électro-réduction du glycérol. Après 13 heures d'électrolyse, le catalyseur en Pt a montré sa capacité à rompre la liaison C-C aux espèces C3 et C2. Le taux de conversion du glycérol le plus élevé a été acquis à pH 1 (100 %), suivi de pH 11 (67,6 %) et

de pH 7 (49,4 %), d'où ils ont remarqué que des produits en grande quantité dans les milieux fortement acide et alcalin en comparaison avec le milieu neutre et que l'éthylène glycol n'est obtenu qu'après le clivage de liaison C-C du glycéraldéhyde déshydrogéné du glycérol seulement à des pH 1 et pH 11. Il ont constaté aussi que le 1,2-propanediol et le 1,3propanediol ont été produits par la réduction de l'acétol et de l'acroléine, respectivement seulement en un pH fortement acide (pH=1). Il a été noté que le taux de conversion du glycérol avait augmenté en raison de la grande quantité de produits générés dans le processus. Selon la suite de cette étude, Hnsom et alia (2015) ont prouvé que le pH=1 est la meilleure condition pour les réactions de conversion du glycérol enrichi avec les densités de courant les plus élevées par rapport aux conditions neutres et alcalines. Malgré que l'étude de la voie du mécanisme d'électro-réduction du glycérol soit très limitée, Ishiyama et al. (2013) et Lee et ses collaborateurs en 2018 ont affirmé que cette réaction préfère un milieu acide pour produire de l'acétol intermédiaire par déshydratation, ce qui est important pour la formation de 1,2-propanediol [4].

La présence d'une concentration plus élevée de base devrait avoir un effet positif sur la conversion du glycérol. La base déprotone le glycérol, et l'alkoxyde produit après l'abstraction de H_a est une espèce beaucoup plus réactive que le glycérol, donc un pH plus élevé est considéré comme facilitant la performance catalytique (principalement la première étape de déprotonation plus lente) dans les réactions d'oxydation catalysées par les métaux [18]. D'après la littérature les électrodes à base d'Or connaît une activité élevée en milieu alcalin par rapport au milieu acide. Elle est plus résistante à l'empoisonnement par des espèces tel que le CO contrairement aux électrodes en Pt et en Pd qui sont plus facilement empoisonnés.

Une oxydation du glycérol a été réalisée en utilisant le catalyseur AuPt (15% Pt_{surf}) dans une solution de glycérol 0,5M avec une concentration de KOH de 0,1 M à 2 M. La conversion du glycérol était de $0,039 \pm 0,001$, $0,147 \pm 0,010$, $0,295 \pm 0,018$ et $0,307 \pm 0,023$ dans une solution de KOH de 0,1, 0,5, 1 et 2 M, respectivement, et les charges de courant de Faraday correspondantes étaient de 70, 194, 376 et 429 C, respectivement. Cela correspond à la tendance des résultats des voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) illustrée à la Figure 2.5.

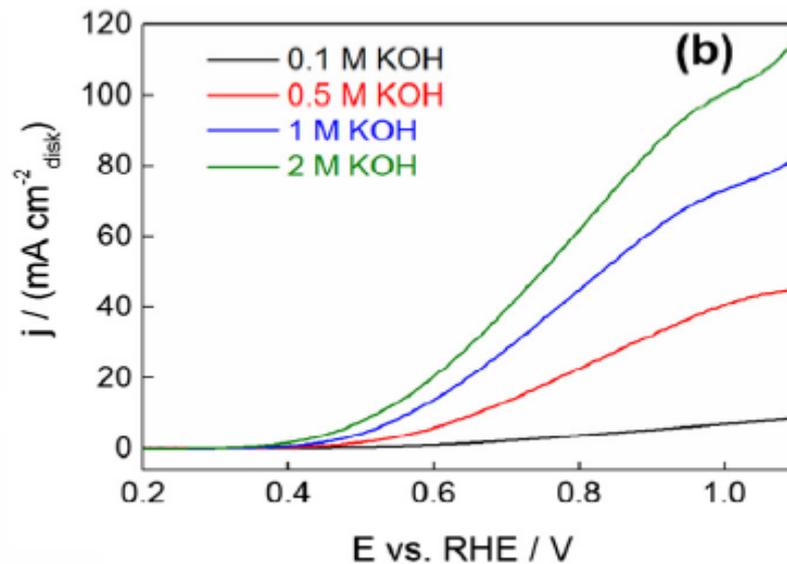


Figure 2.5: oxydation du glycérol catalysée par l'AuPt (15% Pt_{surf}) dans le glycérol 0,5 M dans des solutions de KOH de différentes concentrations [18].

L'ajout de base a également amélioré de manière significative la sélectivité d'acide lactique (AL) en comparant la sélectivité d'AL dans des solutions de 0,1 M KOH (39 % d'AL) et de 0,5M KOH (68 % d'AL). Ceci est conforme aux mécanismes des réactions proposées, où la formation de LA à partir de GLAD/DA est catalysée par une base, alors que l'oxydation ultérieure du glycéraldéhyde est une réaction d'oxydation catalysée par un métal. Néanmoins, la sélectivité de LA a changé de façon insignifiante lorsque la concentration de KOH était supérieure à 0,5 M. Ce résultat indique une sélectivité de catalyse relativement stable sur un changement limité de pH à un pH élevé [18].

Dans l'étude de Ferreira et al. (2013), l'un des principaux produits de l'électro-oxydation du glycérol sur des électrodes PtRh été le carbonate mais lorsque de faibles concentrations en OH⁻ sont utilisées, la production de carbonate est brusquement remplacée par une voie qui génère du CO₂ à haut potentiel. Des signaux associés au glycolate et à l'oxalate sont également détectés dans ces conditions. Le CO₂ n'est pas observé dans les solutions de KOH à 1,0 mol.dm⁻³, ce qui indique que l'apparition de cette voie est due à la consommation d'OH⁻ dans la couche mince pendant l'électro-oxydation du glycérol. De plus, les quantités de carbonate dépendent de la concentration des espèces OH⁻ [31].

La formation d'espèces de CO est non seulement entravée par l'utilisation d'électrocatalyseurs à base d'Au, d'Ag ou de Ni, mais elle pourrait également être évitée en utilisant les bonnes concentrations d'électrolyte et de glycérol. Le glycérol 0,5 M et l'électrolyte 0,5 M ont été utilisés principalement pour obtenir une grande sélectivité de produits. Une forte concentration de glycérol ne pourrait être utilisée que sur des électrodes à base d'Au, car il a la capacité d'oxyder et d'éliminer efficacement les espèces de CO adsorbées à sa surface. Pour éviter une faible activité catalytique, il convient d'utiliser un électrolyte à fort rayon de cations comme le NaOH et le KOH [4].

Dans la plupart des publications, la GEOR a montré une meilleure cinétique sous de fortes conditions de base. Le travail de recherche effectué dans un milieu basique a converti le glycérol en DHA sur une électrode en CuO, l'électro-oxydation a été réalisée dans un électrolyte NaOH 0,1M (pH 13). Les résultats ont montré une faible sélectivité du DHA, les auteurs ont mis une hypothèse que le DHA se produit mais il ne maintient pas et il se transforme en d'autres produits. Pour confirmer l'hypothèse. Le DHA a été conservé dans une solution à pH 13 fortement basique et à pH 9 légèrement basique pendant quelques minutes (sans appliquer de potentiel) et a été prélevé pour l'analyse HPLC. D'après les résultats d'HPLC, une grande quantité de GLAD s'est formée alors que le pic de DHA s'est atténué au pH 13. En revanche, sous un pH de 9, le DHA est resté constant pendant la même période. Ainsi, il a confirmé que le DHA se transformerait spontanément en GLAD dans des conditions de base solides. Dans des conditions basiques douces (ici, pH 9), la vitesse de transformation du DHA en GLAD est devenue beaucoup plus lente, de sorte que la réaction globale peut conduire à une sélectivité élevée du DHA (~60%) sans que les autres produits dérivés du GLAD ne se retrouvent dans la voie de réaction [33].

II.3.3 Potentiel appliqué et densité de courant

En générale, il existe deux modes sur lesquels la conversion électrochimique peut être réalisée : le mode galvanostatique et le mode potentiostatique. D'où la sélectivité des produits de cette conversion est influencée soit par le potentiel appliqué ou par la densité de courant.

Dans un mode potentiostatique, les transformations moléculaires souhaitées peuvent être déterminées avec précision en ajustant seulement le potentiel appliqué. Cependant, la vitesse de l'électrolyse n'est pas contrôlée directement car le potentiel appliqué doit être réglé à la valeur spécifique et le courant correspond à la réaction de l'électrode. Par conséquent, ce

mode peut prendre plus de temps pour contrôler le potentiel appliqué [4]. Le mode potentiostatique n'est toujours pas pratique d'exploiter au niveau industriel malgré que son exploitation à l'échelle du laboratoire soit peu coûteuse, cela est dû au coût supplémentaire associé à un potentiostat qui pourrait fonctionner aux valeurs actuelles nécessaires dans les transformations à grande échelle [4].

La distribution des produits et les voies de mécanisme peuvent être contrôlées par la régulation du potentiel appliqué, cela est constaté à partir des études précédentes. Dans l'électrolyse potentielle le glycérol est oxydé en composé à valeur ajoutée, le potentiel fixé dans la région dite « de l'oxygène ». En 1994, l'étude de Roquet et al a montré que la sélectivité du glyceraldéhyde intermédiaire est inversement proportionnelle au potentiel appliqué [4]. Comme le montre la figure 2.6 à 0,75 V contre RHE à pH 1,0, l'OH adsorbé du glycérol interagirait avec le Pt ; ainsi, le glycérol est oxydé en glyceraldéhyde (rendement du produit de 96%) mais à 1,30 V par rapport à la RHE, le glycérol interagit avec les oxydes formés à la surface du Pt (Pt-O), provoquant le clivage des liaisons C-C et la formation d'acides glycolique et formique (rendement du produit de 51%) [7].

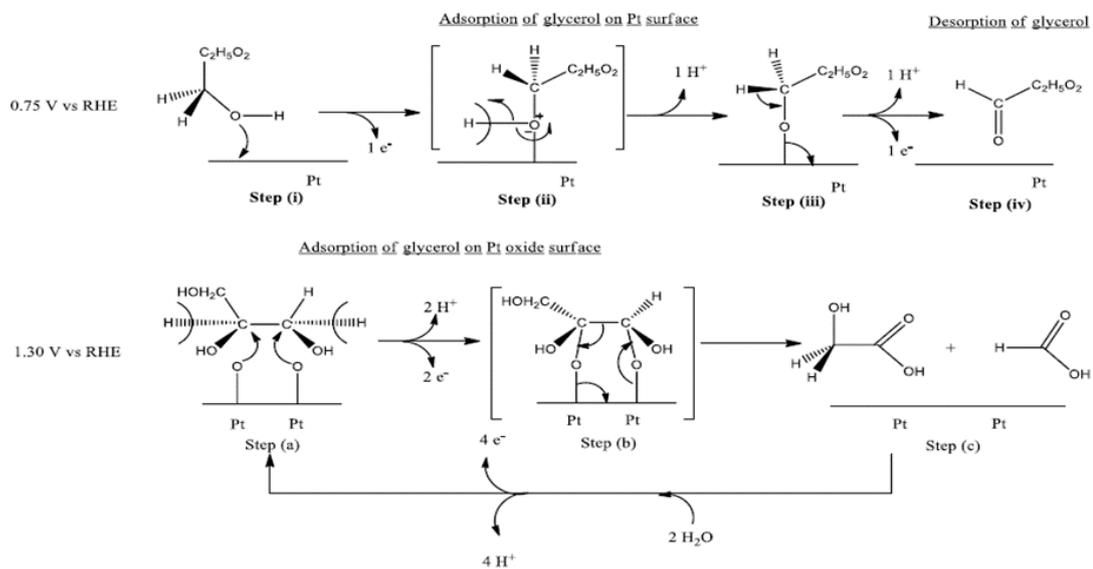


Figure 2.6: Voie d'électro-oxydation du glycérol sur une électrode de platine en milieu acide à 0,75 V et 1,30 V par rapport à la RHE [7]

D'après Kim et al. l'augmentation de la sélectivité de l'acide glycolique a été observé car il a été électro-oxydé à partir du glyceraldéhyde intermédiaire et cela est prouvé par la

diminution de la sélectivité de ce dernier de 48.8% à 2.5% au potentiel appliqué 0.697 V et 1.097 V par rapport électrode standard à hydrogène (SHE), respectivement [4].

Les composés oxygénés C3 et C2 sont plus générés avec l'augmentation du potentiel appliqué. Cela est prouvé dans l'étude de Zhang et al. en 2012 sur une pile à combustible d'anode en Au et cathode à base de Fe (2.0M KOH avec 1.0M de glycérol) le glycérol est converti en glycolate avec une sélectivité qui passe de 41% (à 1.0V contre RHE) à 85% (à 1.6 V contre RHE) et du tartronate et glycoxyle avec des sélectivités qui ont diminué avec l'augmentation du potentiel appliqué. En 2014 Zhang et al. ont étudié la sélectivité des composés de tartronate de mésoxalate en utilisant le même système électrochimique, où il a été remarqué au potentiel appliqué <0.45V par rapport au RHE le tartronate produit avec une sélectivité de 79% et le mésoxalate n'a pas été détecté et lors de l'augmentation du potentiel à 0.69 V par rapport RHE la sélectivité du tartronate a diminué à 26% et celle de mésoxalate a connu son maximum avec 57%. Une augmentation supplémentaire du potentiel appliqué à 0.7V a permis d'oxyder le mésoxalate en oxalate[4].

Le monde galvanostatique selon Frontana-Urbe et al. est plus simple pour l'électrolyse à grande échelle. Il contrôle uniquement le courant électrique qui circule dans la cellule à l'aide d'un galvanostat ou d'une alimentation en courant continu et ce dispositif est moins cher qu'un potentiostat à courant élevé [4].

La relation entre les densités de courant et la sélectivité des produits souhaités a été étudiée par Hunsom et Salia en utilisant des densités de courants (0.08,0.14,0.24 et 0.27A/cm²) et une cathode Pt à pH 1.0 où ils ont eu comme résultat que l'acroléine et le 1,2-propanediol n'étaient produits qu'à des densités de courants moyennes à élevées (0.14-0.27A/cm²) alors que l'acroléine et le 1,3-propanediol étaient produits à des densités de courant de 0.14A/cm² et 0.24A/cm². De ce résultat, il ressort que la déshydratation du premier groupe hydroxyle n'est pas préférée à des densités de courant trop faibles ou trop élevées [4].

Selon la loi de Faraday, l'augmentation du courant électrochimique peut augmenter directement le niveau de conversion du glycérol cela, a été prouvé par Lee et ses collaborateurs où leur étude s'est basée sur le changement des électrodes de cathode (Pt, CBD, ACC) et maintenir une anode de Pt lors de l'étude de l'effet du courant électrique différents courants sont appliqués (1.0A, 2.0A, 3.0A). Ils ont remarqué que dans les trois cas

de cathodes la conversion du glycérol augmente ainsi que le taux de conversion avec l'augmentation du courant. Où dans une cathode en Pt les taux de conversion augmente de 0.119 h^{-1} (1.0A) à 0.678 h^{-1} (2.0A) et à 0.649 h^{-1} (3.0A), dans le cas de (ACC) ils variant de 0.3 h^{-1} à 0.7 h^{-1} dans l'intervalle de courant appliqué [1.0A-3.0A]. Ainsi ces taux de conversion passe de 0.523 h^{-1} à 0.819 h^{-1} avec l'augmentation du courant électrique de 1.0A à 3.0A dans le cas de la cathode (CBD) [7].

En fin, la densité de courant trop élevée n'améliorera pas la génération des produits souhaités car elle facilitera la décomposition du glycérol en dioxyde de carbone (CO_2) [4].

II.3.4 Température de réaction

Les réactions de la conversion électrochimique du glycérol (électro-oxydation et/ou électro-réduction) exigent de l'électricité et une quantité modérée de chaleur afin de les conduire car il s'agit des réactions endothermiques [4]. Cela peut expliquer la conversion élevée du glycérol à haute température avec l'acide glycolique comme produit majeur et que cette conversion soit faible à température ambiante [4,27].

Lorsque la température est augmentée à 90°C dans la conversion du glycérol sur des électro-catalyseurs de Pt et Pd modifié par le Bi la distribution des produits devinent plus hétérogène où la sélectivité de formiate et l'oxalate est élevée par rapport aux produits à une température de 30°C où la sélectivité du tartronate est dominante (figure2.7). Même dans la conversion du glycérol sur des électro-catalyseurs d'Au modifié par l'Ag à 90°C la sélectivité du tatronate est faible par contre les produits C2 et C1 (oxalate et formiate) est plus élevée (figure1), cela est dû à la grande quantité d'énergie disponible pour le clivage des liaisons C-C [36].

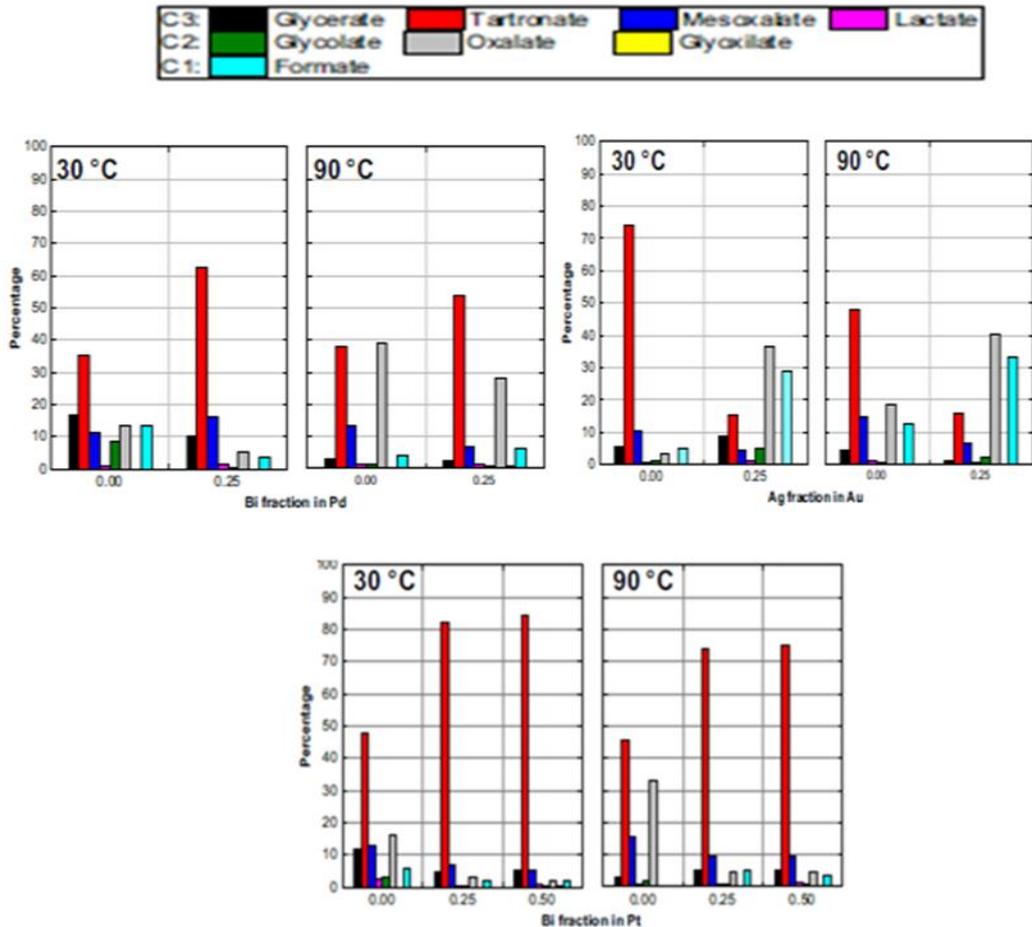


Figure 2.7: Distribution des produits de la RGE après 24 h d'électrolyse pour les différents électro-catalyseurs [36]

Lee et al ont montré que l'augmentation des températures fait augmenter les taux de conversion qui passe d'environ 0.400h^{-1} (0.406 et 0.402h^{-1} à 27 et 50°C , respectivement) à 0.724h^{-1} lorsque la température atteint 80°C . Au cours du processus électrochimique, une augmentation de la température accélère la rupture des liaisons C-C, ce qui explique la conversion du glycérol en acide glycolique avec le rendement le plus élevé de 66.1% et une sélectivité de 72% à 80°C sur le catalyseur de Pt [4,27], ce qui indique que le processus électrochimique du glycérol est activé thermiquement.

En outre, une augmentation de la température pourrait également améliorer l'adsorption des OH sur les électrodes anodique en Pt, réduisant ainsi la barrière pour les dissociations des liaisons C-H et O-H, et améliorent par la suite la performance d'oxydation [7,27]. D'après Zhang et al (2013) et Geraldès et al (2013 et 2015) dans une seule pile à combustible alcaline directe, une température de 80 à 85°C est la condition optimale pour ce processus à

base de Pd, de Pt et d'Au ,mais la sécheresse des membranes et la gestion de l'eau ont commencé à entraver la performance des électrodes après cette plage de température [80-85°C] de la résistance des cellules. La performance instable de cette réaction d'électro-oxydation du glycérol dans les piles à combustible implique qu'une meilleure diffusion de la réaction et une cinétique plus élevée des électrodes seront favorisées à des températures plus élevées. La sélection de ces électro-catalyseurs ou des catalyseurs acides solides (additifs) est critique dans les études de température car la chaleur peut désactiver les catalyseurs thermiquement instables. Ainsi, une résine d'acide sulfonique (Amberlyst-15) est thermiquement instable lorsqu'elle est utilisée à environ 120 °C et entraîne une forte diminution de l'activité catalytique [4].

L'utilisation de la loi d'Arrhenius telle que présenté dans l'équation suivante :

$$K = Ae^{E_a/RT}$$

Où : E_a (KJ/mol), R (J/mol K), K (s⁻¹) et A (s⁻¹) représente respectivement l'énergie d'activation, la constante de Boltzmann, la constante de vitesse et enfin le facteur de fréquence a permis de déterminer l'influence de la température sur la vitesse de réaction et l'énergie d'activation . Lorsque la température augmente ou que l'énergie d'activation diminue (lorsque le catalyseur est ajouté), la constante de vitesse qui est directement proportionnelle à la vitesse de réaction augmente [4].

II.3.5 Additifs :

Une méthode écologique est suivie afin d'oxydé ou de réduire des composés organique, on se basant sur les courants électriques au lieu des réactifs chimiques dangereux cette méthode est connu sous le nom d'électrosynthèse organique et qui peut s'effectuée par un électrolyse directe ou indirecte [7].Le principe d'électrolyse directe est un transfert hétérogène d'électrons entre l'électrode et le substrat ,tandis que dans l'électrolyse indirecte un catalyseur/médiateur redox qui favorise un transfert d'électrons médié est ajouté. Par conséquence, l'ajout des médiateurs peut empêcher l'inhibition cinétique, la passivation des électrodes et la suroxydation ou sur-réduction du substrat qui sont associées à l'électrolyse directe [4,7]. La présence de différents additifs dans la conversion électrochimique pourrait améliorer la conversion du glycérol et la distribution des produits [4].

Dans les études de Kongjao et al 2011 Hunsom et al 2013,2015 et Saila et al en 2015 le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) et le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-N-oxyle (TEMPO) se sont des oxydants qui ont été ajoutés au milieu électrochimique afin d'effectuer une synthèse électrochimique en masse du glycérol. Les principaux produits sont les acides glycolique et glycérique avec des rendements de 19.1% et 20.5%, respectivement. Bien que l'acide glycolique ait été obtenu avec succès par Saila et al. (2015), avec des rendements correspondants à 21%, 5% et 14% en présence de H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$ et TEMPO, respectivement, la période de réaction prolongée, c'est-à-dire 24 heures d'électrolyse, est peu pratique et non rentable. D'autre part, Saila et al. (2015) ont principalement obtenu de la 1,3 dihydroxyacétone (55%) après 24h en présence de TEMPO. Cependant, les catalyseurs homogènes sont relativement coûteux et un processus de distillation est généralement nécessaire pendant la récupération [7].

L'Amberlyst-15 est un catalyseur Redox (acide solide) hétérogène qui a été utilisé dans la conversion du glycérol sur différentes électrodes (cathode), ou dans le cas où les deux électrodes (anode et cathode) sont en platine. la conversion du glycérol atteint 80% et Amberlyst-15 a présenté le rendement et la sélectivité les plus élevés pour les acides glycoliques (rendement : 19,1%, sélectivité : 41,8%) et glycériques (rendement : 20,5%, sélectivité : 45,0%) après 6 h de réaction comparé au résultats lors de l'utilisation de NaOH et H_2SO_4 . en outre, lors du changement de la cathodes de Pt par ACC un rendement maximal en acide glycolique de 66,1 % avec une sélectivité de 72,0 % a été atteint en 6h en utilisant 9,6 % p/v d'Amberlyst-15. Dans le cas d'une cathode CBD le rendement et la sélectivité pour les acides glycolique et lactique ont augmenté avec l'augmentation de la quantité d'Amberlyst-15 de 6,4% p/v à 9,6% p/v. Le rendement maximal pour ces acides a été atteint entre 4 et 6 h pour l'acide lactique (21,4 %) et l'acide glycolique (58,1 %), respectivement, avec 9,6 % p/v d'Amberlyst-15[7].

L'Amberlyst-15 a été encore utilisé par Lee et al en 2019 comme additif à différents dosages dans la conversion électrochimique du glycérol en acide glycolique et en acide lactique. Lorsque le dosage des catalyseurs a été varié de 6,4% à 9,6% p/v, le taux de conversion du glycérol est passé de 0,635 à 0,724 h⁻¹, ce qui a montré que le dosage de catalyseur le plus élevé a une réaction cinétique plus rapide pour ce processus. Avec 9,6% p/v d'Amberlyst-15, la sélectivité et le rendement de l'acide glycolique ont atteint respectivement 72% et 66% à une température de 80 °C. À la même température, l'acide

lactique a atteint sa plus grande sélectivité (20,7 %) et son plus haut rendement (18,6 %) avec un dosage de 6,4 % p/v d'Amberlyst-15[4,27].

Contrairement aux catalyseurs homogènes l'Amberlyst-15 est plus sûr à utiliser en raison de sa caractéristique écologique. En outre, l'Amberlyst-15 peut être facilement retiré du milieu réactionnel et peut être régénéré et réutilisé plusieurs fois [7], d'après Nakagawa et al.,(2018) il est important de savoir que l'utilisation de catalyseurs hétérogènes est capable de contrôler la sélectivité des produits et a une meilleure séparation des produits obtenus [4].

La présence de ces additifs sous forme homogène ou hétérogène, dans la conversion électrochimique, pourrait produire sélectivement les intermédiaires et les produits souhaités à partir de la réaction d'électro-oxydation ou de réduction du glycérol. Ces catalyseurs acides solides peuvent être utilisés comme électrolyte acide dans ce processus, en particulier pour l'étape de déshydratation. Les catalyseurs acides solides sont bien meilleurs que les acides minéraux comme le H_2SO_4 , HCl et $HClO_4$, car ces acides minéraux doivent être neutralisés dans l'étape de trempage à l'eau à la fin du processus, ce qui entraîne la formation de déchets salins. Avec les catalyseurs acides solides, ils peuvent être facilement séparés et réutilisés plusieurs fois sans perte d'activité dans le processus. Les réactions sont généralement propres et les produits seront obtenus dans une grande pureté [4].

II.4 Les techniques de caractérisation des produits issus de la conversion électrochimique du glycérol

Dans la conversion électrochimique du glycérol la caractérisation des produits est très importante car d'une part elle permet de suivre les concentrations du réactif (glycérol) et d'une autre part, l'apparition des produits souhaitables.

II.4.1 Les méthodes électrochimiques

II.4.1.1 La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique universelle qui permet d'étudier les caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques d'où elle permet de caractériser les espèces présentes au sein de l'électrolyte et surtout d'obtenir des informations sur les espèces réactives à la surface du matériau d'électrode [38].

Le principe de cette méthode est basé sur la variation du potentiel entre deux valeurs avec une certaine vitesse de balayage (en V. s⁻¹), lors d'un balayage aller et d'un balayage retour soit un cycle, et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages (un cycle ou plusieurs cycles). L'étude des courbes intensité-potentiel enregistrées, appelées voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié.

La variation linéaire du potentiel entre deux limites de potentiel s'effectue à l'aide d'un potentiostat qui permet aussi de contrôler la vitesse de variation linéaire de potentiel. Pour réaliser la mesure du courant en fonction du potentiel d'électrode la cellule électrochimique doit contenir trois électrodes : Une électrode de travail, siège des réactions électrochimiques étudiées. Une contre-électrode, qui permet de boucler le circuit électrique au sein de la cellule électrochimique plus une électrode de référence à partir de laquelle sont déterminées et contrôlées les valeurs du potentiel d'électrode.

II.4.1.2 La chronoampérométrie

C'est une technique qui permet de déterminer l'activité catalytique à un potentiel constant et durant un temps donné [38]. C'est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Les mesures de chronoampérométrie sont effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes et à l'aide d'un potentiostat qui fixe la tension aux bornes de la cellule, d'un voltmètre qui enregistre la tension de cellule et d'un ampèremètre qui enregistre le courant traversant la cellule.

II.4.1.3 La chronopotentiométrie

Le principe de cette technique est d'appliquer un courant constant durant un temps déterminé et à mesurer le potentiel. La chronopotentiométrie contrairement à la chronoampérométrie elle permet de déterminer l'activité catalytique des différentes compositions métalliques à courant constant [38].

II.4.1.4 Spectroscopie infrarouge in situ

La spectroscopie infrarouge in situ à transformée de Fourier est une méthode très utile en électrocatalyse. Cette technique permet d'étudier les intermédiaires de réaction adsorbés sur la surface des catalyseurs et les molécules formées à l'interface électrode/électrolyte à partir de leur interaction avec le rayonnement et de déterminer les mécanismes des réactions

électrochimiques. La réponse en courant du système est enregistrée lors d'une expérience de voltammétrie classique en même temps que les spectres infrarouge après réflexion du rayonnement incident sur l'électrode de travail [25].

II.4.2 Les méthodes chimiques :

II.4.2.1 Chromatographie liquide haute performance (HPLC) :

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) : est une technique d'analyse appliquée aux composés liquides et qui permet l'identification, la séparation (fine et rapide) et le dosage de composés chimiques dans un mélange.

II.4.2.2 Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est principalement appliquée aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Dans le but de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses, comme toutes les techniques de chromatographie

Les résultats obtenus par ces techniques d'analyse permettant de calculer la conversion du glycérol, le rendement et la sélectivité des produits souhaités à l'aide des équations (1), (2) et (3), respectivement.

$$\text{Conversion du glycérol (\%)} = \frac{\text{Quantité de glycérol convertie (en C mole)}}{\text{Quantité totale de glycérol dans le réactif (en mole)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Rendement du produit (\%)} = \frac{\text{Quantité de produit (en C mole)}}{\text{Quantité totale de glycérol dans le réactif (en mole)}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Sélectivité de produit (\%)} = \frac{\text{Quantité de produit (en C mole)}}{\text{Somme de tous les produits (en mole) en phase liquide}} \times 100\% \quad (3)$$

CONCLUSION

Notre travail s'est essentiellement basé sur une synthèse bibliographique dans le but de connaître les meilleures conditions d'une conversion électrochimique du glycérol pour mieux le valoriser.

Afin d'améliorer la conversion du glycérol, la sélectivité et le rendement des produits souhaités plusieurs chercheurs se sont focalisés sur l'étude de l'influence de différents facteurs. Cela a été discuté ci-dessus et il a été montré que les conditions de fonctionnement (pH de la solution, le potentiel appliqué, la densité de courant et la température) ainsi que la médiation d'autres molécules telles que les adatoms et les additifs pourrait contrôler à la fois l'activité et la sélectivité des produits souhaités.

Les électrodes monométalliques à base de métaux nobles ont connu une vaste utilisation dans la conversion électrochimique du glycérol pour leur efficacité mais les inconvénients posés par ces dernières ont poussé les chercheurs à synthétiser d'autres type d'électrodes.

Les sites actifs se sont améliorés et l'activité catalytique a connu une croissance lors de la variance de la morphologie et de la microstructure des surfaces ainsi que la synthèse de nouveaux matériaux hybrides. En outre, lorsqu'un catalyseur est allié à d'autres métaux comme le Bi ou le Sb ou l'utilisation d'une électrode CuO (métaux non noble), l'oxydation secondaire des hydroxyles en DHA est plus favorable.

Les performances catalytiques des électrodes à base de Pt sont actives dans des conditions acides et alcalines par contre ceux en Au et en Pd sont plus stables en milieu alcalin. D'un autre côté l'électro-réduction du glycérol en milieu acide favorise la production de l'acétol qui conduit à son tour à la production du 1,2-propanediol. Les solutions fortement basique influence la production du DHA en le transformant spontanément en GLAD.

L'augmentation de vitesse de réaction est fortement liée à l'augmentation de la température. Ainsi que cette augmentation de température favorise le clivage des liaisons C-C et améliore la performance d'oxydation en améliorant l'adsorption des OH sur les électrodes anodique en Pt.

La régulation du potentiel contrôle la distribution des produits et les voies de mécanisme dans ce contexte la production de glycéraldéhyde est inversement proportionnelle au potentiel contrairement aux produits C1 et C2 qui sont favorisé dans le potentiel élevé. En revanche le niveau de la conversion augmente avec l'augmentation du courant électrochimique mais un courant très élevé facilite la décomposition du glycérol en CO₂ au lieu d'améliorer la génération des produits souhaités.

Par ailleurs, il s'est avéré par cette étude que les additifs soient homogènes ou hétérogènes favorisent une meilleure sélectivité des produits ainsi ils empêchent l'inhibition cinétique et la passivation des électrodes.

Enfin, l'étude présentée dans ce mémoire est assez large et se situe dans un domaine d'actualité, de nouvelles idées peuvent être proposées et suggérées pour la continuation de l'avancement de ce travail telles que :

- Mettre davantage l'accent sur la recherche de l'alternative du procédé rentable et de remplacer les métaux nobles par des électrodes à base de polymères et de carbone.
- Intensifier la recherche en ingénierie et l'étude du glycérol brut comme matière première pour apporter des solutions aux défis liés à la commercialisation de ce processus car la plupart des études sont encore à petite échelle et/ou ne fonctionnent bien que pour le glycérol pur, et les coûts réels de production sont incertains.
- Remplacer les électrolytes utilisés dans les études actuelles (comme le HCl et le H₂SO₄) par des réactifs plus écologiques comme les catalyseurs acides solides (tels que le zirconia, la silice Amberlystand) afin de minimiser les risques de manipulation et les déchets toxique et corrosifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] 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.
- [2] FARRIE, y ; “Conversion Catalytique de la glycérine en acroléine dans un lit fluidisé” ; mémoire de maitrise ès sciences appliquées ; département de génie chimique ; école polytechnique de MONTRÉAL, 2011.
- [3] Kishor.n; Agrawal, p, s; “Nitration of glycerol-A byproduct of biodiesel production”; Materials Today; (March 2020): Proceedings, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.065>
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] <https://www.aquaportail.com/definition-791-glycerol.html>
- [7] Lee, c,s; “ Study of glycerol electrochemical conversion into added-value compounds”; thèse de doctorat ; université de TOULOUSE,2016.
- [8] KARAM, a ; “Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits” ; thèse de doctorat ; école nationale supérieure d'ingénieurs de POITIERS, 2010.
- [9] Semkiv, m, v; Ruchala, j; Dmytruk, k, v; Sibirny, a, a; “100 Years Later, What Is New in Glycerol Bio production?”; Trends in Biotechnology;vol.38,n°8, (March 2020),P.907-916.
- [10] Bonnot, l ; “Valorisation du divinyglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux ” ; thèse de doctorat ; université de BORDEAUX, 2017.
- [11] 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.

- [12] <https://www.lelementarium.fr/product/glycerol/>
- [13] 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.
- [14] 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, (November 2013), P.118–127.
- [15] Nda-Umar, u, i ; Ramli, i ; Taufiq-Yap, y, h ; Muhamad, e, n; “An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals”; *catalysts*; vol. 9, n°1, (December 2018),p. 15.
- [16] Mufrodi, z; Astuti, e; Budiman, a; Supranto; Sutijan; Prasetya, a; Rochmadi,” *Utilization of Glycerol from Biodiesel Industry By-product into Several Higher Value Products*”; *Valorisation of Agro-industrial Residues – Volume II: Non-Biological Approaches*, Switzerland, (2020), P.145-172.
- [17] 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.
- [18] Dai, c ; Sun, l ; Liao, h ; Khezri, b ; Webster,r, d; Fisher, a, c ; Xu, z, j ; “Production électrochimique d'acide lactique à partir de l'oxydation du glycérol catalysée par les nanoparticules d'AuPt ” ; *Journal of Catalysis* ;vol. 356, (December2017) ,P.14-21.
- [19] Quispe, c, a, g; Coronado, c, j, r; Carvalho Jr, j, a; “Glycerol: Production, consumption, prices characterization and new trends in combustion”; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; vol. 27, (November 2013), P.475–493.
- [20] Ciriminna, r; Della Pina, c; Rossi, m; Pagliaro, m; “Understanding the glycerol market”; *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, vol.116,n°10,(Juin 2014), P.1432–1439.
- [21] 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.
- [22] 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.

- [23] Cognet, p; Lucchese, y ; Fabre, p ; Reynes, o ; “ Mise au point d’un procédé électrochimique de valorisation du glycérol ” ; Rapport final-projet plus glyvalelec.
- [24] 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.
- [25] Zalineeva, a ; “Influence d'une modification par des éléments du groupe p de catalyseurs de palladium nanostructurés sur l'oxydation électrocatalytique du glycérol”; thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2014. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>
- [26] Vandeputte, j ; “ Le glycérol, « building blocks » majeur de la bioraffinerie oléagineuse”; OCL - Oilseeds and Fats Crops and Lipids ;vol. 19, n°1,(January 2012),p.16-21.
- [27] Lee, c, s; Aroua, m, k; Wan Daud, w, a; Cognet, p; Pérès, y; Ajeel, m ,a;” Selective Electrochemical Conversion of Glycerol to Glycolic Acid and Lactic Acid on a Mixed Carbon-Black Activated Carbon Electrode in a Single Compartment Electrochemical Cell”; Front. Chem; vol. 7, n°110, (March 2019).
- [28] Alaba, p, a; Lee, c, s; Abnisa, f; Aroua, m, k; Cognet, p; Pérès, y; Wan Daud, w, m, a; ”A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation”; Reviews in Chemical Engineering; vol. 36,(2020),p.1-34.
- [29] Sandrini, r, m, l, m ; Sempionatto, j,r; Tremiliosi-Filho, g; Herrero, e; Feliu, j, m ;Souza-Garcia, j; Angelucci, c ,a; ”Electrocatalytic Oxidation of Glycerol on Platinum Single Crystals in Alkaline Media”; ChemElectroChem ;Vol. 6, n°16, (2019),P. 4238-4245.
- [30] Velázquez-Hernández, i; Zamudio, e; Rodríguez-Valadeza, f, j; García-Gómez, n, a; Álvarez-Contreras, l; Guerra-Balcázar, m; Arjona, n;”Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials”; Fuel, vol.262, (2020), p 116556.
- [31] Ferreira Jr, r, s; Giz. , m, j; Camara, g, a;” Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits”; Journal of Electroanalytical Chemistry; vol.697, (May 2013),P. 15–20.

- [32] Habibi, B, Delnavaz, N, "Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni–Cu and Ni–Co) nanoparticles in alkaline media"; RSC Adv ; vol. 6,n° 38,(2016), P.31797-31806.
- [33] Liu, c; Hirohara, m; Maekawa, t; Chang, r ; Hayashi, t ; Chianga, c; "Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a nonprecious electrocatalyst – CuO"; Applied Catalysis B: Environmental; vol. 265, (May 2020),p.118543.
- [34] Zhou, y; Shen, y; "Selective electro-oxidation of glycerol over Pd and Pt@Pd nanocubes"; Electrochemistry Communications; vol. 90, (May 2018), P.106–110.
- [35] Dua, h; Wanga, k; Tsiakarasc, p; Shena, p, k; "Excavated and dendritic Pt-Co nanocubes as efficient ethylene glycol and glycerol oxidation electrocatalysts"; Applied Catalysis B: Environmental; vol. 258, (December 2019), p.117951.
- [36] Costa Santos, j, b, ;Vieira, c ; Crisafulli, r ; Linares, j, j ; "Promotional effect of auxiliary metals Bi on Pt, Pd, and Ag on Au, for glycerol electrolysis"; International Journal of Hydrogen Energy;Vol. 45, n°47, (septembre 2020) ,P.25658-25671.
- [37] Garcia, a, c ; Ferreira, e, b ; Silva de Barros, v ,v ; Linares, j, j ; Tremiliosi-Filho, g ; "PtAg/MnOx/C as a promising electrocatalyst for glycerol electro-oxidation in alkaline medium"; Journal of Electroanalytical Chemistry; vol. 793,(May 2017), P. 188-196.
- [38] MAMACA, n ; "Synthèse et Caractérisation de Matériaux Électrocatalytiques pour l'Activation de la Molécule d'Eau : Application dans une Anode d'Électrolyseur de Type PEM "; thèse de doctorat, École Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac POITIERS, 2011.