

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 GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

Électro oxydation du Glycérol

Présenté par :

SEMSAR Nadjlaa

CHARFI Soumia

Encadré par :

Dr.HAMITOUCHE Houria

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire

Nous tenons à remercier sincèrement Madame H.HAMITUCHE, en tant que promotrice de mémoire

Nous adressons aussi nos remerciements à tous les étudiants, promotion 2018/2019 du département génie des procédés pour leur soutien et leur esprit scientifique.

Nous tenons à remercier les membres de jury, pour avoir examiné le présent travail et l'honneur d'accepter de juger et de porter leurs suggestions sur ce travail.

Enfin, nous exprimons tout particulièrement nos reconnaissances et nos profondes sympathies à tous ceux qui ont soutenu et encouragé la rédaction du présent sujet.

Merci 

Résumé

Le glycérol est un co-produit de la filière des biocarburants obtenu par transestérification des triglycérides. Avec le développement des biocarburants, la production du glycérol est en pleine croissance. La consommation du glycérol comme additif dans les industries cosmétiques, pharmaceutiques et agroalimentaires n'augmentant pas de manière aussi significative, donc l'excédent doit être valorisé.

L'une des voies de valorisation est la synthèse électrochimique. Durant notre travail cette méthode est simple, robuste, et efficace pour la transformation du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée, tels que : l'acétol, l'acétaldéhyde, l'acide lactique et l'éthylène glycol.

Cinq paramètres de fonctionnement sont étudiés: la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant, la tension, la température de réaction et l'ajout des oxydants. La spectroscopie IR et la chromatographie CPG sont utilisées pour analyser les échantillons avant et après réaction.

Les résultats obtenus montrent que plus le milieu est acide et l'intensité est élevée plus on obtient des produits à haute valeur ajoutée.

Mots clés : Glycérol, électro oxydation

ملخص

الجلسرين هو أحد المنتجات المشاركة في صناعة الوقود الحيوي التي يتم الحصول عليها عن طريق تحويل الدهون الثلاثية. مع تطور الوقود الحيوي إن إنتاج الغليسرين في تطور مستمر. لكن استهلاك الجلسرين كمادة مضافة في صناعات مستحضرات التجميل والأدوية والصناعات الغذائية لا يزيد بشكل كبير لذلك يجب تثمين الفائض.

واحدة من طرق هذا التثمين هو التوليف الكهروكيميائي أثناء عملنا كانت هذه الطريقة بسيطة وفعالة لتحويل الجلسرين إلى منتجات ذات قيمة مضافة أعلى، مثل: الأسيتول، الأسيتالديهيد، حمض اللبنيك و الاثيلينجلكول.

تمت دراسة خمسة عوامل: طبيعة وسط التفاعل، شدة التيار، الجهد، درجة حرارة التفاعل وإضافة المحفزات. تحليل العينات قبل وبعد التفاعل يتم باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والأشعة اللونية.

حيث أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها انه كلما زادت حموضة وسط التفاعل و ارتفعت شدة التيار الكهربائي كلما حصلنا على منتجات ذات قيمة عالية.

الكلمات المفاتيح : الغليسرين , الكيمياء الكهربائية.

Abstract

Glycerol is a co-product of the biofuel industry obtained by transesterification of triglycerides. With the development of biofuels, glycerol production is growing. The consumption of glycerol as an additive in the cosmetics, pharmaceutical and food processing industries does not increase significantly, the surplus must be valued.

One of the recovery routes is electrochemical synthesis. This method has been simple, robust, and effective for the transformation of glycerol into higher added value products, such as: acetol, acetaldehyde, lactic acid and ethylene glycol.

Five operating parameters are studied: the nature of the reaction medium, the intensity of the current, the voltage, the reaction temperature and the addition of the catalysts. IR spectroscopy and GC chromatography are used to analyze the samples before and after the reaction.

The results obtained clearly show the positive influence of high intensities and medium acidity using the platinum electrode on glycerol conversion.

Keywords : glycérol, électrochimie, conversion.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX.....	PAGES
Tableau 1.1. Propriétés physico-chimique de glycérol.....	5
Tableau 1.2. Composition du glycérol brut issu la production de biodiesel.....	8
Tableau 1.3. Liste des produits de valeur ajoutée dérivés de glycérol.....	23
Tableau 1.4. Prix de certains produits d'oxydation du glycérol, générés par Oxydation électrochimique.....	24
Tableau 2.1. Produits, leurs rôles et origines.....	25
Tableau 2.2. Intervalle de voltage utilisé au cours de l'électro-oxydation du glycérol....	28
Tableau 2.3. Intervalle de l'intensité utilisé au cours de l'électro-oxydation du glycérol.	28
Tableau 2.4. Intervalle de température utilisé au cours de l'électro-oxydation du glycérol.....	28
Tableau 2.5. Essai avec l'oxydant 1 sur l'électro-oxydation de glycérol.....	29
Tableau 2.6. Essais avec des autres oxydants sur l'électro-oxydation de glycérol.....	30
Tableau 2.7. Récapitulatif des caractéristiques de la colonne et conditions de l'analyse.....	32
Tableau 2.8. Temps de rétention des différents composés d'électrolyse.....	32
Tableau 3.1 : Attribution des bandes d'absorption IR enregistrées au cours de l'électro oxydation du glycérol.....	50

LISTE DES FIGURES

FIGURES.....	PAGES
Figure 1.1. Production de glycérol.....	6
Figure 1.2. Réaction de transestérification avec le méthanol.....	6
Figure 1.3. Schéma réactionnel de transestérification	7
Figure 1.4. Synthèse du glycérol par hydrolyse de l'épichlorhydrine.....	8
Figure 1.5. Synthèse du glycérol à partir du propène.....	8
Figure 1.6. Evolution de la production du biodiésel	10
Figure 1.7. Applications traditionnelles du glycérol.....	12
Figure 1.8. Ensemble des molécules obtenues par conversion du glycérol.....	13
Figure 1.9. Vue schématique des combustibles liquides et de produits chimiques Obtenus grâce à la conversion catalytique du glycérol.....	14
Figure 1.10. La déshydratation du glycérol.....	15
Figure 1.11. Schéma général d'une cellule d'électrolyse du glycérol.....	16
Figure 1.12. Schéma général d'une pile à combustible alimentée par le glycérol.....	17
Figure 1.13. Les schémas réactionnels de l'électro oxydation du glycérol.....	18
Figure1.14. Chemin réactionnel proposées pour la conversion électrochimiquedu glycérol sur l'électrode Pt.....	19
Figure1.15. Mécanisme réactionnel en milieu alcalin sur Pt, proposé par Kwon et al.. ...	20
Figure1.16. Schéma réactionnel de l'électro-oxydation du glycérol en milieu acide sur le platine	20

Figure 1.17. Schéma réactionnelle l'électrooxydation du glycerol sur platine en milieu acide.....	21
Figure 1.18. Voies de valorisation du glycerol.....	22
Figure 2.1. Montage experimental du l'électro-oxydation du glycérol à basse temperature.....	26
Figure 2.2. Montage à reflux	26
Figure 3.1. Spectre IR du Glycérol 0.5 M.....	33
Figure 3.2. Spectre IR du mélange réactionnel avant électrolyse.....	34
Figure 3.3. Chromatogramme du mélange réactionnel avant électrolyse (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, T= 25°C).....	35
Figure 3.4. Spectre IR du Glycérol 0.1 M.....	35
Figure 3.5. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse(Glycérol 0.1M, pH =1, V<1, T= 25°C).....	36
Figure 3.6. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse(Glycérol 0.1M, pH =7, V<1, T= 25°C)	36
Figure 3.7. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse(Glycérol 0.1M, pH =13, V<1, T= 25°C).....	37
Figure 3.8. Spectre IR du mélange réactionnel après électrolyse (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5 M , 2h, 0.8V).....	37
Figure 3.9. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse(Glycérol 0.5M, NaOH 0.1M, V= 0.8, t = 6h, T= 25°C)	38
Figure 3.10. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse(Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 1.15A, t = 2h, T= 25°C).....	39
Figure 3.11. Spectre IR du mélange réactionnel après électrolyse(Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 1.75A, t = 2h, T= 25°C)	39
Figure 3.12. Chromatogramme du mélange réactionnel après électrolyse(Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I = 1.75A ,T= 25°C)	40
Figure 3.13. Chromatogramme du mélange réactionnel après électrolyse(Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I = 2.28A, T= 25°C)	40
Figure 3.14. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse(Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 2.5A, t = 2h, T= 25°C).....	41
Figure 3.15. Chromatogramme du mélange réactionnel après électrolyse(Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 2.5A, t = 2h, T= 25°C).....	41
Figure 3.16. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse(Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄	

0.5M, I= 1A, t = 30h, T= 80°C).....	42
Figure 3.17. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 1A, t = 2h, T= 50°C).....	42
Figure 3.18. Spectre IR du mélange réactionnel avant électrolyse en ajoutant oxydant 1 (Glycérol 0.15M, m _{Oxy1} = 3g, T= 25°C).....	43
Figure 3.19. Spectre IR du mélange réactionnel après électrolyse en ajoutant l'oxydant 1 (Glycérol 0.15M, I= 3A, t = 3h, T= 25°C)	43
Figure 3.20. Spectre IR du mélange réactionnel après électrolyse en ajoutant l'oxydant 1 (Glycérol 0.15M, I= 3A, t = 2h, T= 25°C).....	44
Figure 3.21. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après réaction en ajoutant oxydant 2 (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 2A, t T= 25°C)	44
Figure 3.22. Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 2 (0.5g) Avant électrolyse (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, T= 25°C)	45
Figure 3.23. Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 2 (0.5g) Après électrolyse (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I = 2A, T= 25°C)	45
Figure 3.24. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse En ajoutant oxydant 2' (1.5g) (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 2A, t = 2h, T= 2)	46
Figure 3.25. Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 2 (1.5g) Avant électrolyse (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, T= 25°C)	46
Figure 3.26. Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 2 (1.5g) Après électrolyse (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I = 2A, T= 25°C).....	47
Figure 3.27. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse En ajoutant oxydant 3 (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 2A, t = 2h, T= 25°C).....	47
Figure 3.28. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après réaction en ajoutant oxydant 4' (Glycérol 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I= 2A, t = 2h, T= 25°C)	48
Figure 3.29. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après réaction en ajoutant oxydant 5.....	48
Figure 3.30. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après réaction en ajoutant oxydant 6 (Glycérol 0.15M, m _{Oxy6} = 2g, I= 1A, t = 24 h, T= 25°C).....	49
Figure 3.31. Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 6 Avant électrolyse (Glycérol 0.15M, H ₂ SO ₄ 0.5M, T= 25°C)	49
Figure 3.32. Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 6 après électrolyse (Glycérol 0.15M, H ₂ SO ₄ 0.5M, I=1A, t = 24h, T= 25°C)	50

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 GÉNÉRALITÉ SUR LE GLYCÉROL	4
1.1.Historique et définition.....	4
1.2.Propriétés physicochimiques du glycérol.....	5
1.3.Production de glycérol.....	6
1.3.1 Les procédés de purification du glycérol	8
1.4.Contexte économique.....	9
1.5.Application de glycérol.....	10
1.6.Conversion du glycérol.....	12
1.6.1. Conversion catalytique.....	13
1.6.2. Conversion biologique.....	15
1.6.3. Conversion électrochimique	16
1.7.Valorisation de glycérol.....	22
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	25
2.1. Matériels et méthodes.....	25
2.1.1. Réactifs utilisés	25
2.1.2. Montages expérimentaux	26
2.1.3. Protocole expérimental.....	27
2.2. Effet des différents paramètres sur l'électro-oxydation du glycérol.....	27
2.2.1. L'effet de pH.....	27
2.2.2. Effet de voltage.....	27
2.2.3. Effet de l'intensité de courant	28
2.2.3 Effet de température.....	28
2.2.4 Effet des oxydants sur l'électro-oxydation de glycérol.....	29
2.3 Méthodes d'analyse.....	30
2.3.1. Méthode qualitative.....	30

Par Infrarouge	30
2.3.2. Méthodes quantitatives.....	31
2.3.2.1. Par chromatographie gazeuse.....	31
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	33
3.1.Effet de pH et de Voltage sur l'électro-oxydation du glycérol.....	35
3.2 Effet de l'intensité de courant.....	39
3.3. Effet de température.....	42
3.4 Effet des oxydants.....	43
CONCLUSION.....	51
BIBLIOGRAPHIE.....	52

INTRODUCTION

Sans examiner dans le détail historique des grandes évolutions de l'énergie, il faut souligner que des ressources végétales ou animales comme les graisses et les huiles ont été utilisées depuis la préhistoire à autre chose que l'alimentation, et il est intéressant de constater que le premier moteur Diesel dans les années 1900 fonctionnait aux huiles végétales et non aux carburants fossiles [1]. Et la prise de conscience des politiques et des consommateurs sur les problèmes environnementaux engendrés par l'exploitation du carbone fossile (émission de gaz à effet de serre) ont suscité un intérêt croissant pour les matières premières renouvelables issues de la biomasse [2].

La biomasse est – et restera – la seule ressource alimentaire de l'humanité. Ce point-clé est essentiel pour comprendre les évolutions passées et à venir de cette matière première, notamment dans les domaines énergétique et chimique. Mais la biomasse est – et restera – aussi une ressource multi-usages dont il faudra accroître la production, développer les synergies entre usages différents et organiser la valorisation et les marchés [1].

Le glycérol est un composé important lié à la biomasse, à la fois comme composé de polyol modèle et comme sous-produit abondant de la fabrication de biodiesel. Ces dernières années, l'augmentation rapide de la production mondiale de biocarburants (bioéthanol et biogazole) et d'acides gras a entraîné une offre excédentaire de son sous-produit, le glycérol [3].

Le bioéthanol est principalement produit et consommé au Brésil et en Amérique du Nord alors que l'Europe est un leader mondial dans la production de biogazole (biodiesel) qui représente environ 75% du marché des biocarburants. Cette production de biogazole s'élève actuellement à plus de 9 millions de tonnes par an, la quantité annuelle actuelle de glycérine provenant de la production de biogazole s'élève à environ 2,4 millions de tonnes et continuera à augmenter proportionnellement dans le monde entier. En effet, pour 9 kg de biogazole produits, environ 1 kg de glycérol brut est formé [4]. Tel que Dans de nombreuses usines de biodiesel, le glycérol est traité comme un simple flux de déchets, brûlé sans penser de le valoriser [5]. Par conséquent, des recherches approfondies sont menées dans le monde entier pour convertir le glycérol en de nombreux produits chimiques à haute valeur ajoutée [3] telles que le 1,3-propanediol,

l'acroléine, l'acétal de glycérol, l'éther de glycérol, l'éthylène glycol, le carbonate de glycérol, le dihydroxyacétone. (DHA), etc... [6].

Jusqu'à présent, le glycérol entre en jeu dans la production de produits de soin (26%), pharmaceutiques (15%), alimentaires (11%), de l'industrie du tabac (triacétine) (11%), de polyuréthanes (11%), de résines alkydes (7%) et pour d'autres usages (15%) [7].

Une utilisation efficace du glycérol brut ou sa conversion pour obtenir des produits spécifiques pourrait conduire à la réduction du coût de production du biogazole et à l'augmentation de sa rentabilité sans nécessité de soutien financier par les états ou la Commission européenne. Dans ce cas, le glycérol apparaîtrait comme une matière première secondaire plutôt que comme un déchet de l'industrie des agro-carburants [4].

De nombreuses études sur l'hydrogénolyse du glycérol par des méthodes catalytiques hétérogènes ou homogènes ont également été décrites pour reformer le glycérol. Cependant, ces procédés présentent de nombreux inconvénients de sélectivité et rendement. En outre, certaines d'entre elles peuvent nécessiter des coûts de production élevés, des pressions et des températures élevées étant appliquées au cours du processus. Ces inconvénients peuvent avoir des effets négatifs sur l'environnement et ne sont en principe pas évitables.

Économiquement pratique. Afin de remédier à ces lacunes, des méthodes électrochimiques sont introduites [6].

En fait, la conversion du glycérol en composés oxygénés à haute valeur ajoutée peut être effectuée dans des réacteurs électrochimiques (électrolyseurs ou piles à combustible). Ces procédés de synthèse montrent 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 le potentiel d'électrode, la valeur du pH de l'électrolyte, la concentration du glycérol, ainsi que par la formulation des catalyseurs [4] ce qui aider à améliorer le taux de conversion.

La méthode électrochimique est relativement simple et robuste en termes de structure et de fonctionnement. Ainsi qu'elle est respectueuse de l'environnement car les réactifs chimiques sont remplacés par des électrons [8]. Pour cela dans ce projet cette méthode est choisie pour la valorisation du glycérol.

Ce mémoire s'inscrit dans cette optique a pour objectif principal la valorisation de produits issus de la biomasse, par la technique électrochimique. Le glycérol a été retenu comme molécule cible en raison de sa forte production et son bas coût.

Pour présenter ce travail, on a préparé un manuscrit qui regroupe trois chapitres. Dans le premier on a présenté un aperçu théorique sur le glycérol, le deuxième décrit l'aspect expérimental de notre étude, les différents résultats et discussion vont être donnés dans le chapitre trois. Ce dernier s'achèvera par une conclusion et des perspectives proposées pour la poursuite de notre travail.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉ SUR LE GLYCÉROL

Le glycérol est un composé naturel obtenu à partir de la biomasse par transestérification ou hydrolyse des huiles végétales, il compte donc parmi les ressources renouvelables les plus accessibles.

1.8. Historique et définition

Il y a un peu plus de deux cent ans, en 1779, Carl W. Scheele, un chimiste suédois, découvrait un nouveau liquide sirupeux en chauffant de l'huile d'olive et un oxyde de plomb.

Quelques années plus tard, en 1823, Eugène Chevreul publie " Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale". Dans cet ouvrage, il explique la réaction de saponification et démontre que les corps gras sont formés d'une combinaison entre le glycérol et des acides gras. En 1867, Alfred Nobel fait de la dynamite à partir du glycérol, une découverte qui a provoqué un tournant important dans le développement d'applications pour le glycérol.

Depuis plusieurs années, le glycérol est le principal coproduit pour l'industrie des huiles végétales et le développement rapide de l'oléo chimie conduit à une augmentation de production à un rythme moyen : 3.75% /an depuis 1992, entraînant ainsi une baisse de son coût environ 0.5€/kg

Le glycérol est un composé organique naturel de formule: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Il apparaît sous forme d'un liquide sans couleur, inodore, non toxique, et visqueux .Son nom est dérivé du grec « glykys » qui signifie « goût sucré ».Ce dernier est une molécule hautement fonctionnalisée contenant trois groupes hydroxyle qui sont responsables de sa solubilité dans l'eau et de sa nature hygroscopique [2].

La problématique de cette étude est centrée autour de la valorisation du glycérol. Cette molécule sera présentée sous divers aspects tels que ses propriétés physico-chimiques, ses applications, ses voies de production et l'évolution de son marché. Nous terminerons par les principales voies de valorisation de cette molécule.

1.9. Propriétés physicochimiques du glycérol

Le glycérol pur, de formule $C_3H_8O_3$, est un liquide non toxique, incolore, inodore, translucide, visqueux et d'une saveur sucrée considéré comme le composé principal des graisses et des huiles qui se présente sous la forme de ses esters appelés glycérides.

Le glycérol est soluble dans l'eau comme il est soluble dans les alcools en proportions variables, faiblement soluble dans les autres solvants organiques tels que l'éther ou le dioxane, et insoluble dans les hydrocarbures, Et a basse température, le glycérol peut former des cristaux qui tendent à fondre vers $17.9^\circ C$.

En outre, le glycérol est très stable dans des conditions normales de stockage, compatible avec de nombreux autres produits chimiques, pratiquement non irritante dans ses diverses utilisations, et n'a pas connu les effets environnementaux négatifs [7].

Les principales propriétés physiques et chimiques du glycérol sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimique de glycérol

Propriétés physiques		Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_3H_8O_3$	Viscosité dynamique	1.49 Pa.s
Synonymes	Propan-1, 2,3-triol, Propanetriol, glycérine, trihydroxpropane	Densité	1.26 g/ cm ³ (17.5°C)
Masse molaire	92.0938 g/mol	Point de fusion	18.2 °C
composition C	39,13% ; H 8,76 % ; O 52,12%	Point d'ébullition	290 °C
Pka	14.4	Point d'éclaire	160 °C
Diamètre moléculaire	0,547 nm	Energie calorifique	4.32 Kcal/g
Moment dipolaire	4,21 D	Tension de surface	64 mN/ m
		Solubilité	Insoluble dans le benzène, chloroforme, huile, CCl ₄ , CS ₂ , éther de pétrole
		Miscibilité	Eau, éthanol

1.10. Production de glycérol

Le glycérol peut être obtenu selon deux processus principaux ; la saponification des corps gras ou la transestérification d'huiles végétales.

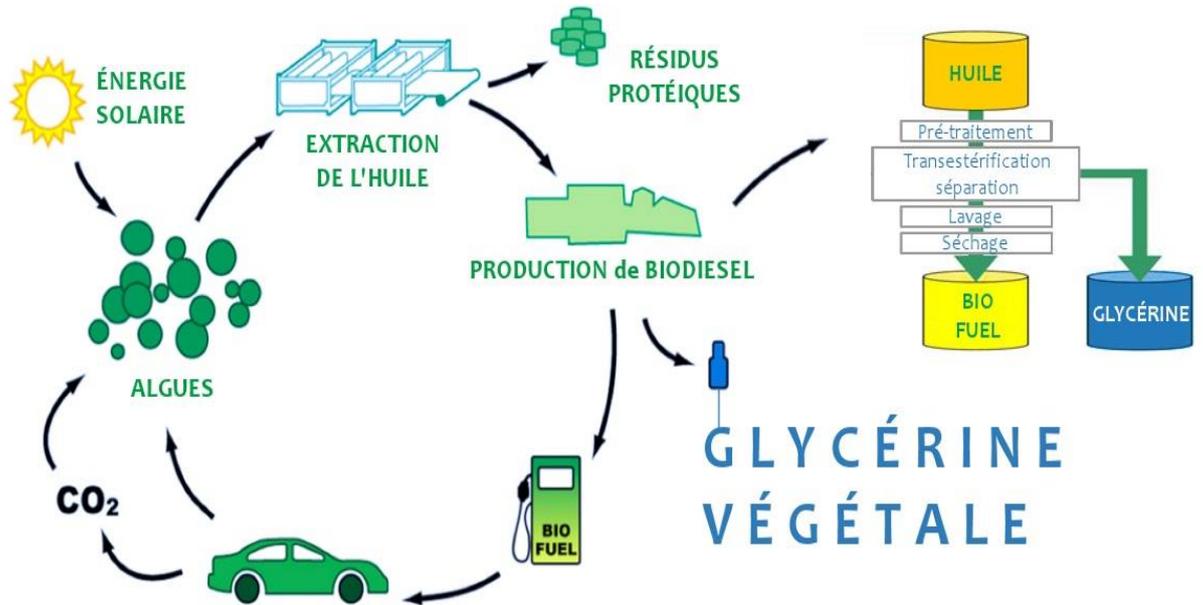


Figure1.1 : Production du glycérol

La réaction de saponification est une réaction qui permet de produire du savon et du glycérol à partir de corps gras de soude. Le glycérol issu de la saponification est très pur (plus de 99 %) et de ce fait, est majoritairement utilisé pour des applications pharmaceutiques et cosmétiques

La filière de production de biodiesel à partir d'oléagineux (colza notamment) permet aussi d'obtenir du glycérol en fin de procès. Il est le résultat de la transestérification d'huiles végétales (réaction entre l'huile végétale et le méthanol). [9]

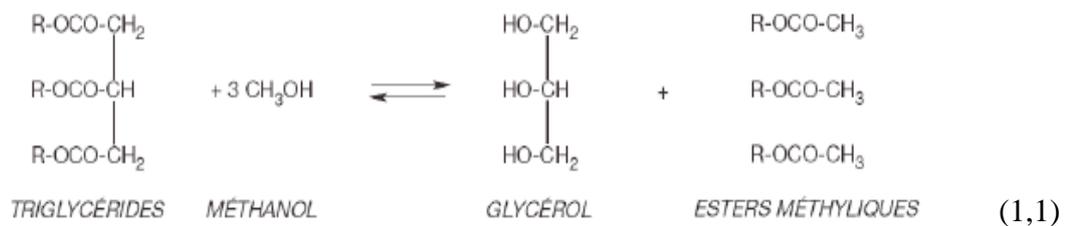


Figure1.2 : Réaction de transestérification avec le méthanol

À l'aide du schéma réactionnel présenté dans la figure ci-dessous, on visualise bien que la libération du glycérol n'est définitive qu'après les réactions consécutives de

transestérification des triglycérides en diglycérides, puis en monoglycérides et la formation de la troisième molécule d'ester méthylique d'acides gras.

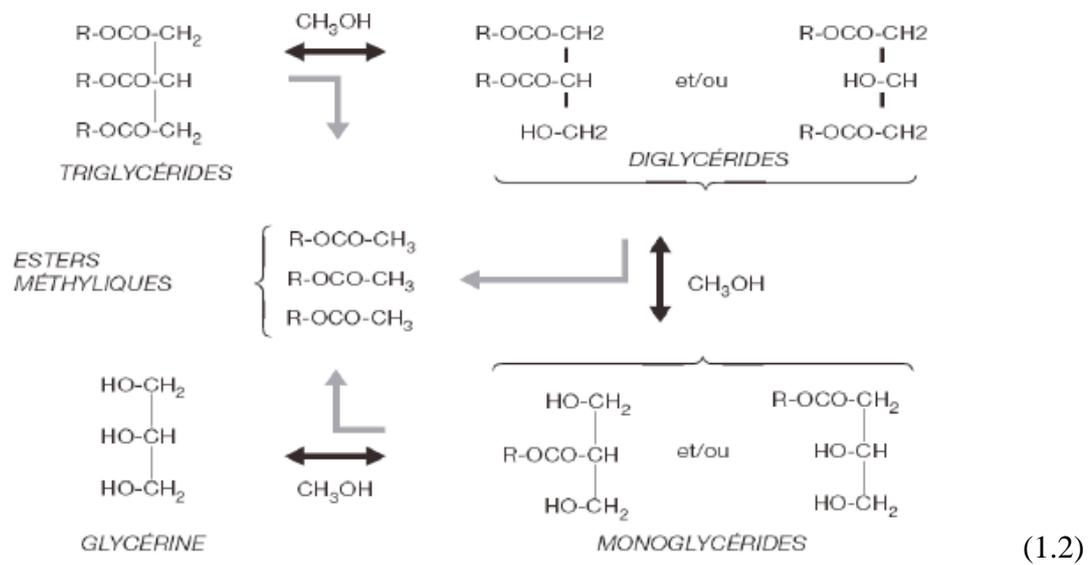


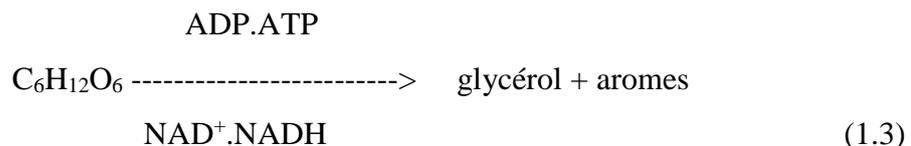
Figure1.3 : Schéma réactionnel de transestérification

Cette réaction peut être effectuée par catalyse homogène, avec des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel, ou par catalyse hétérogène, avec des catalyseurs totalement insolubles dans les réactifs, et elle peut être opérée soit en continue ou en discontinue. D'autres techniques permettent d'effectuer cette réaction en utilisant des technologies innovantes comme le chauffage par micro-ondes (avec des temps de catalyse fortement réduits) ou par catalyse enzymatique (avec dans ce cas des temps de séjour relativement longs). Il s'agit de technologies peu suffisamment avancées à l'heure actuelle, pour être industrialisées dans un avenir proche.

Les volumes de glycérol obtenus dans cette filière sont en constante augmentation [7].

D'autres voies de production naturelle de glycérol :

- la fermentation alcoolique des glucides



- la synthèse à partir de composés issus du pétrole.
Soit selon l'hydrolyse de l'épichlorhydrine en milieu basique, soit à partir du propène. [10]

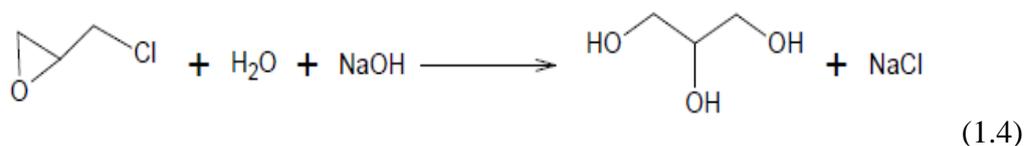


figure1.4 : Synthèse du glycérol par hydrolyse de l'épichlorhydrine.

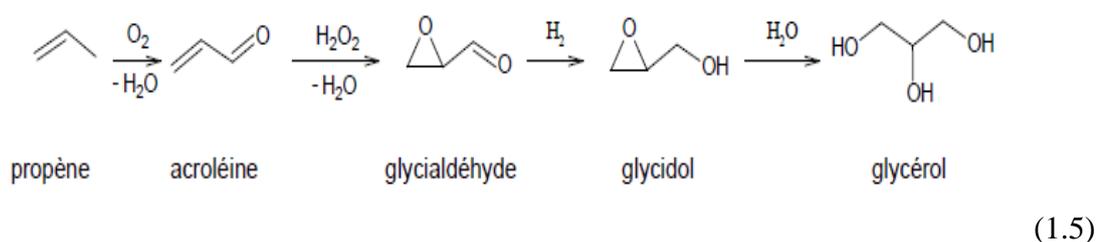


Figure1.5 : Synthèse du glycérol à partir de propène

Tableau1.2 : Composition du glycérol brut issu la production de biodiesel

Matières	Pourcentage massique (%)
Glycérol	77-90
Produit organique	0,1-13,5
Cendres	3,5-7
Humidité	0,1-13,5
Propylène glycol	0,2-1,35
Méthanol	0,01-3,0
Sulfate	0,01-1,04
Phosphate	0,02-1,45
Acétate	0,01-6,0
Sodium	0,04-2,0
Potassium	0,003-4
Calcium	<0,065
Magnésium	<0,055
Fer	<0,03
Manganèse	<0,00005

1.3.1. Les procédés de purification du glycérol nécessitent :

- (1) la suppression des sels résiduels ;
- (2) l'élimination du méthanol provenant du procédé de méthanols des huiles végétales ;
- (3) l'élimination de l'eau.

En effet, l'eau et les sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol. Ces procédés de purification sont très coûteux en énergie et font intervenir des étapes de distillation, d'échanges ioniques (en utilisant des zéolites ou des résines échangeuses d'ions), d'adsorption sur charbon actif, de précipitation, de cristallisation ou bien encore de dialyse. Certaines techniques de séparation impliquent également l'utilisation du vide [2].

1.11. Contexte économique

Depuis 2004, les prix du glycérol étaient assez bas, mais de 2007 à 2008, une hausse importante a triplé le prix du glycérol raffiné sur l'Europe et les Etats-Unis et le prix du Glycérol brut a été multiplié par 10.

Cette hausse s'explique par une augmentation de la consommation depuis 1997 due au bas prix de cette molécule avec une consommation en Europe doublée entre 1997 et 2007 et l'ouverture du marché chinois qui est passé de 120 000 milliers de tonnes en 2006 à 270 000 milliers de tonnes en 2007. De plus, l'offre a diminué avec la stabilité de la production de biodiesel entre 2006 et 2007 alors que depuis 2003, la croissance de la production était de 40 à 60 % chaque année. La qualité du glycérol produit par les Etats-Unis est devenue trop médiocre pour certaines applications. Il en résulte une « pénurie relative » qui explique la hausse brusque du prix du glycérol [10].

Une croissance de la production de +17% en 2009 par rapport à 2008 provoque une augmentation des stocks mondiaux, l'UE reste aujourd'hui le premier producteur de biodiesel à l'échelle internationale. En 2009, la production de biodiesel dans l'UE atteint 9.046 MI (soit environ 55-60% de la production mondiale annuelle). Avec une production de 2.060 MI en 2009 (en baisse par rapport aux 2'650 MI en 2008) selon l'US National Biodiesel Board, les Etats-Unis figurent au second rang, encore devant le Brésil (1.535 MI selon l'association de branche nationale biodiesel.gov.br) et l'Argentine (1.340 MI selon la Cámara Argentina de Energías Renovables). La production de biodiesel dans les pays d'Asie (Thaïlande, Chine, Corée du Sud, Inde, Malaisie, Philippines, Indonésie, etc.) en 2009 est estimée à près de 2.000 MI. Au total, la production mondiale de biodiesel en 2009 se situe autour de 17.000 MI (soit +11% par rapport à 2008)[7].

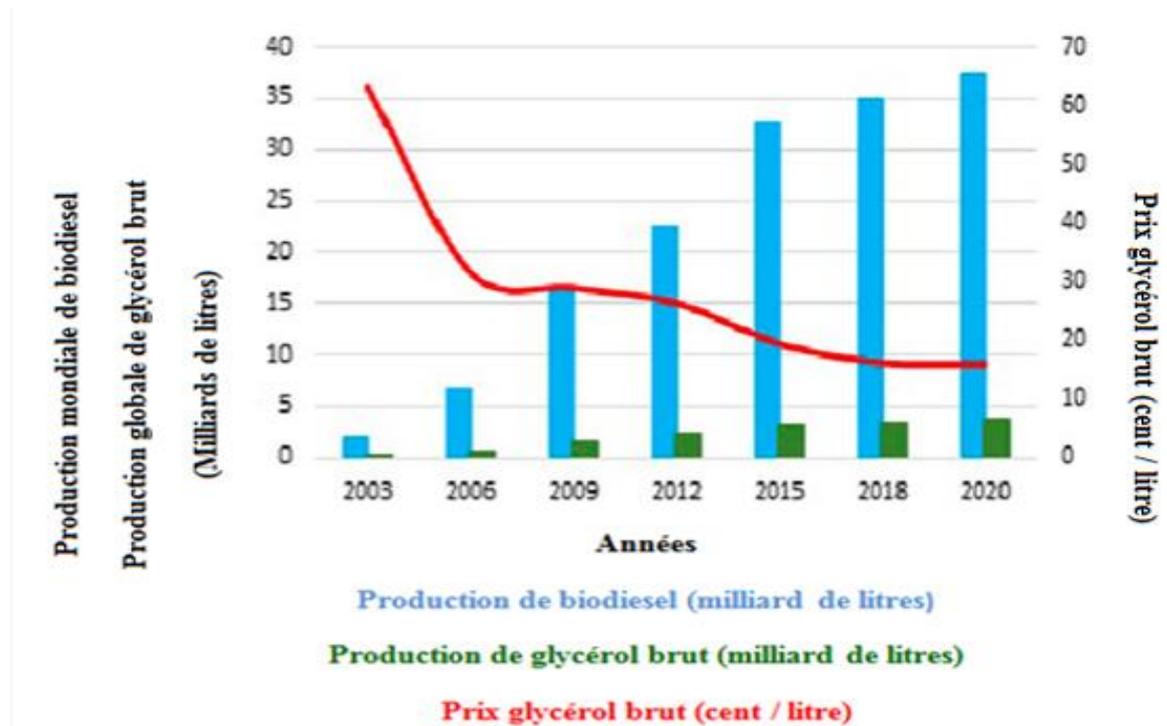


Figure1.6 : Évolution de la production du biodiesel

La croissance rapide de la production mondiale de biodiesel au cours des dernières années s'est traduite par un excédent considérable de glycérol brut, dont le coût a considérablement diminué. Selon un rapport précédent, le prix du glycérol brut en Asie du Sud-Est était aussi bas que 0,30 USD / kg en 2015. Par conséquent, les chercheurs doivent découvrir d'autres utilisations du glycérol.

1.12. Application de glycérol

En règle générale, le glycérol issu de la production de biodiesel peut être classé en fonction de sa pureté: glycérol brut (pureté de 60% à 80%) et glycérol pur ou raffiné (pureté de 99,1% à 99,8%).L'utilisation de glycérol brut dans les industries cosmétique, pharmaceutique et alimentaire n'est pas durable en raison de la contamination élevée par le solvant à base de méthanol (14% à 50%) [8].

Aujourd'hui, le glycérol, est à l'origine d'une grande variété d'utilisations domestiques et industrielles :

- l'alimentation : le glycérol est un composé d'importance de l'industrie agroalimentaire il est utilisé pour son goût sucré, pour retenir l'humidité et également comme solvant (E422).

Son dosage et son suivi dans les aliments (les jus de fruits, les vins, les huiles végétales, la

bière, le lait, le miel...) et dans des produits para-alimentaires tels que les feuilles de café permettent d'évaluer leur qualité olfactive et sensorielle. Comme il entre dans la composition de certains gâteaux.

Le glycérol est extrêmement utilisé pour ces propriétés émoullientes et apaisantes dans nombre de préparations pharmaceutiques et cosmétiques.

- les cosmétiques : il sert souvent d'agent hydratant, solvant et lubrifiant. Il a meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol pour des dentifrices ou des bains de bouche. Il entre également dans la composition de crèmes hydratantes ou de produits capillaires.
- les formulations pharmaceutiques : elles contiennent également du glycérol, celui-ci améliorant l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques. Il est, par exemple, utilisé dans les suppositoires, les sirops contre la toux ou des formulations pour administration par voie parentérale.
- la composition de peinture : il intervient comme agent assouplissant ou retardateur de séchage, également dans la composition d'encre réinscriptible.
- Et autres nombreux domaines : il a un rôle plastifiant pour le cellophane ou la fabrication du papier. Il lubrifie et assouplit les fils et tissus. Il est utilisé dans les fluides antigels, ainsi que pour des effets spéciaux tels que la simulation de transpiration ou pour faire des fumigènes. De plus, il peut servir d'agent de saveur dans les cigarettes [10].

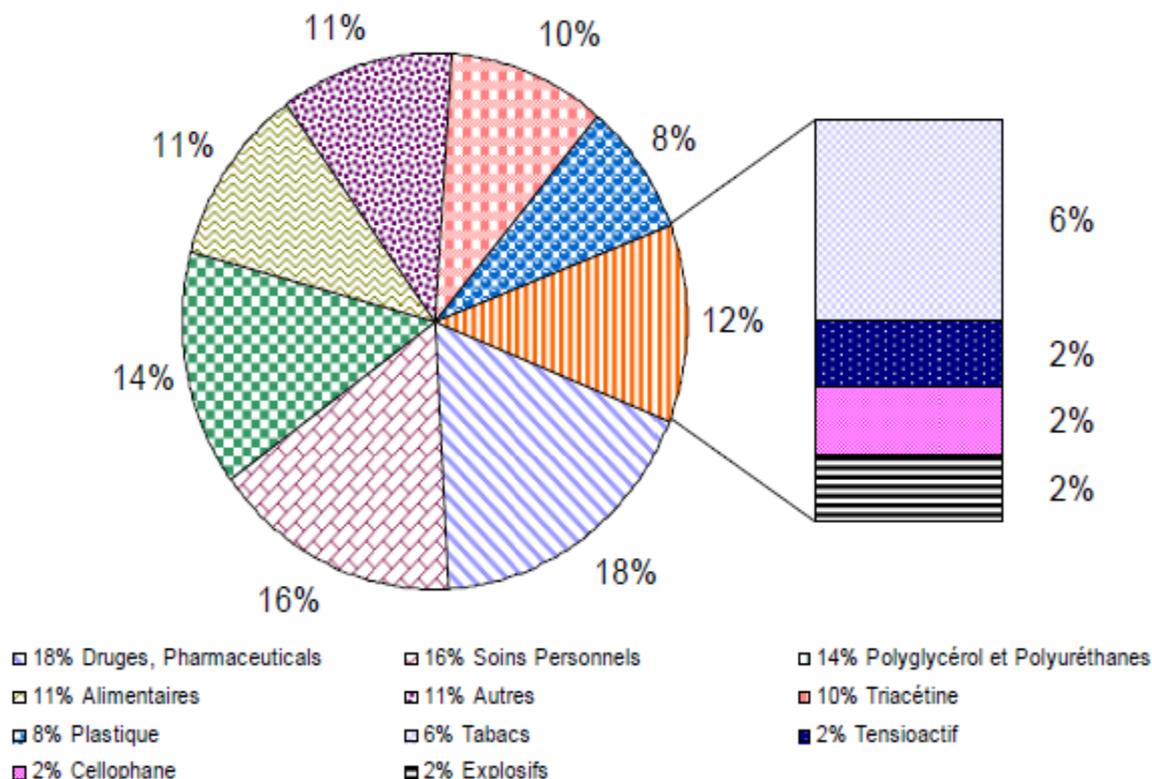


Figure1.7 : Applications traditionnelles du glycérol

1.13. Conversion du glycérol

Le choix du glycérol comme source de matière première renouvelable pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique.

Les procédés classiques de la chimie organique impliquent de nombreuses étapes de protection afin de transformer sélectivement le glycérol en produit de plus haute valeur ajoutée. Cependant, ces procédés ne sont pas viables d'un point de vue économique et environnemental en raison de la production importante de déchets.

A partir de cette molécule, plusieurs voies réactionnelles peuvent être empruntées :

- Conversion catalytique (Oxydation, hydrogénolyse ...)
- Conversion biologique (Fermentation) [7]

L'ensemble des molécules qu'on peut obtenir par conversion de glycérol est donné par le schéma réactionnel suivant :

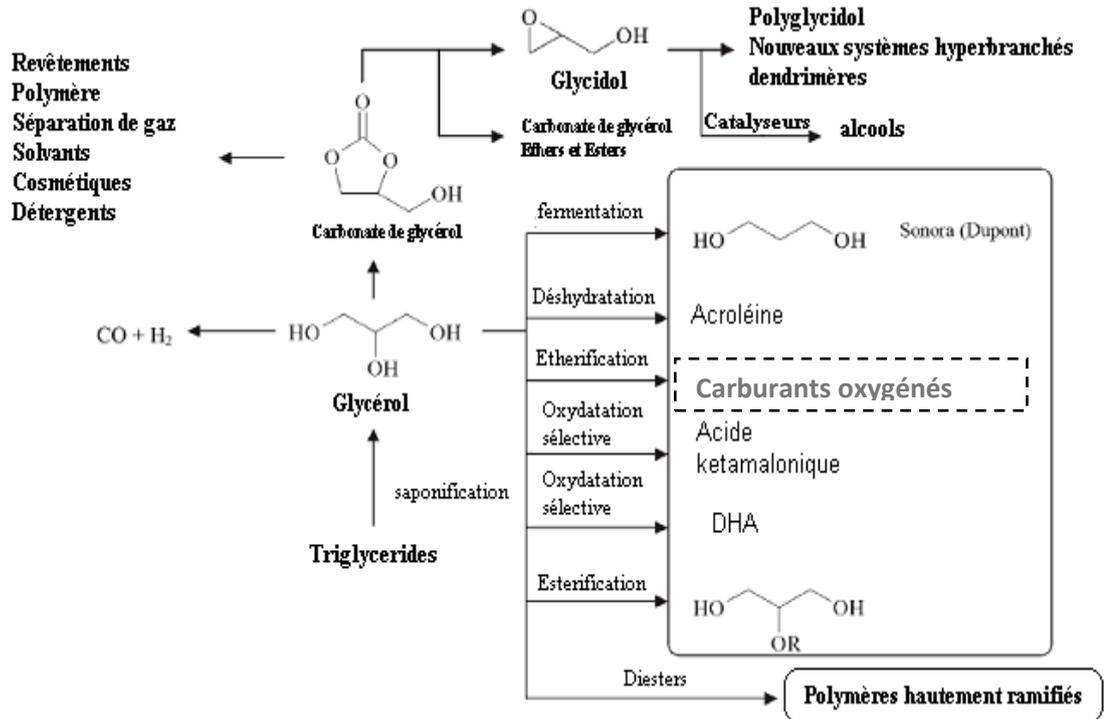


Figure1.8 : Ensemble des molécules obtenues par conversion du glycérol

1.13.1. Conversion catalytique

Oxydation catalytique

L'oxydation du glycérol permet de produire des molécules hautement fonctionnelles. Toutes fois l'oxydation sélective du glycérol est particulièrement difficile vue les 3 groupes hydroxyles 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 dihydroxyacétone (DHA, $C_3H_6O_3$) hautement valorisée en chimie fine, alors que l'oxydation des trois groupements hydroxyle l'acide ketamalonique ou mésoxalique ($C_3H_2O_5$) hautement fonctionnel, sont utilisés comme agents de chélation en chimie fine. La 1,3-dihydroxyacétone est principalement utilisé dans les crèmes cosmétiques comme auto-bronzant. [7]

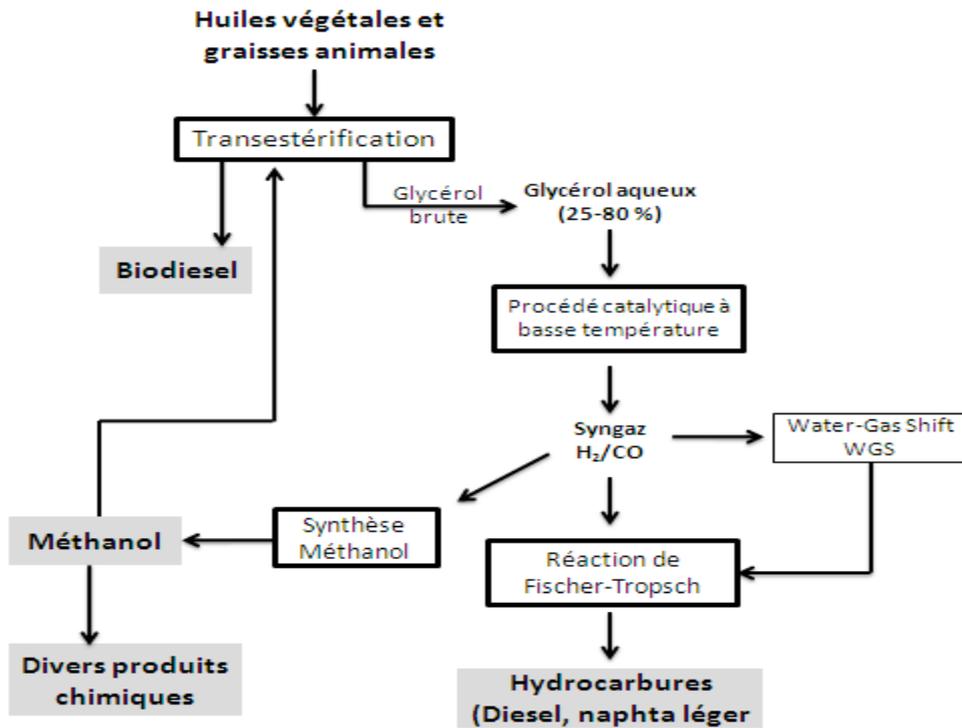


Figure1.9: Vue schématique des combustibles liquides et de produits chimiques obtenus grâce à la conversion catalytique du glycérol

En règle générale, l'oxydation du glycérol en présence des agents oxydants forts tels que le permanganate de potassium, l'acide nitrique ou l'acide chromique. Cependant, ces procédés sont onéreux et génèrent des quantités importantes de déchets. Dans le cadre d'une chimie éco-compatible, des agents moins onéreux et plus propres (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène) ont été récemment envisagés.

Polymérisation

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 one pot qui permet de produire un poly carboxylate à haute masse moléculaire qui entre souvent dans la fabrication des détergents ménagers.

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 [4].

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 isobutylène en présence d'un catalyseur acide

Hydrogénolyse du glycérol

L'hydrogénolyse du glycérol en présence de catalyseur permet d'obtenir des produits hautement valorisé comme les propandiols.

Déshydratation : Acroléine

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

La déshydratation du glycérol est faite à chaud, en présence d'hydrogénosulfite de potassium (KHSO_3) et produit de l'acroléine selon la réaction :

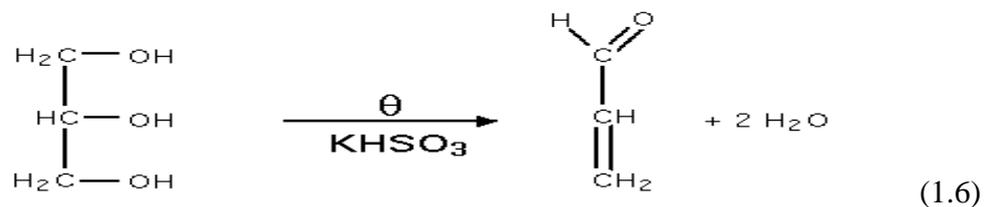
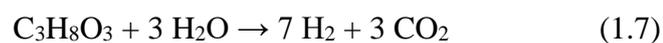


Figure 1.10 : Déshydratation du glycérol

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 :



Cette production de gaz de synthèse est cruciale pour l'avenir des bios raffineries.

1.13.2. Conversion biologique

La bioconversion du glycérol permet de produire des produits à haute valeur ajoutée comme l'hydrogène et le 1,3-propanediol. La technique la plus développée est la fermentation anaérobie en présence des cultures mixtes traitées à la chaleur¹⁰. Mais cette

voie de conversion reste limitée puisqu'il ne permet pas d'atteindre des rendements de production élevés [7].

1.13.3. Conversion électrochimique

La réaction d'électro oxydation du glycérol, est l'une des nombreuses méthodes employées pour la valorisation du glycérol. Ce processus fut d'abord employé dans les années 1980 en utilisant des électrodes d'or et de platine comme catalyseurs. Après une longue période d'absence d'innovations dans ce domaine, en l'absence d'études sur le sujet, l'intérêt sur le sujet s'est épanouie dans le début des années 2010 après les résultats obtenus des études publiés précédemment et qui ont encouragé plusieurs autres groupes dans le monde à étudier l'électro oxydation du glycérol [11].

La conversion du glycérol par des méthodes électrochimiques peut être réalisée dans des milieux aqueux à basses températures et pressions et consomme moins d'énergie que les méthodes chimiques. Le contrôle du potentiel de l'électrode, du pH de l'électrolyte, de concentration du glycérol, combinée avec la composition adéquate les catalyseurs peuvent aider à améliorer le taux de conversion et la sélectivité de la réaction vis-à-vis du produit d'oxydation souhaité. De plus, la conversion du glycérol à l'anode d'une cellule d'électrolyse peut être réalisée simultanément avec la production d'hydrogène à la cathode [4].

La figure 1.11 montre le principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline à base de glycérol. L'application d'un champ électrique externe favorise l'oxydation du glycérol à l'anode, produisant des produits d'oxydation à valeur ajoutée, tout en libérant de l'eau et des électrons. Ces électrons sont forcés vers la cathode par un circuit externe, où l'eau est réduite à H_2 . Les ions hydroxyles générés au cours du processus s'écoulent à travers une membrane perméable vers l'anode.

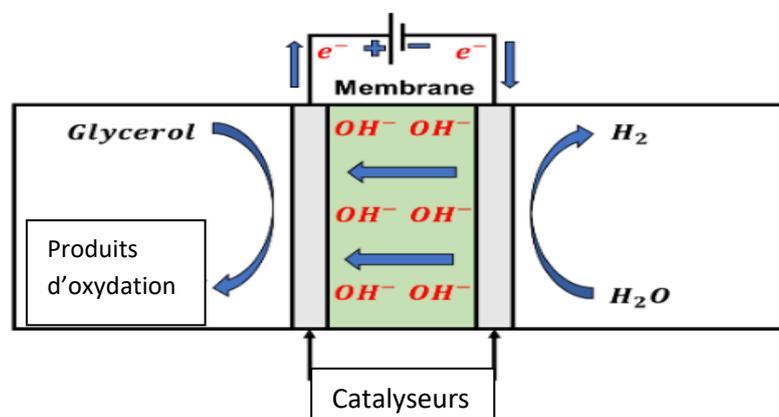


Figure 1.11 : Schéma général d'une cellule d'électrolyse du glycérol.

Une autre possibilité de valorisation électrochimique le glycérol consiste à les utiliser comme source d'énergie dans les piles à combustible. Une pile à combustible est un dispositif similaire à l'électrolyseur (figure 1.12), mais il n'est pas nécessaire d'appliquer un potentiel externe au dispositif, c'est-à-dire que la réaction se produit spontanément,

La figure 1.12 montre le schéma général d'une pile à combustible alimentée par le glycérol. Comme l'électrolyseur, le glycérol est alimenté du côté anode de l'appareil, où il s'oxyde, générant des produits de valeur ajoutée et libérant des électrons. Les électrons circulant à travers le circuit externe produisant le travail électrique, et plus tard s'écoulent vers la cathode. Dans la cathode, l'oxygène est réduit en ions hydroxyle, qui s'écoulent vers le côté anode à travers une membrane perméable [11].

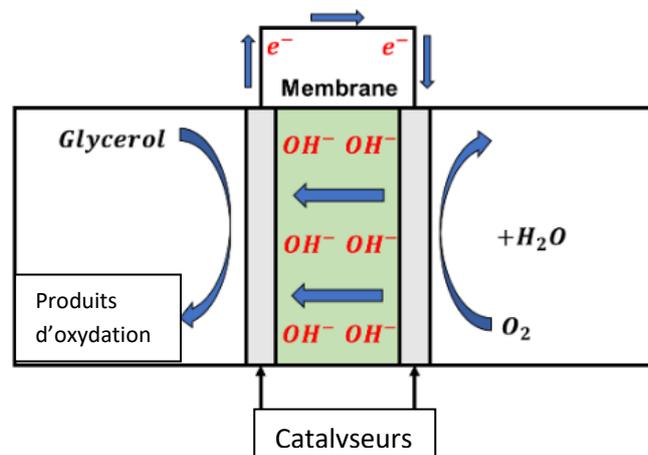


Figure 1.12 : Schéma général d'une pile à combustible alimentée par le glycérol.

La conversion électrochimique du glycérol peut être réalisée en milieu acide ou en milieu alcalin. Le choix du milieu sera principalement orienté par le coût de matériau nécessaire pour le fonctionnement du système. Les piles à combustible et les électrolyseurs avec une membrane conductrice de protons fonctionnent généralement avec des électrodes à base de métaux nobles (le platine, le palladium, le ruthénium, les oxydes d'iridium, etc.) [4].

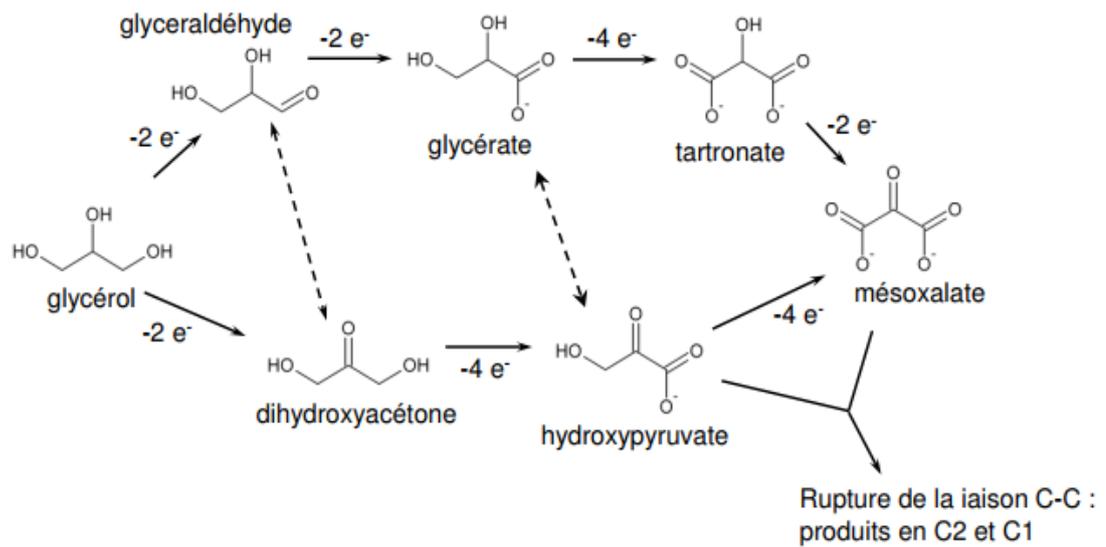


Figure 1.13 : Les schémas réactionnels de l'électro oxydation du glycérol.

Le platine est le matériau de référence pour l'électro oxydation des alcools en milieu acide, comme en milieu basique. En milieu acide, ce métal est considéré comme le seul à pouvoir initier les premières étapes de l'adsorption des alcools, à savoir la rupture de la liaison C-H.

Des auteurs rapportent qu'avec les électrodes en platines, l'électro-oxydation du glycérol peut engendrer de divers produits tels que l'acide glycérique, l'acide glycolique, l'acide glyoxylique, l'acide oxalique, l'acide tartronique...ect

Hunsom et al ont également proposé un chemin réactionnel de l'électro-oxydation du glycérol sur l'électrode de platine ci-dessous :

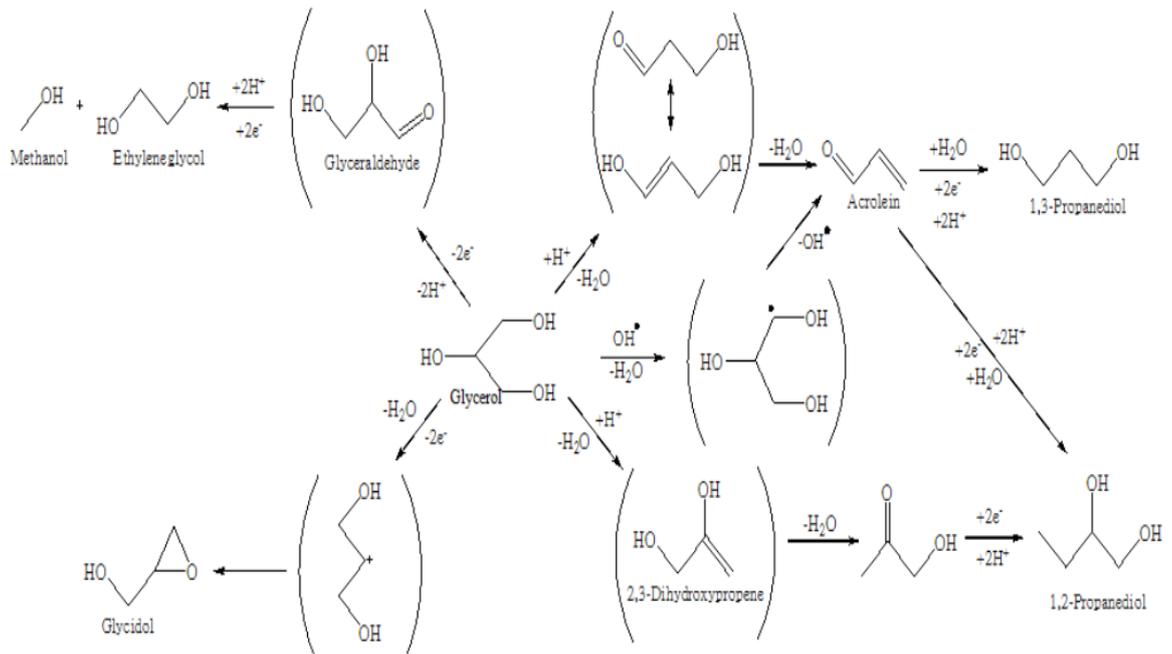


Figure1.14 : Chemin réactionnel proposées pour la conversion électrochimique du glycérol sur l'électrode Pt.

En milieu alcalin, d'autres métaux moins nobles que le platine, et aussi moins onéreux et plus disponibles, ont été proposés comme candidats pour l'oxydation électrocatalytique des alcools en général, et du glycérol en particulier et aussi les réactions de réduction de l'oxygène et de l'eau à la cathode des réacteurs électrochimiques: le palladium et l'or.

Le palladium, qui est moins noble que le platine, gagne en stabilité en milieu alcalin. L'or est inactif en milieu acide pour l'oxydation des alcools, mais il le devient en milieu alcalin en raison de sa capacité à adsorber des espèces hydroxyles à sa surface

Un autre avantage du milieu alcalin par rapport au milieu acide se situe au niveau des produits de réaction. En effet en milieu acide la rupture de la liaison carbone-carbone est plus aisée et favorise la formation des composés à un ou deux atomes de carbone (acide formique, acide oxalique, acide glycolique) qui possèdent une valeur ajoutée plus faible que les produits d'oxydation à trois atomes de carbone formés préférentiellement en milieu alcalin. De plus la cinétique de l'électro oxydation de l'alcool est plus rapide que dans les milieux acides [4].

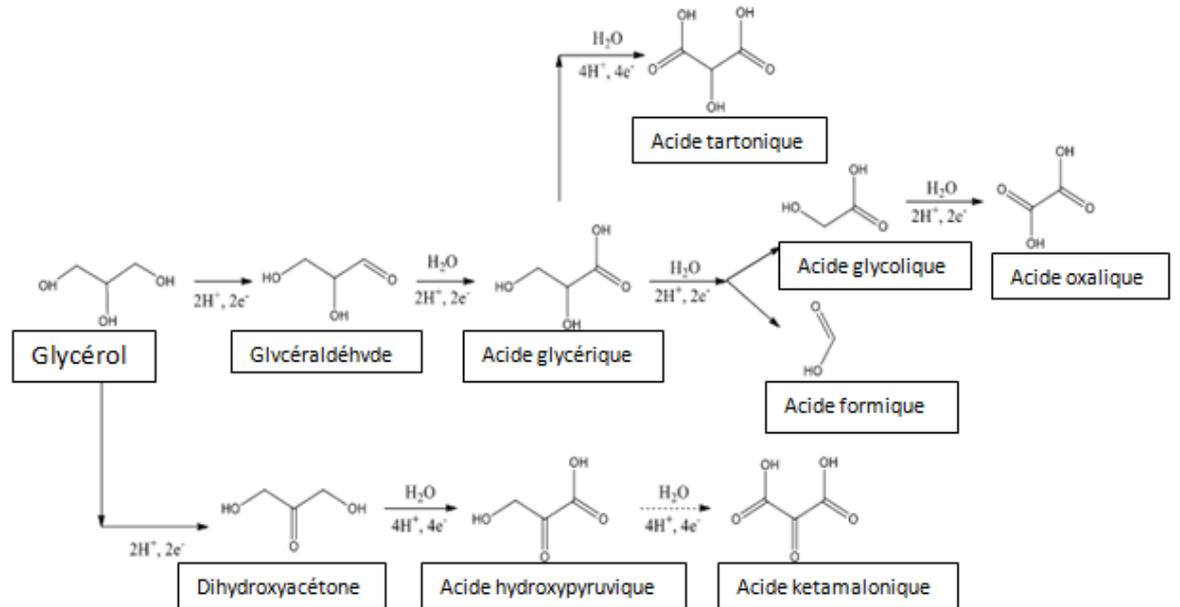


Figure 1.15 : Mécanisme réactionnel en milieu alcalin sur Pt, proposé par Kwon et al.

La conversion électrochimique du glycérol comprend les étapes suivantes **figure 1.16** :

- Etape (i): adsorption des espèces OH à partir du glycérol sur la surface de l'électrode.
- Etape (ii): transfert électronique de charge.
- Etape (iii): interaction entre les espèces oxygénées à la surface de l'électrode et la molécule du glycérol
- Etape (iv): rupture des liaisons interatomiques

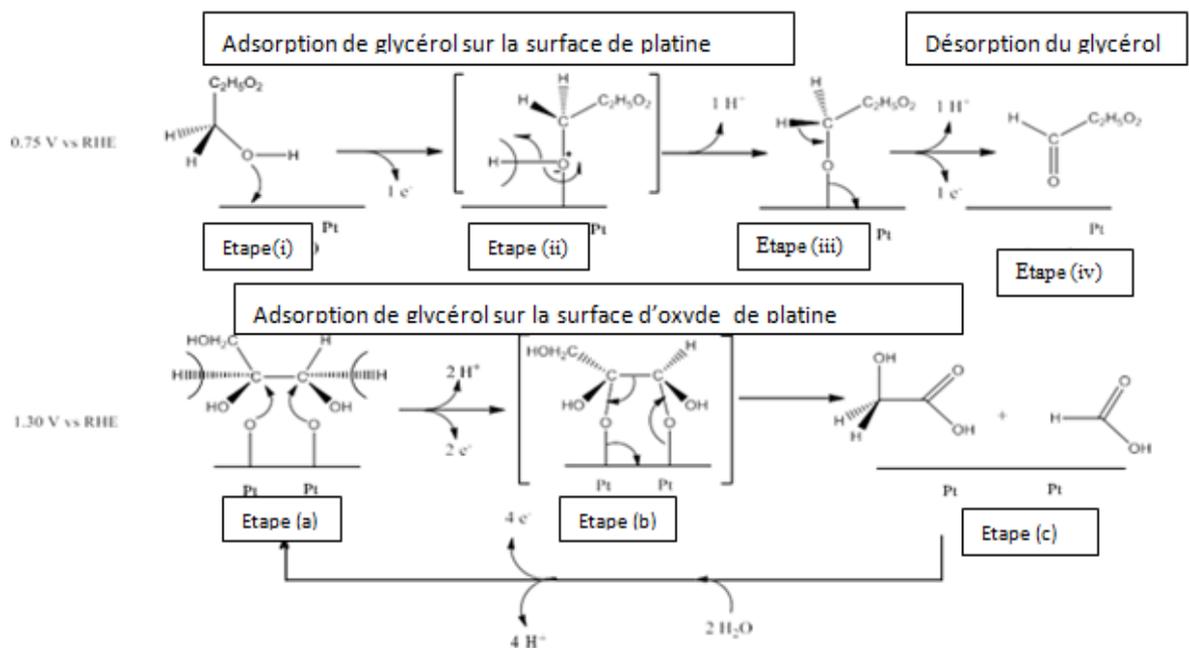


Figure 1.16: Schéma réactionnel de l'électro-oxydation du glycérol en milieu acide sur le platine

Comme le montre la figure au-dessus, à 0,75 V / RHE à pH 1, l'OH adsorbé du glycerol interagirait avec le Pt ; ainsi, le glycerol est oxydé en glycéraldéhyde (rendement du produit de 96 %). A 1,30 V / RHE, le glycerol interagit avec les oxides formés à la surface de Pt (Pt-O)[étape (a)], provoquant le rupture de la liaison C-C [étape (b)] et la formation d'acides glycolique et formique (rendement de 51% du produit) [étape (c)].

Plus précisément l'électro oxydation du glycérol dans un milieu acide se réalise selon les étapes suivantes : [4]

- Protonation acide et hydratation.
- Oxydation directe par l'électricité.
- Oxydation par les radicaux hydroxyles (OH•) qui sont générés par l'adsorption de molécules d'eau sur la surface de l'électrode (M), selon l'équation suivante

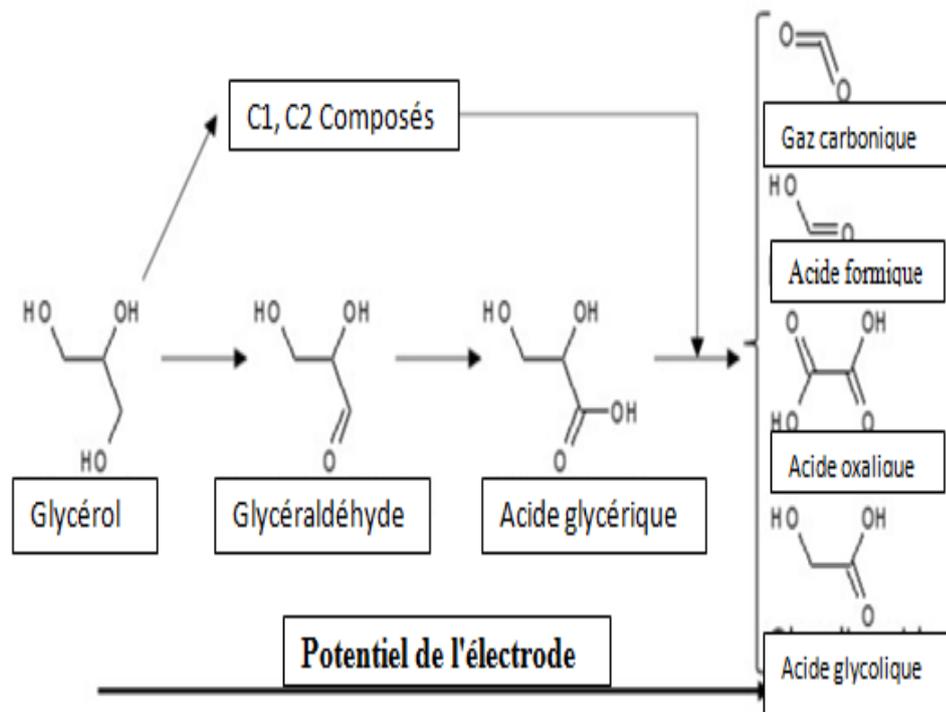


Figure 1.7: Schéma réactionnelle l'électro oxydation du glycérol sur platine en milieu acide.

1.14. Valorisation de glycérol

Le glycérol brut a attiré l'attention en tant que matière première renouvelable pour la synthèse de divers composés à valeur ajoutée, tels que l'acroléine l'acide glycérique et l'acide glycéraldéhyde...ect[8].

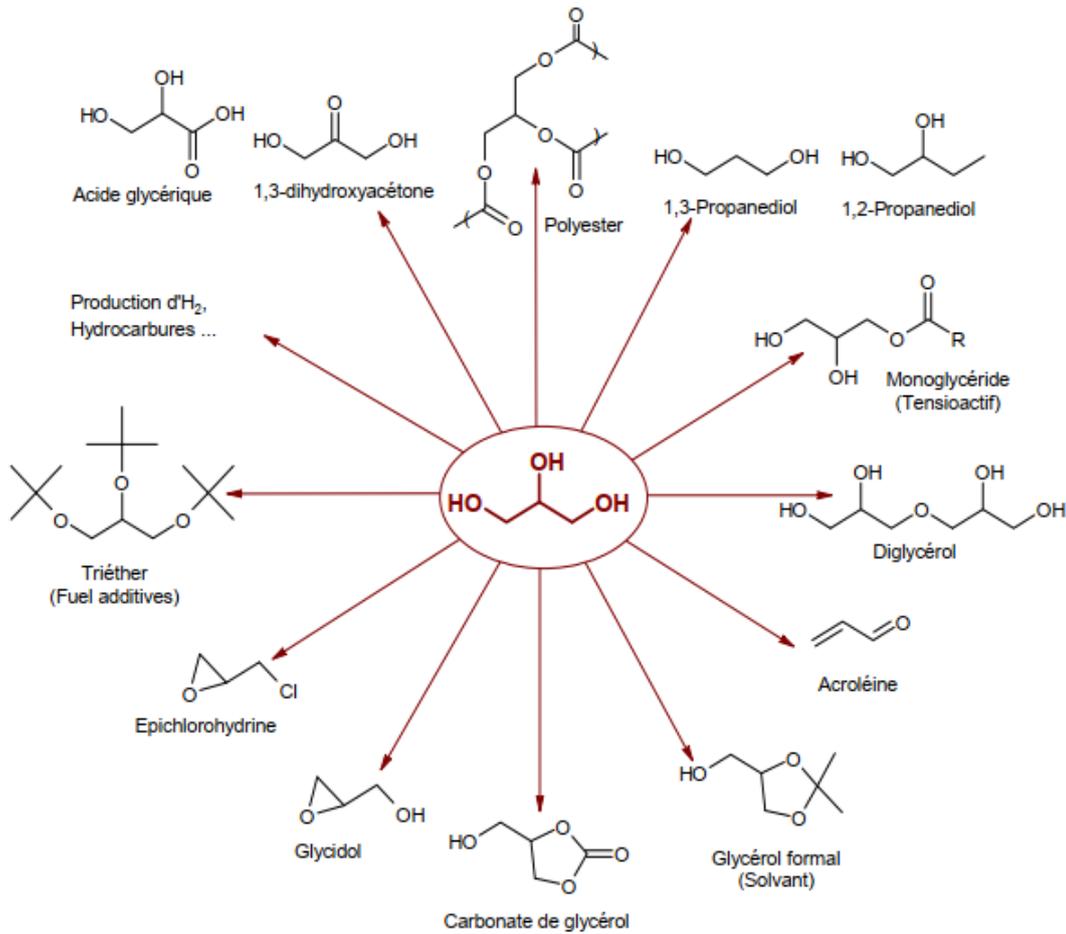


Figure 1.18 : Voies de valorisation du glycérol.

Tableau 1.3 : liste des produits de valeur ajoutée dérivés de glycérol [8].

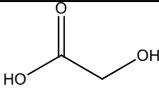
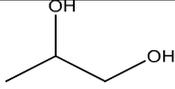
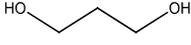
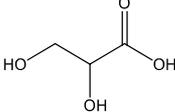
Nom	Structure de la molécule	Prix de vente (USD \$)	Applications
Acide glycolique		611/kg	<ul style="list-style-type: none"> • Produits chimiques réalisés par un dermatologue, produits de soin de la peau
1,2- propanediol (propylene glycol)		117/kg	<ul style="list-style-type: none"> • fluides fonctionnels (antigel, dégivrage, cosmétiques, détergent liquide, etc.)
1,3- propanediol		215/kg	<ul style="list-style-type: none"> • Copolymère pour produire un polymère (fibres textiles présentant une résistance chimique)
Acide glycérique		400/kg	<ul style="list-style-type: none"> • Composés intermédiaires pour la production d'acides tartronique ou mésoxalique
Acroléine		500/kg	<ul style="list-style-type: none"> • Composés intermédiaires pour la production d'acide acrylique, d'esters, de glutaraldéhyde, de méthionine, de polyuréthanes et de résines polyester.

Tableau 1.4 : Prix de certains produits d'oxydation du glycérol, générés par oxydation électrochimique [11].

Composé chimique	Prix (US\$.g ⁻¹)
Glycérol	0.33
Sodum mesoxalate monohydrate (pureté > 98%)	5.59
Aide tartonique (pureté 97%)	6.53
Glycéraldéhyde (pureté 90%)	86.50
Dihydroxyacétone	1389.60
Acide glycérique (pureté >95%)	3812.00
Acide hydroxypyruvique (pureté > 95%)	18 740.00

Applications des produits issus du glycérol

Application de l'acétaldéhyde

- Utilisé en synthèse organique, notamment dans la fabrication de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, du butanol normal, de l'acétate de cellulose et autres esters acétiques
- Utilisé dans l'industrie des matières plastiques, des parfums, et des colorants.
- On peut le retrouver comme agent de préservation alimentaire et comme agent de saveur.

Application de l'éthylène glycol

- L'éthylène glycol est principalement une base chimique dans le domaine des industries pétrochimiques, où il permet la production de fibres textiles et de résines de polyesters
- Employé en tant qu'antigel et fluide réfrigérant
- utilisé comme dégivrant pour les pare-brise et les moteurs à réaction.
- principal matériau des bouteilles en plastique.
- La température d'ébullition élevée de l'éthylène glycol et sa grande affinité pour l'eau en font un déshydratant idéal pour la production de gaz naturel.

Application de l'acide lactique

L'acide lactique est utilisé dans l'industrie alimentaire comme additif (E270) en tant qu'anti-oxygène, acidifiant ou exhausteur de goût.

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Étant donné que l'électrolyse est une opération influencée par plusieurs paramètres à savoir la nature d'électrolyte, nature des électrodes, température ainsi que le voltage et l'intensité utilisée. Dans ce but, on est autorisé à étudier l'effet des différents paramètres sur l'opération d'électro-oxydation du glycérol.

2.1. Matériels et méthodes :

2.1.1 Réactifs utilisés

Tableau2.1: Produits, leurs rôles et origines

Produits chimique	Rôle	Origine
Glycérol (99.5%) $C_3H_8O_3$	Matière première de synthèse	Panreac
Hydroxyde de sodium (NaOH) 97%	Ajuster le pH	SIGMA-ALDRICH
Acide sulfurique (H_2SO_4) 98%	Ajuster le pH	Panreac
Acide Hydrochlorique (HCl)	Ajuster le pH	SIGMA-ALDRICH

2.1.2. Montages expérimentaux

Dans notre électro-synthèse on a utilisé deux montages expérimentaux ;

Le premier est composé d'un générateur de courant pour contrôler l'intensité et la tension. , d'une cellule électrolytique en verre pyrex à double paroi, deux électrodes en platine, d'un bain marie pour maintenir la température de travail constante, et d'une plaque d'agitation.(Voir la **figure 2.1**)

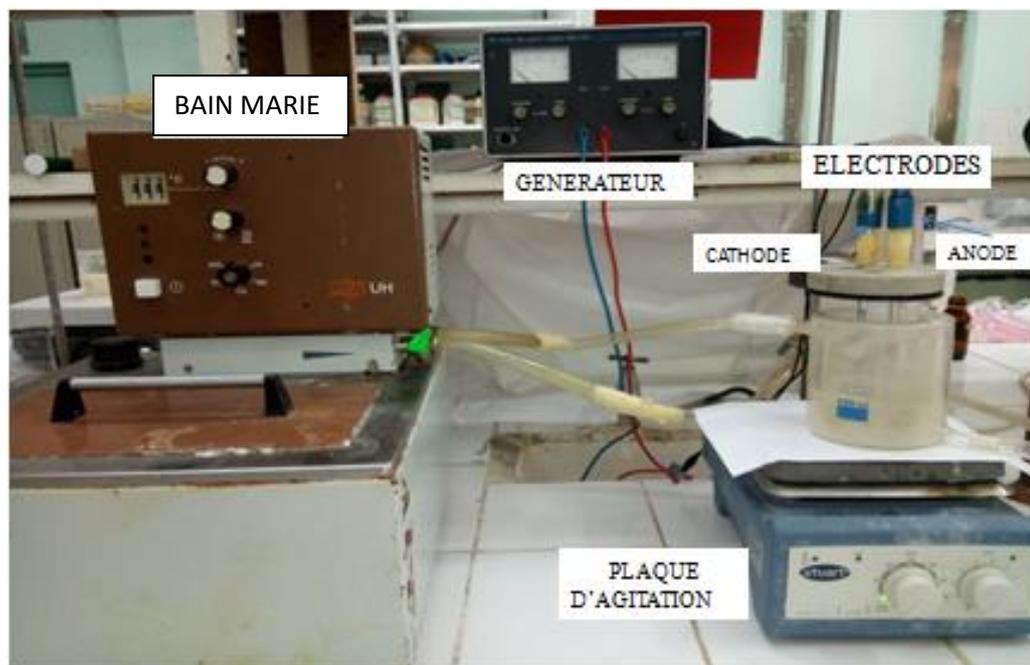


Figure2.1 : Montage expérimental de l'électro-oxydation du glycérol à basse température

Les deux électrodes sont placées en parallèle à une distance de deux centimètres, et elle se fait sous agitation modérée. Ce montage expérimental a été utilisé à température ambiante. Pour travailler à haute température en évitant l'évaporation de notre réactif au cours de la réaction on a utilisé un montage tel que le premier, avec un changement de la cellule par un ballon tricol (capacité totale: 250 ml), mettre les électrodes en position croisée et ajouter un réfrigérant serpentin (montage à reflux). **Figure2.2**

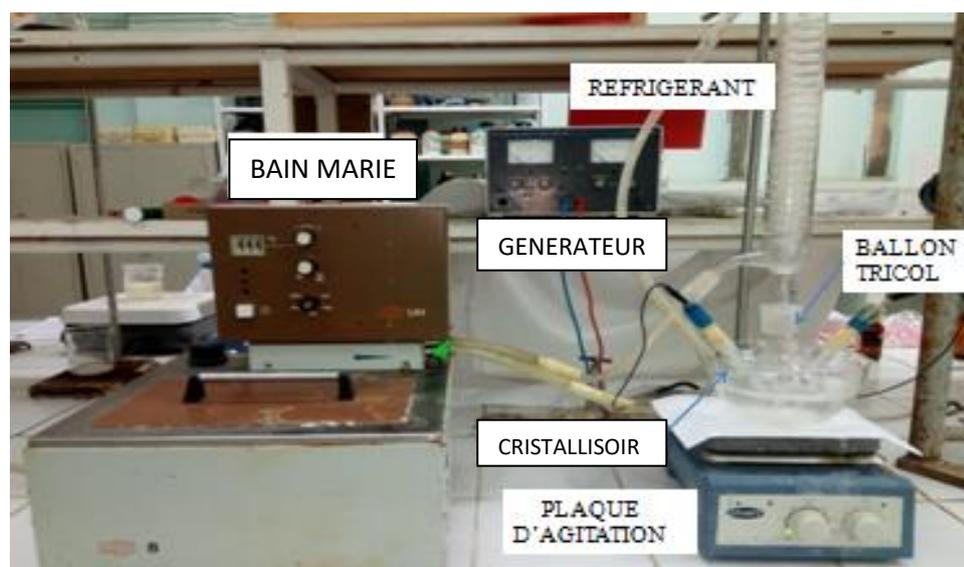


Figure2.2 : Montage à reflux

D'après la littérature et les expériences précédentes, le platine est considéré comme le seul matériau capable d'initier l'oxydation dans les milieux acides. Bien que les chercheurs aient rapporté une électro-oxydation réussie du glycérol dans un milieu alcalin [8].

2.1.3. Protocole expérimental

Toute au long de notre étude, la valorisation électrochimique du glycérol a été réalisée dans une cellule d'électrolyse à double paroi ou dans un montage à reflux tout dépend la température. Cette nouvelle méthode composée de deux étapes; Le glycérol préparé à des concentrations bien définies a d'abord été traité avec de l'acide sulfurique afin d'être déshydraté pour favoriser le transfert d'électrons, puis soumis à une électrolyse pour un temps limité [11].

2.2. Effet des différents paramètres sur l'électro-oxydation du glycérol

2.2.1. L'effet de pH

Des essais d'électrolyse du glycérol à différentes concentrations sur des électrodes de platine en milieu acide et basique sont faites en appliquant un voltage inférieur à 1V pour éviter le barbotage « oxydation-réduction de l'eau » ; Pour un temps fixé à 1h.

Préparation des solutions

Deux solutions de glycérol de 0.1 M et 0.5M sont ajustées par des solutions de HCl (1 M) et NaOH (1 M) pour l'obtention de différentes valeurs de pH(1, 3, 7, 9, 11, et 13).

2.2.2. Effet de voltage

Le voltage est un paramètre très important qui peut provoquer la formation des gaz, ce qui empêche l'électro-oxydation du glycérol. Donc on sélectionne un intervalle pour réussir l'opération. On fixe les concentrations de glycérol à 0.5 M ; NaOH à 0.1M ; et H₂SO₄ à 0.5M.

Tableau 2.2 : Intervalle de voltage utilisé au cours de l'électro-oxydation du glycérol

Essais	Temps (h)	Voltage(V)
Glycérol 0,5M+ NaOH 0,1 M	4	0,8
	6	0,2
	6	0,6
	6	0,8
Glycérol 0,5M+ H ₂ SO ₄ 0.5M	8	0,8
	2	0,8
	2	0,2

2.2.3. Effet de l'intensité de courant

On fait augmenter l'ampérage à partir de 1A, en augmentant la surface des électrodes (électrodes croisés) pour ne pas trop élever le voltage ; temps fixé à 2heures.

Tableau 2.3 : Intervalle de l'intensité utilisé au cours de l'électro-oxydation du glycérol

Essais	Intensité (A)	Voltage (V)
Glycérol 0,5M+ NaOH 0,1M	1	0,75
Glycérol 0,5M+ H ₂ SO ₄ 0, 5M	1,15	0,80
	1,75	1,30
	2,28	1,70
	2,50	1,90

2.2.4. Effet de la température

En se basant sur les travaux effectués sur l'effet de la température sur l'électro-oxydation du glycérol, des températures ont été choisies.

Tableau 2.4 : Intervalle de température utilisé au cours de l'électro-oxydation du glycérol

Température	Ampérage	Temps
Température ambiante	1A / 2A	48 h
50°C	1A / 2A	30h
80°C	1A / 2A	30h

2.2.5. Effet des oxydants sur l'électro-oxydation de glycérol

Les performances électrochimiques du glycérol en présence des oxydants ont été comparées au procédé classique en milieu acide (H_2SO_4) ou basique (NaOH).

- Oxydant 1 :

Le système de solution été préparé comme suit:

3,0g d'oxydant 1 ont été dispersés dans 100 ml de solution aqueuse de glycérol 0,15M.

Tableau2.5 : Essais fait en ajoutant l'oxydant 1 sur l'électro-oxydation de glycérol

Electrodes	Essaie	I(A)	T(°C)	Temps(h)	
Pt	Glycérol + Catalyseur 1	1	25	6	
		2	25	5	
		3	25	2	
		3	25	3	
		1	50	5	
		1	50	8	
		1	80	3	
		1	80	6	

5 autres oxydants à différentes concentrations sont utilisés.

- Le 2^{ème} et le 3^{ème} sont ajoutés à une solution composée de glycérol (0,5M) et H_2SO_4 (0,5M).
- Le 4^{ème} est ajouté à une solution de glycérol (0,5M)
- Le 5^{ème} et le 6^{ème} sont ajoutés à une solution de glycérol (0,15M).

Tableau2.6 : Essais des autres oxydants sur l'électro-oxydation de glycérol

Oxydants	Quantité	Ampérage (A)	Temps (h)	Température(°C)
Oxydant 2	0,5g (0,4 g/g)	2	2	25
Oxydant 2'	1,5g (0,84 g/g)	2	2	25
Oxydant 3	0,5 g	2	2	22
Oxydant 4	0,5 M	2	2	25
Oxydant 4'	1M	2	2	25
Oxydant 5	3g	1	24	25
Oxydant 6	2g	1	24	25

2.3. Méthodes d'analyse

2.3.1. Méthode qualitative

2.3.1.1. Par Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide et non destructive utilisée en analyse chimique permettant, via la détection de vibrations caractéristiques, d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés qui peuvent être présents sous forme solide, liquide ou gazeuse. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges.

Etant donné que la spectroscopie infrarouge est une méthode très utile en électrolyse, Nous utilisons un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier SHIMADZU de type 8900. Permettant de réaliser des spectres d'absorption en quelques secondes.

Protocole :

- Préparation des pastilles en KBr qui est séché avant l'utilisation à 40°C pour avoir des résultats plus fiables en utilisant la pastilleuse
- Mettre la pastille sur le support, et faite une goutte de notre électrolyte au-dessus.
- Analyser

2.3.2. Méthodes quantitatives

2.3.2.1. Par chromatographie gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est, comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

L'objectif de cette partie importante du travail consiste à mettre au point des techniques d'analyse permettant de suivre les concentrations du réactif (glycérol) et l'apparition des produits souhaitables.

- Traitement préliminaire de nos échantillons

Etant donné que les échantillons avant et après électrolyse sont concentrés en acide sulfurique, il est nécessaire d'éliminer ces composés sous la forme des sels afin de préserver la colonne

De chromatographie. On opère selon le protocole suivant :

1) Neutralisation

On mesure de pH des solutions obtenues après électrolyse, on cherche alors à neutraliser le milieu, jusqu'à un pH de l'ordre de 5 à 6.

- On prépare donc une solution de soude concentrée, telle que $[\text{NaOH}] = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$
- On ajoute la solution centaine de μl par centaine de μl jusqu'à obtention du pH souhaité (en moyenne, on aura introduit 2 à 3 ml de soude).

2) Précipitation des sels

- On introduit chaque solution dans un bécher, et on ajoute de l'éthanol (40 à 80 ml) sous agitation jusqu'à apparition d'un trouble.
- On maintient alors sous agitation pendant 20 minutes en couvrant les béchers afin de limiter l'évaporation de l'alcool.
- On filtre ensuite la suspension obtenue sur fritté de porosité n°4 et à pression atmosphérique.

Aspect : Le filtrat obtenu est parfaitement limpide.

3) Évaporation

Pour finir, on évapore l'éthanol contenu en quantité dans les solutions. Par l'exposition à l'air libre pendant 3 jours.

4) Extraction

- On ajoute une même quantité de l'acétaldéhyde que la solution à analyser dans une ampoule à décanter. Laisser jusqu'à la séparation des phases (organique et aqueuse)

- Récupération de la phase organique.

- Conditions d'analyse retenues pour le dosage du réactif et des produits

Tableau 2.7: Récapitulatif des caractéristiques de la colonne et conditions de l'analyse

Appareil	SHIMADZU GC-17A
Référence colonne	OV 17 25m x 0,25mm
Phase stationnaire	Colonne capillaire à phase greffée polaire
Gaz vecteur	Azote
Détecteur	FID
Mode d'injection	Split
Température de l'injecteur	200
Température du détecteur	220
Débit de gaz vecteur	20 ml / min
Pression	80 mPa
Température de la colonne	240°C

Tableau 2.8 : Temps de rétention des différents composés d'électrolyse

Nom du composé	Temps de rétention (min)	Température d'ébullition (°C)
Glycérol	1.838	290
Ethanol	1.693	78,38
Acétol	1.800	145
Acétaldéhyde	1.638	20,2
Acide formique	0.408	101
Acide lactique	1.980	122
Ethylène glycol	4.180	197,3

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous abordons en premier lieu l'étude des différents paramètres tels que la nature des électrodes, nature de l'électrolyte, pH du milieu réactionnel et l'intensité de courant sur l'oxydation de glycérol par voie électrochimique et leur caractérisation par les techniques spectroscopiques (infra rouge) et chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Après nous avons tenté d'appliquer différentes lois pour savoir la conversion du glycérol, la sélectivité et le rendement des produits obtenus.

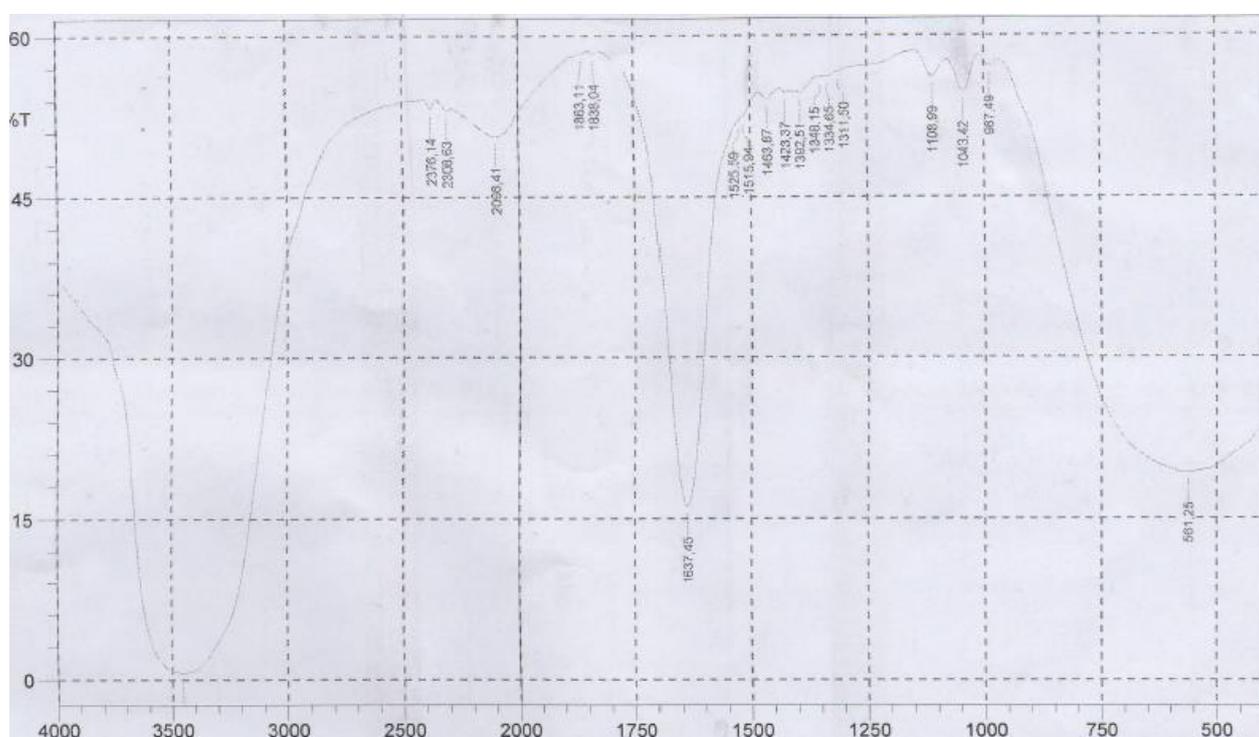


Figure 3.1 : Spectre IR du Glycérol 0.5 M

La figure 3.1 représente les pics infrarouges du glycérol 0.5M.

Le spectre du glycérol obtenu présente une bande large entre 3200 et 3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'allongement des OH. Par ailleurs, une bande à 1043 cm^{-1} caractéristique des OH primaires en plus de celle du OH secondaire (1080-1100 cm^{-1}).

Avant l'électrolyse, le glycérol doit être traité avec de l'acide sulfurique afin d'être déshydraté pour favoriser le transfert d'électrons par acidification.

Après acidification d'une solution du glycérol, l'analyse par IR montre la présence d'autres pics caractéristiques des produits de déshydratation du glycérol identifiant par les bandes d'environ 1207 et 1701 cm^{-1} .

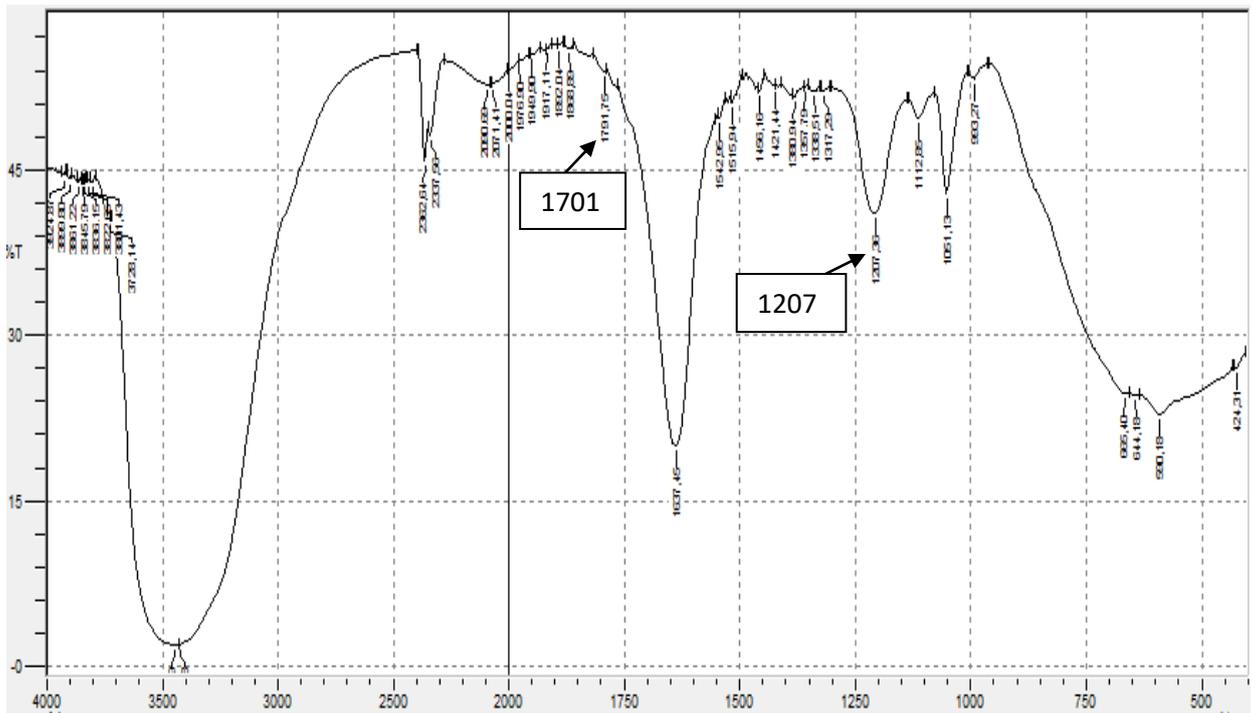


Figure 3.2 : Spectre IR du mélange réactionnel avant électrolyse

(Glycérol 0.5M, H_2SO_4 0.5M, $T = 25^\circ\text{C}$)

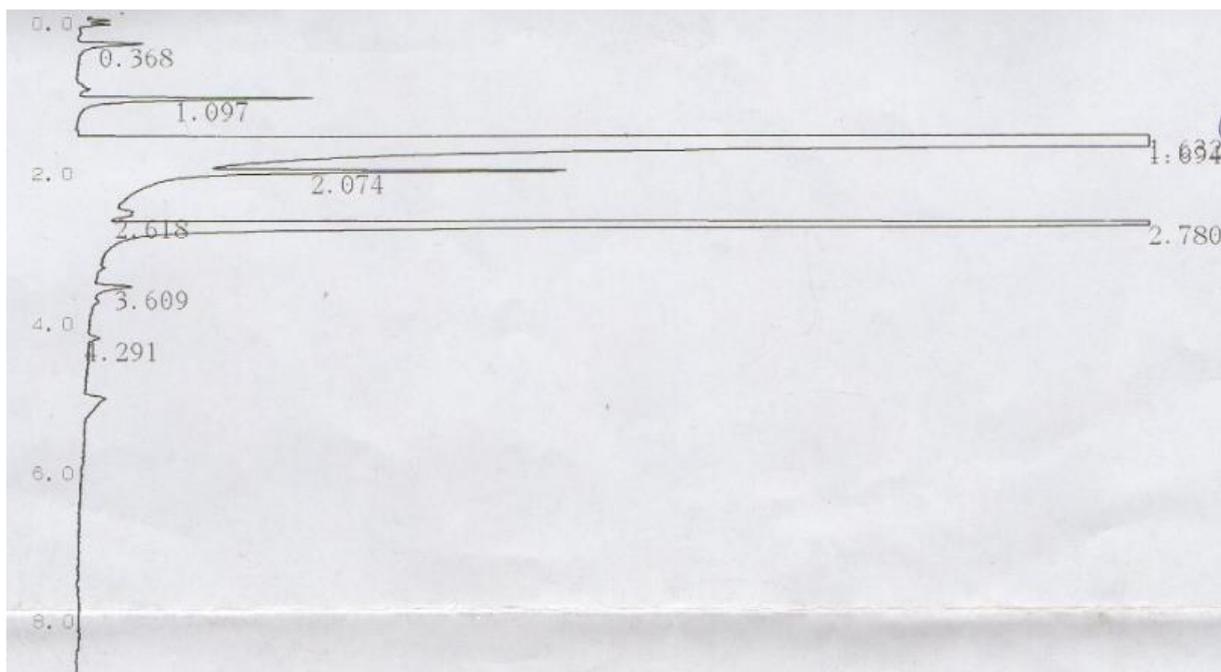


Figure 3.3 : chromatogramme du mélange réactionnel avant électrolyse

(Glycérol 0.5M, H₂SO₄ 0.5M, T= 25°C)

3.1. Effet de pH et de Voltage sur l'électro-oxydation du glycérol

Les analyses effectuées sur les différents milieux réactionnels avant et après électrolyse pour différents valeurs de pH sont mentionnées sur les figures 3.5, 3.6 et 3.7

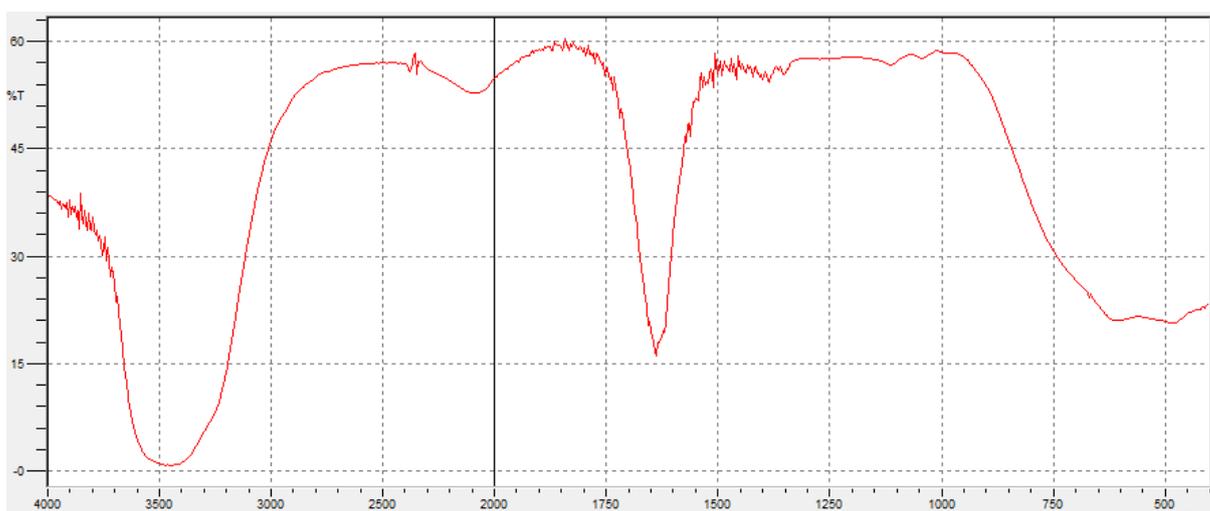
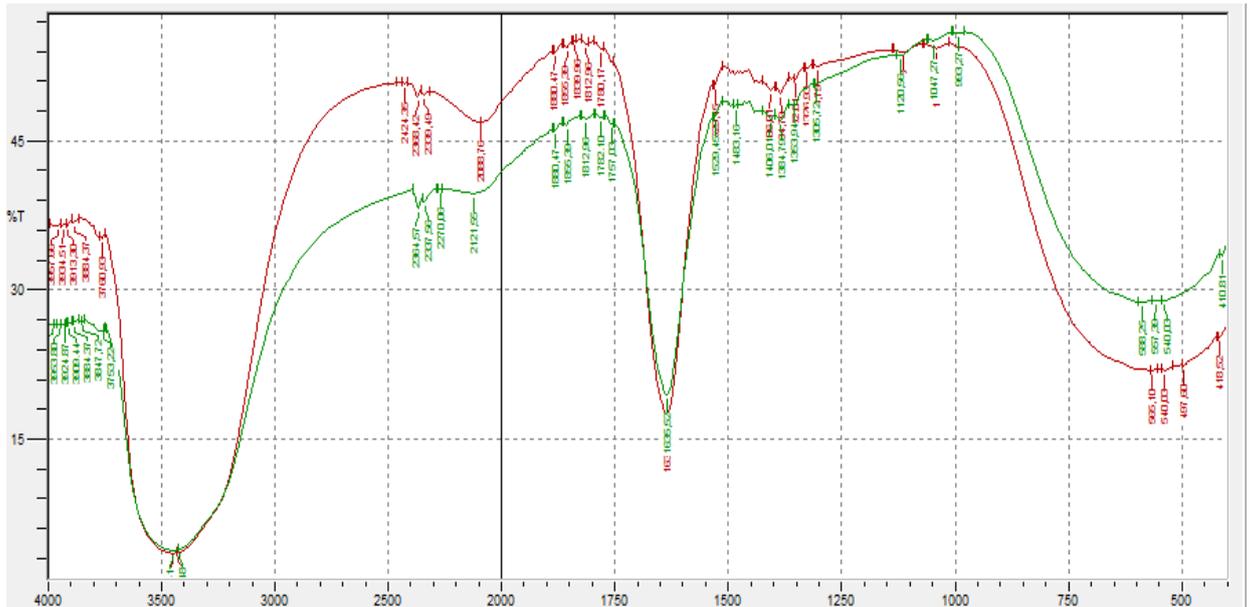


Figure 3.4 : Spectre IR du Glycérol 0.1 M



→ Avant → Après

Figure 3.7 : Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse

Glycérol 0.1M, pH =13, V<1, T= 25°C.

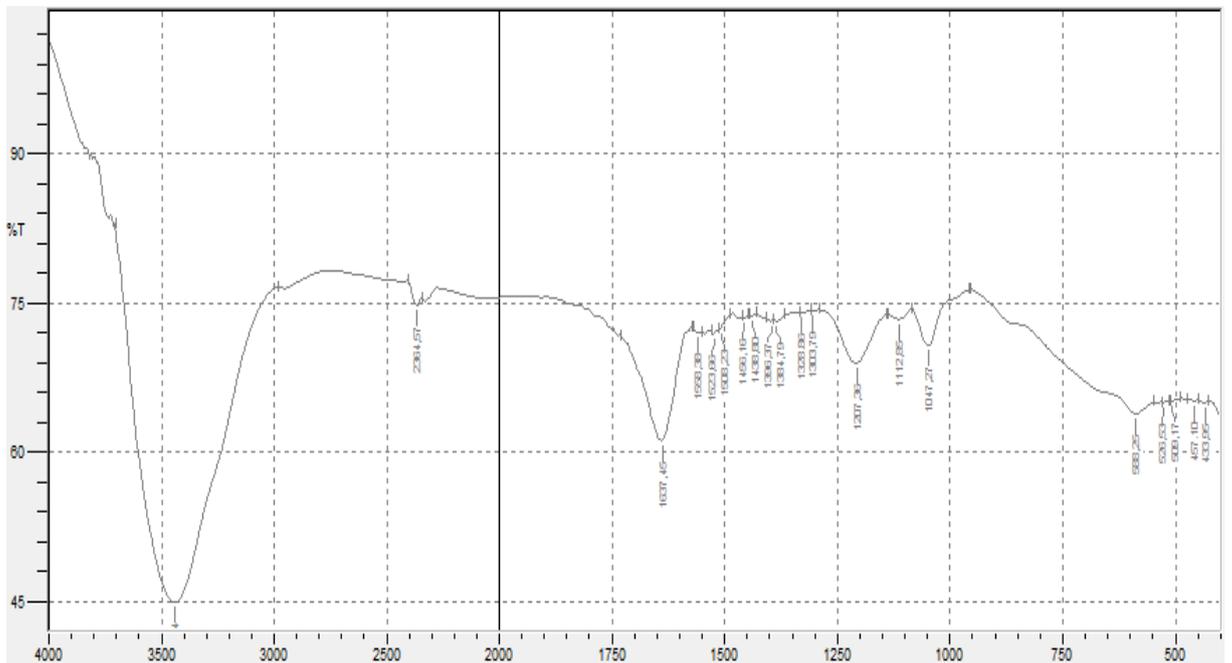


Figure 3.8 : Spectre IR du mélange réactionnel après électrolyse

Glycérol 0.5M, H₂SO₄ 0.5 M , 2h, 0.8V

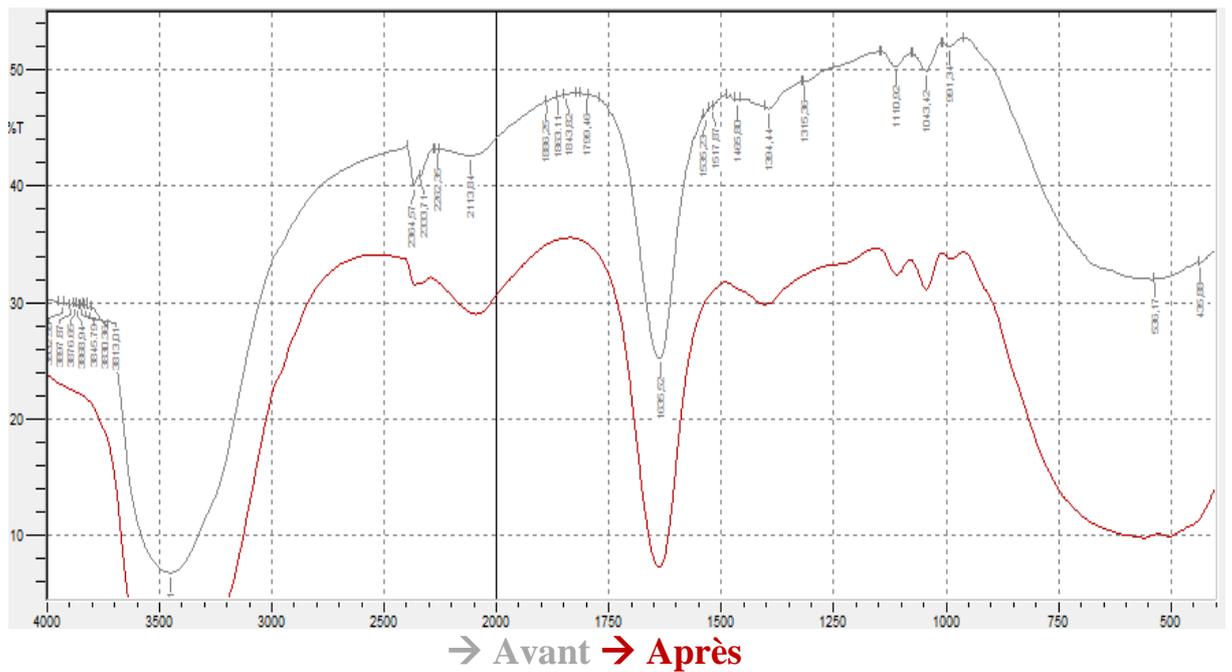


Figure 3.9 : Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse

(Glycérol 0.5M, NaOH 0.1M, V= 0.8, t = 6h, T= 25°C)

Dans cette partie on a utilisé des voltages qui sont très faibles afin d'éviter le dégagement des gaz (oxydation réduction d'eau) qui forme une barrière qui empêche l'électro-oxydation du glycérol. Mais les intensités avec lesquelles on a effectué nos expériences étaient très faibles (0.08A).

D'après des études antérieurs on sait que le platine est efficace dans le milieu acide Inversement au Pd et Au sont plus stables dans le milieu alcalin. Pour cela on a effectué des essais en milieu basique pour confirmer cette information.

En comparant les spectres infrarouges avant et après électrolyse pour le même pH montrent qu'aucun nouveau pic n'apparaît et cela quel que soit la nature du milieu réactionnel (acide, neutre ou basique).

Ce comportement peut être traduit par l'insuffisance de quantité d'électricité (courant électrique) pour provoquer la conversion du glycérol.

3.2. Effet de l'intensité de courant

Dans cette deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'intensité de courant sur le procédé de synthèse électrochimique. Les résultats obtenus sont montrés sur les figures 10, 11, 12, 13, et 14.

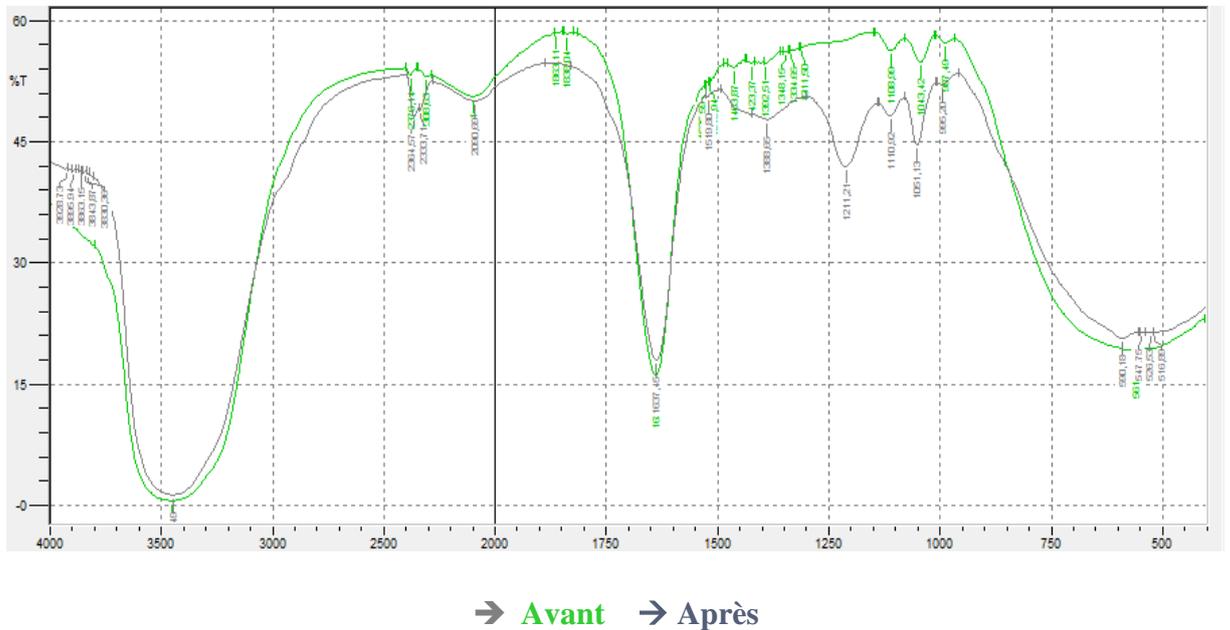


Figure 3.10 : Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse
(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 1,15A, t = 2h, T= 25°C)

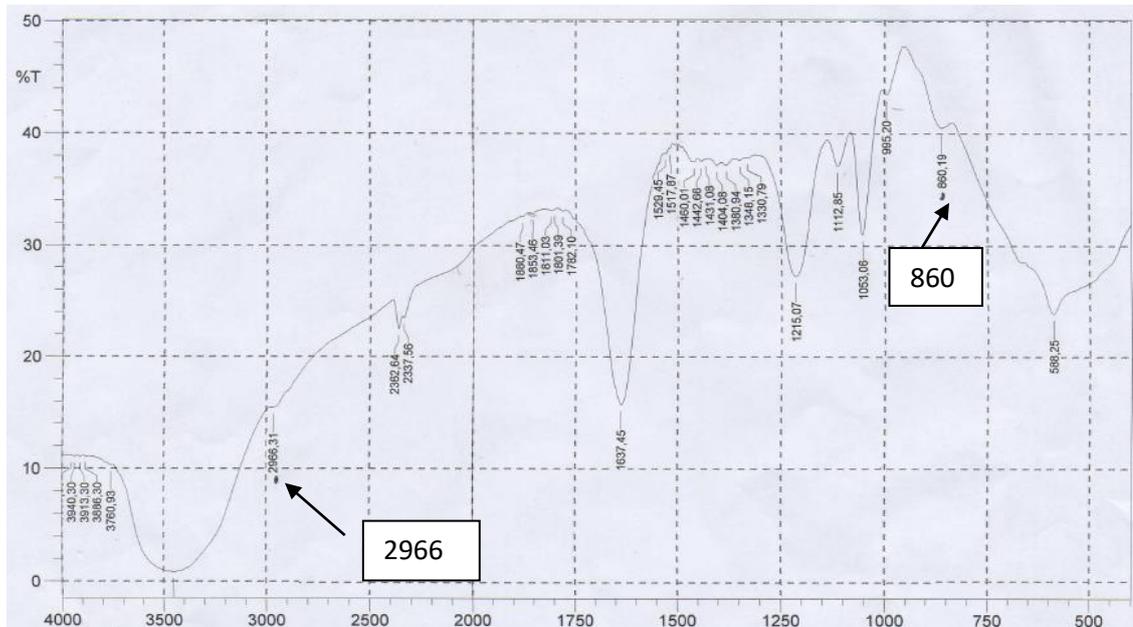


Figure 3.11 : Spectre IR du mélange réactionnel après électrolyse
(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 1,75A, t = 2h, T= 25°C)

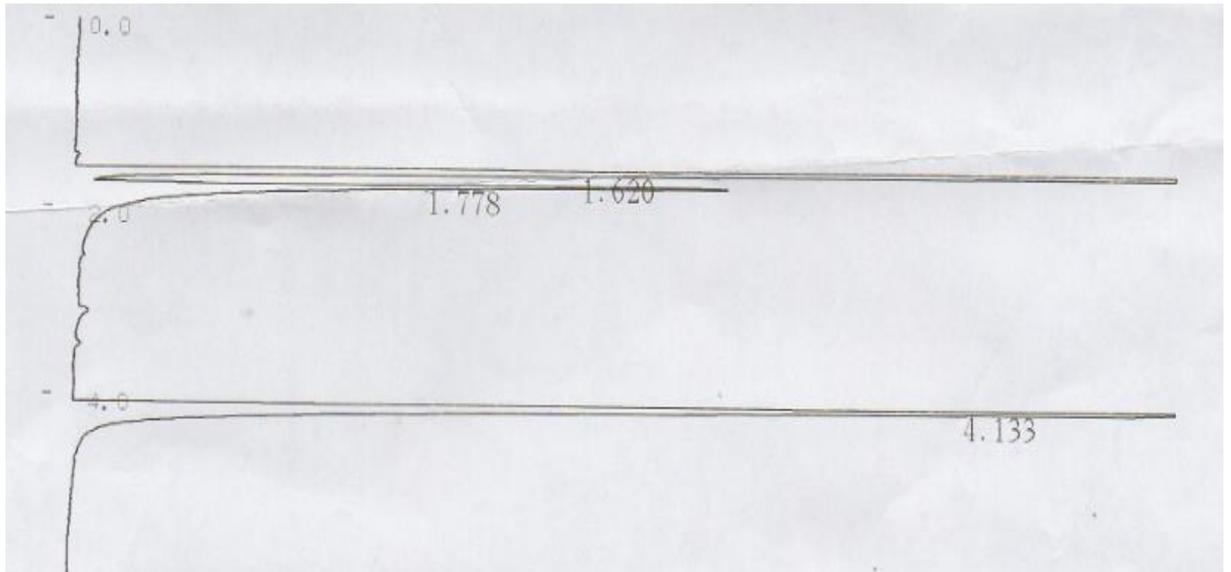


Figure 3.12 : Chromatogramme du mélange réactionnel après électrolyse

(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I = 1,75A ,T= 25°C)

Après électrolyse à I= 1,75 A le glycérol est partiellement convertit avec un taux de 62%.

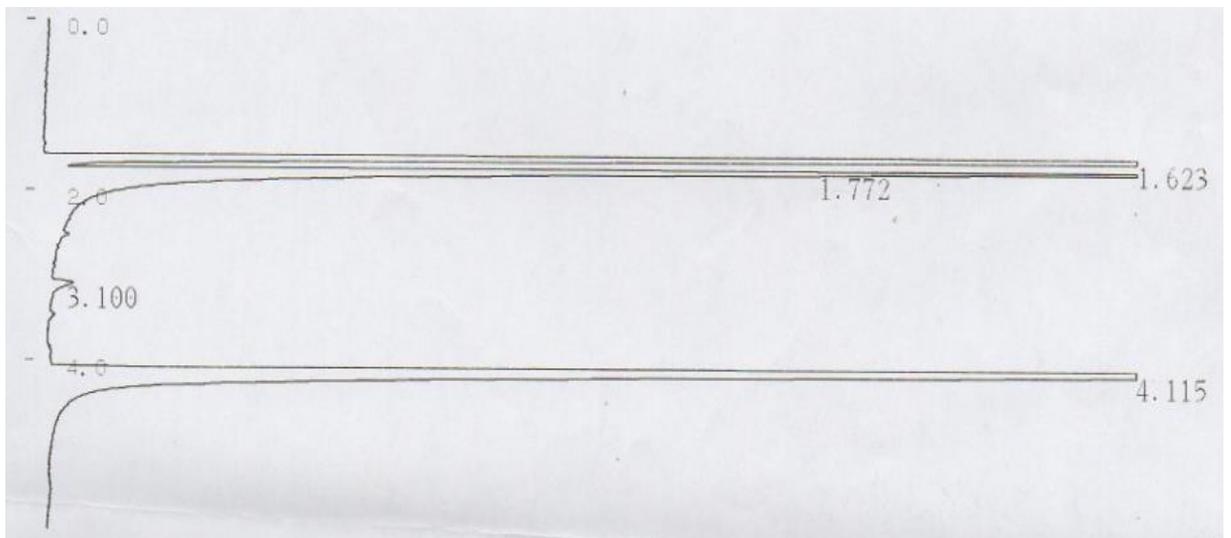
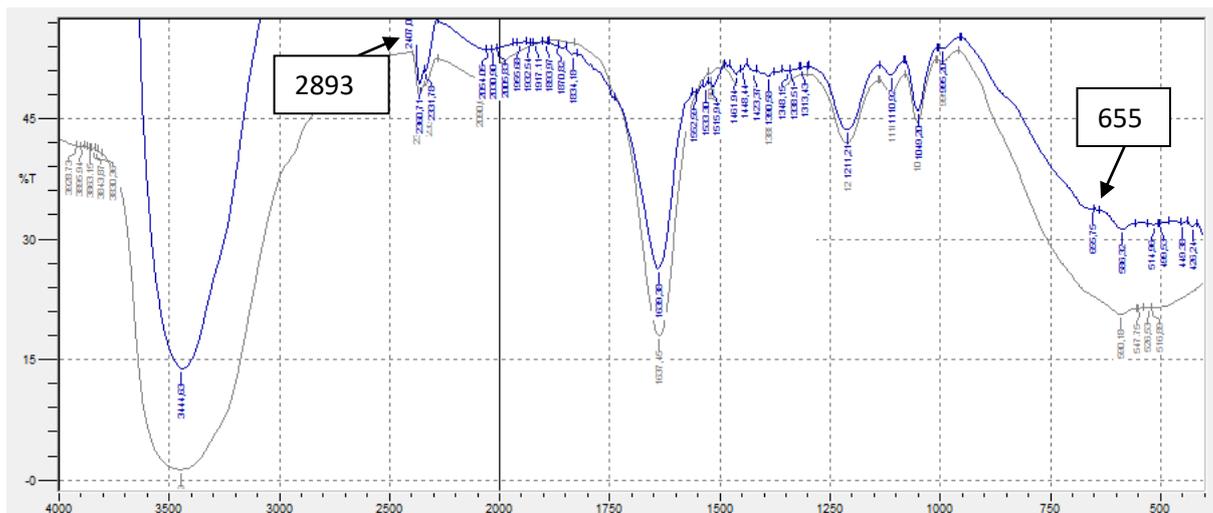


Figure 3.13 : Chromatogramme du mélange réactionnel après électrolyse

(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I = 2,28A, T= 25°C)

Après électrolyse à I=2,28A le glycérol est partiellement convertit avec un taux de 58%.



→ Avant → Après

Figure 3.14 : Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse

(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 2,5A, t = 2h, T= 25°C)

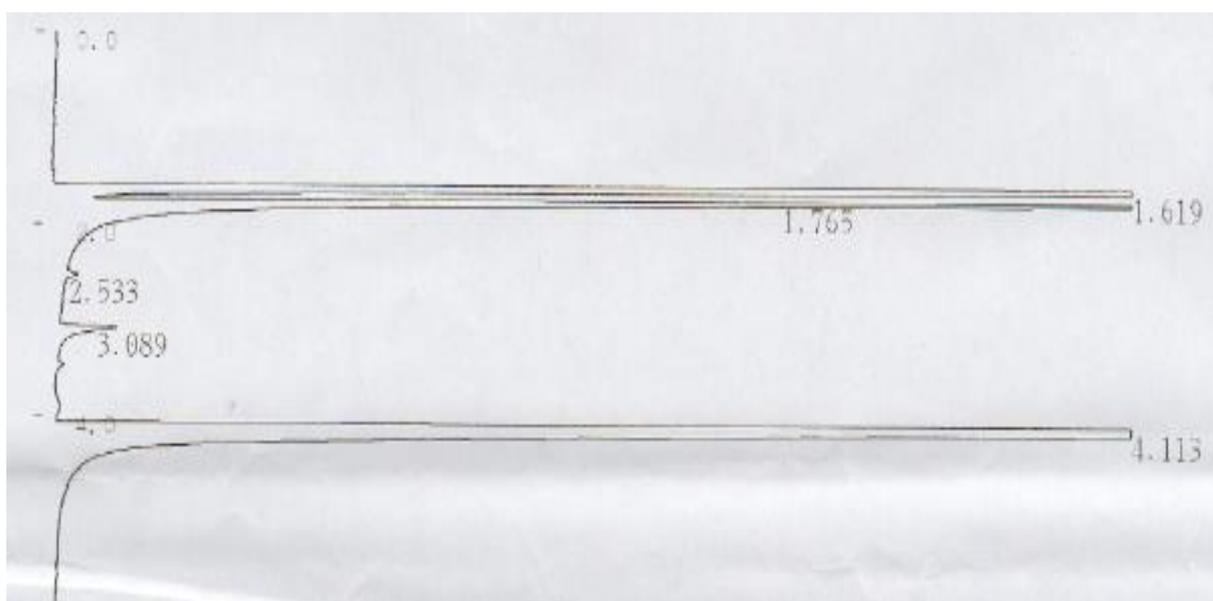


Figure 3.15 : Chromatogramme du mélange réactionnel après électrolyse

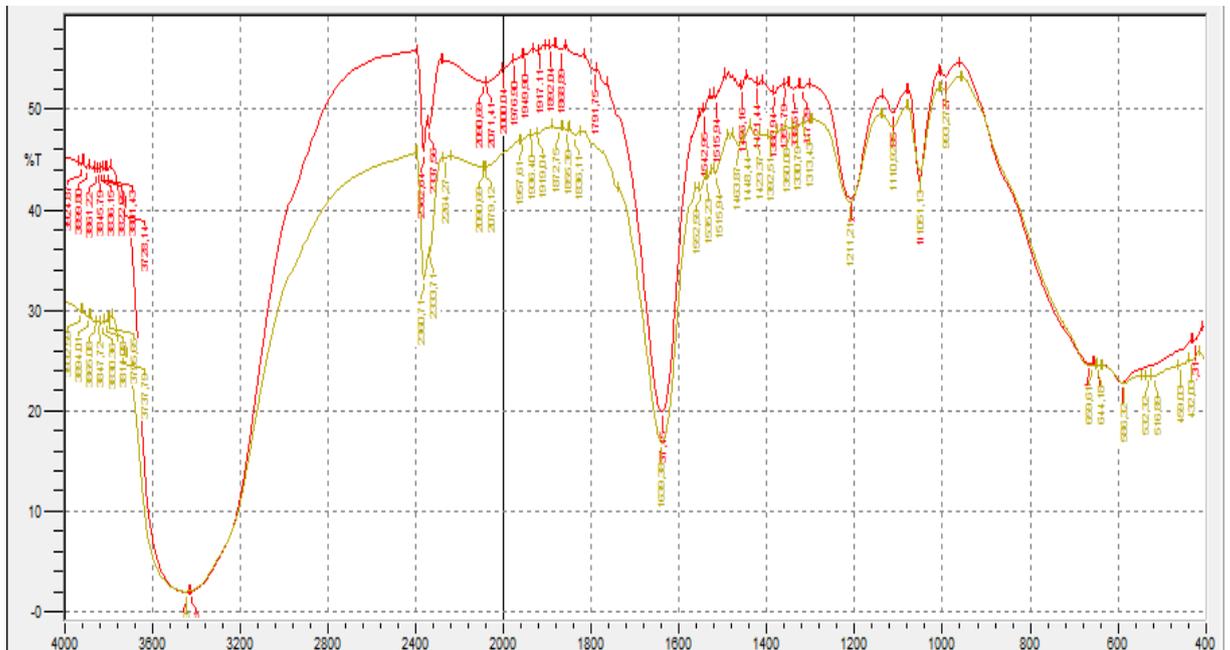
(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 2,5A, t = 2h, T= 25°C)

Après électrolyse à I= 2,5A le glycérol est partiellement convertit avec un taux de 76%

En remarquant que le faible voltage n'a pas d'effet efficace sur l'électro-oxydation, on a fait augmenter l'ampérage de telle façon les bulles de dégagement des gaz n'apparaient pas sur la surface d'électrodes.

Après électrolyse en compartiments non séparés de nombreux produits sont obtenus, essentiellement des produits d'oxydation : Ethylène glycol, Acétaldéhyde et l'acétol.

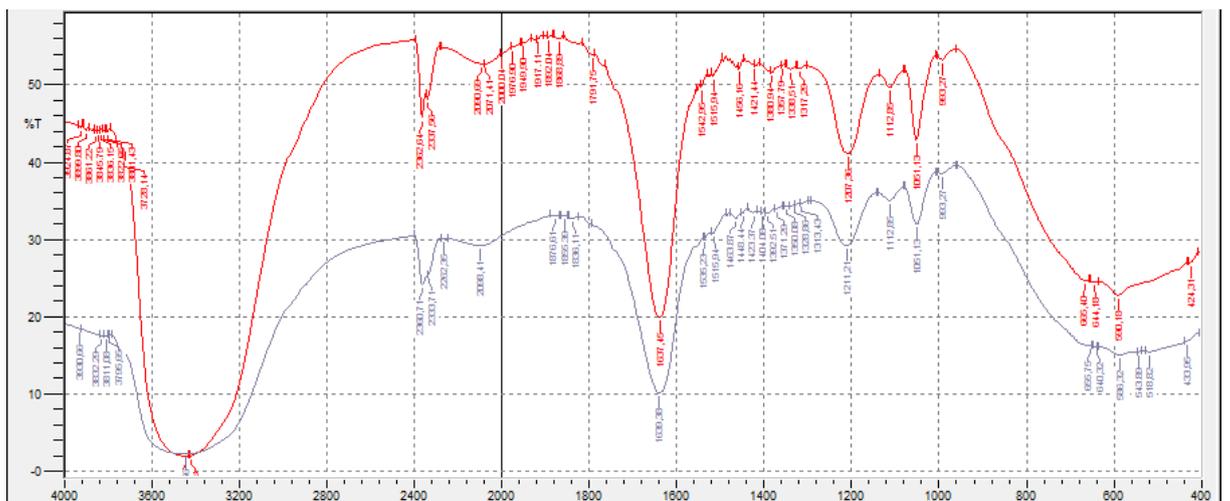
3.3. Effet de température



→ Avant → Après

Figure 3.16 : Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse

(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 1A, t = 30h, T= 80°C)



→ Avant → Après

Figure 3.17 : Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse

(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 1A, t = 2h, T= 50°C)

→ Aucun nouveau pic n'apparaît en augmentant la température.

3.4 Effet des oxydants

Dans les expériences précédentes la conversion électrochimique du glycérol reposait principalement sur l'électrolyse directe sans ajout de catalyseur redox.

En présence d'un catalyseur redox, l'inhibition cinétique du transfert d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte peut être éliminée, ce qui entraîne un rendement accru du produit ou une sélectivité totalement différente.

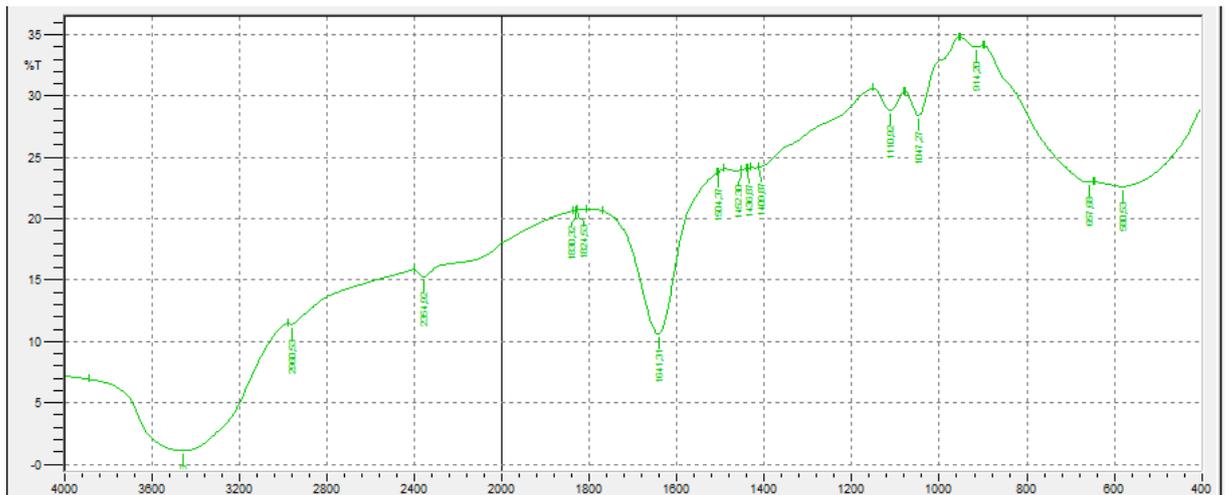


Figure 3.18: Spectre IR du mélange réactionnel avant électrolyse en ajoutant oxydant 1
(Glycérol 0,15M, $m_{\text{Oxy1}} = 3\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

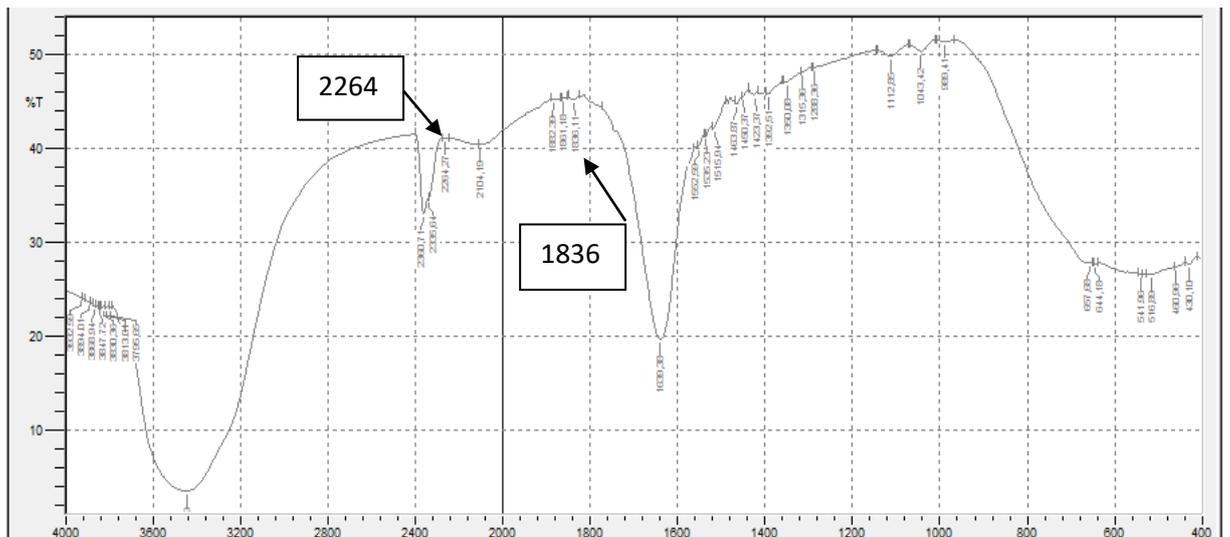


Figure 3.19 : Spectre IR du mélange réactionnel après électrolyse en ajoutant l'oxydant 1
(Glycérol 0,15M, $I = 3\text{A}$, $t = 3\text{h}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

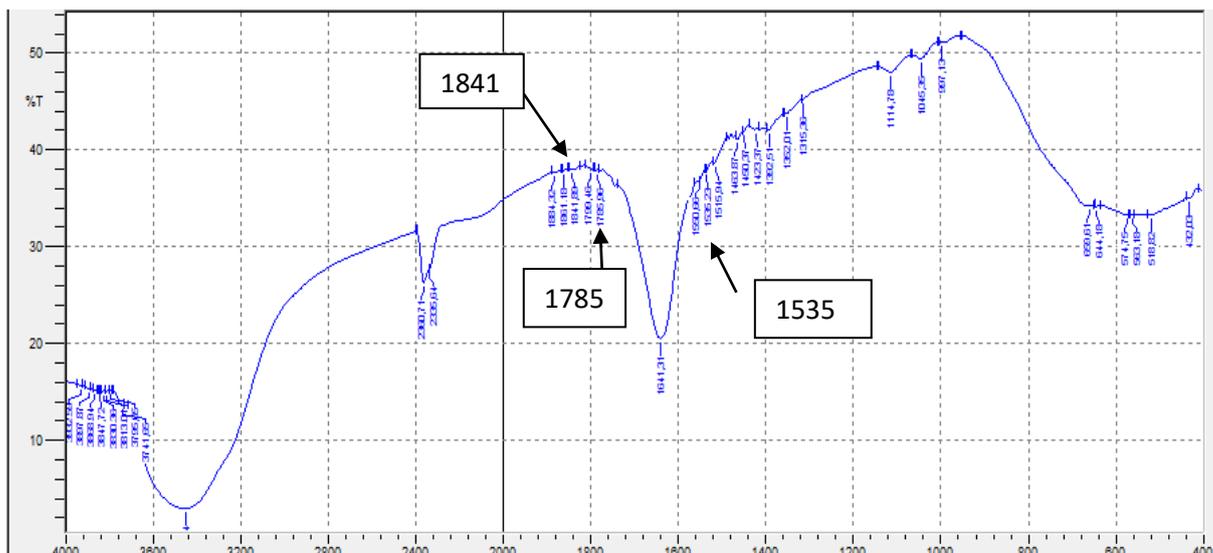
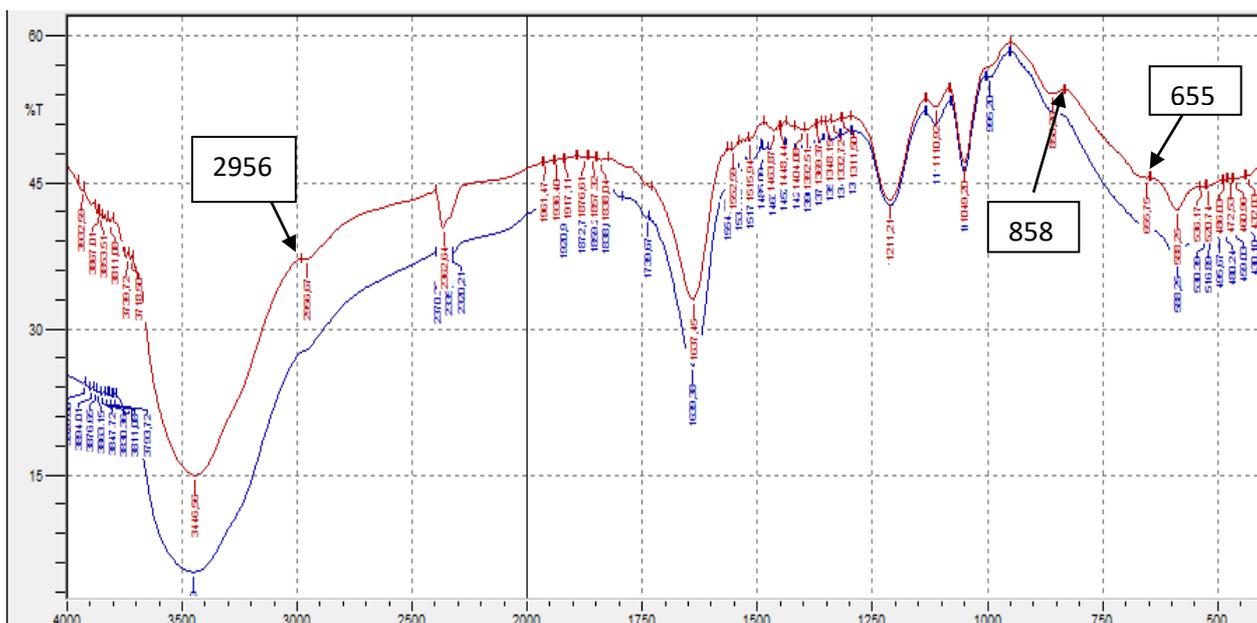


Figure 3.20: Spectre IR du mélange réactionnel après électrolyse en ajoutant l'oxydant1

(Glycérol 0,15M, I= 3A, t = 2h, T= 25°C)

→ De nouveaux pics apparaissent identifiant par les bandes d'environ 1535, 1550 et 1800 cm^{-1} .



→ Avant → Après

Figure 3.21 : Spectre IR du mélange réactionnel avant et après réaction en ajoutant oxydant

2

(Glycérol 0,5M, H_2SO_4 0,5M, I= 2A, t = 2h, T= 25°C)

L'analyse par IR montre la présence de nouveaux pics du identifiant par les bandes d'environ 655 ,858 et 2956 cm^{-1} . A partir de ce résultat on fait l'analyse par CPG pour identifier les produits.

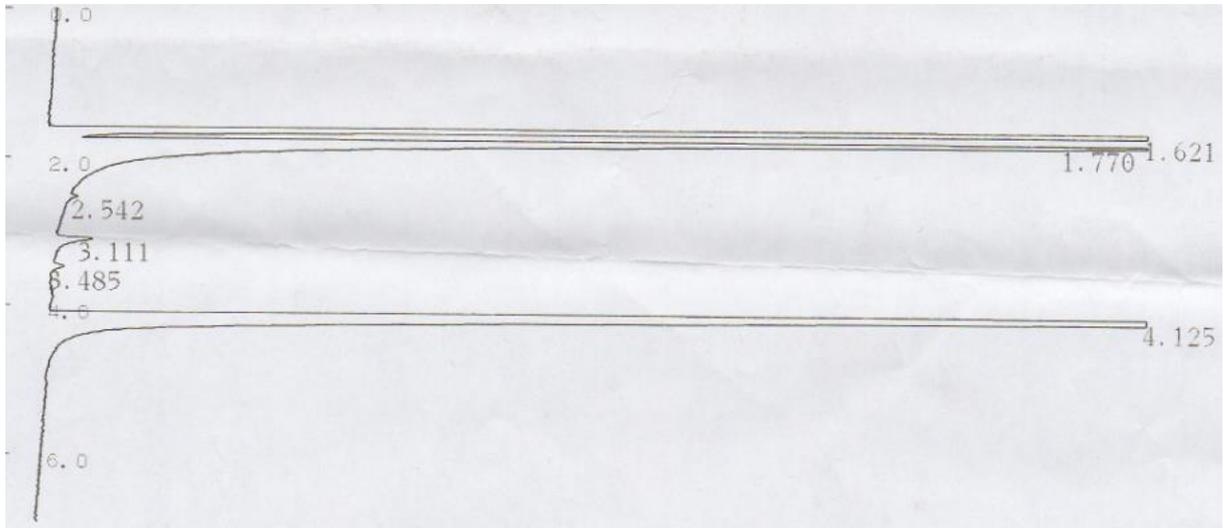


Figure 3.22 : Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 2(0,5g)

Avant électrolyse

(Glycérol 0,5M, H_2SO_4 0,5M, $T= 25^\circ\text{C}$)

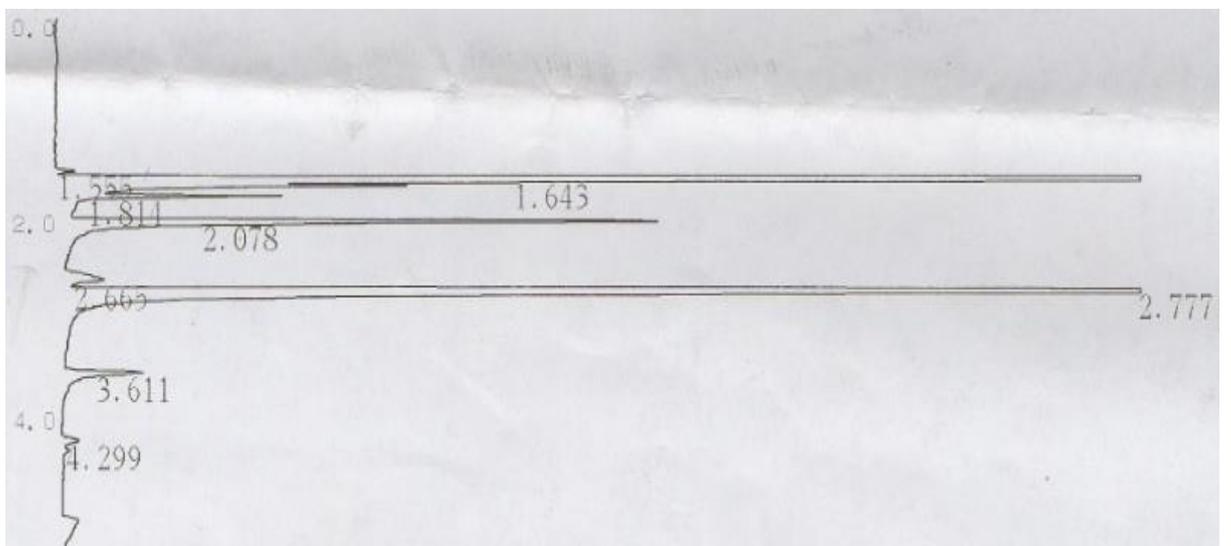
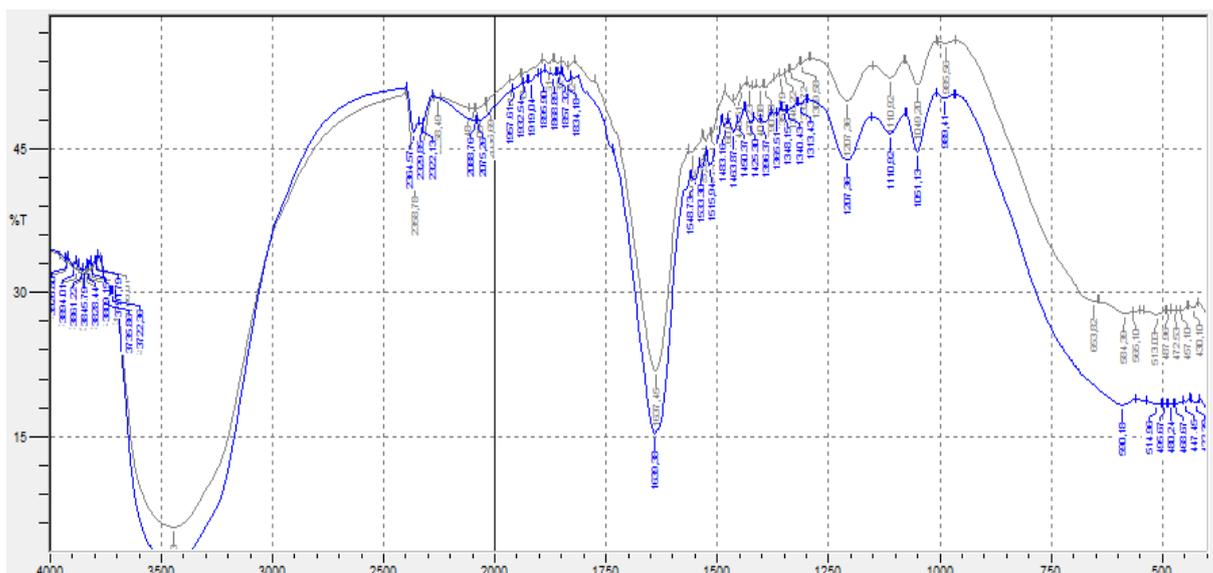


Figure 3.23 : Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 2(0,5g)

Après électrolyse

(Glycérol 0,5M, H_2SO_4 0,5M, $I = 2\text{A}$, $T= 25^\circ\text{C}$)

Après électrolyse, le glycérol est totalement convertit avec un taux de 100%, donc l'apparition des produits suivants : Acétaldéhyde, et Acide lactique.



→ Avant → Après

Figure 3.24: Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse
 En ajoutant oxydant 2' (1.5g)
 (Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 2A, t = 2h, T= 25°C)

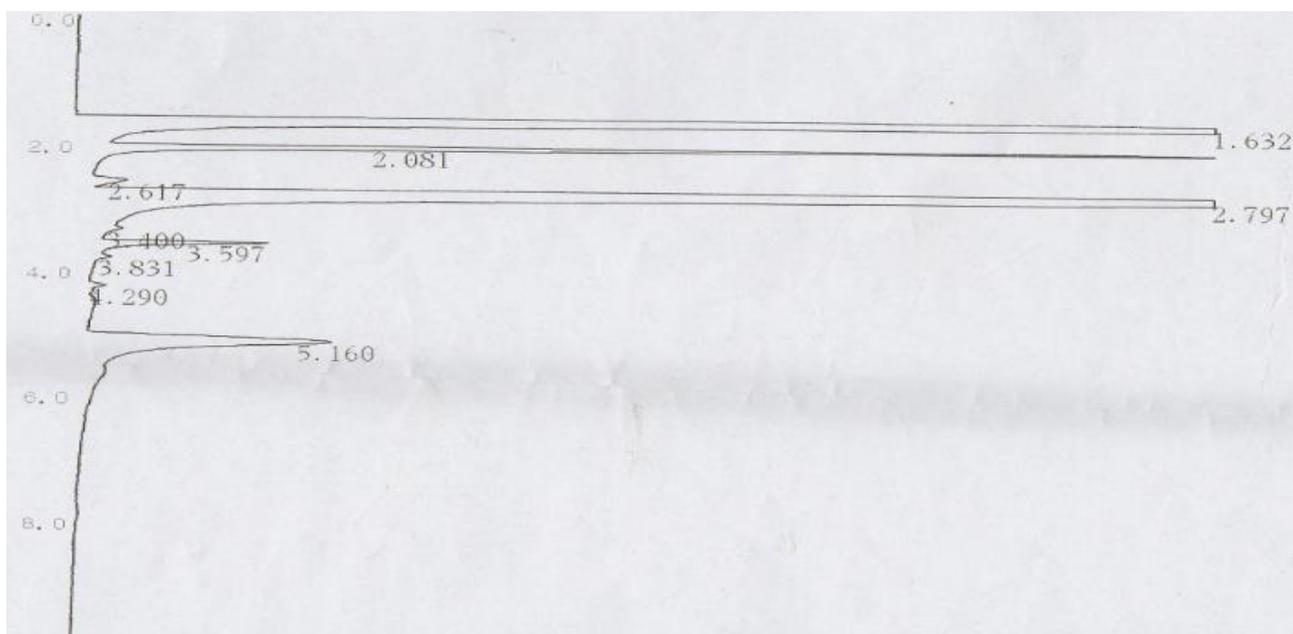


Figure 3.25 : Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 2 (1.5g)
 Avant électrolyse
 (Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M , T= 25°C)

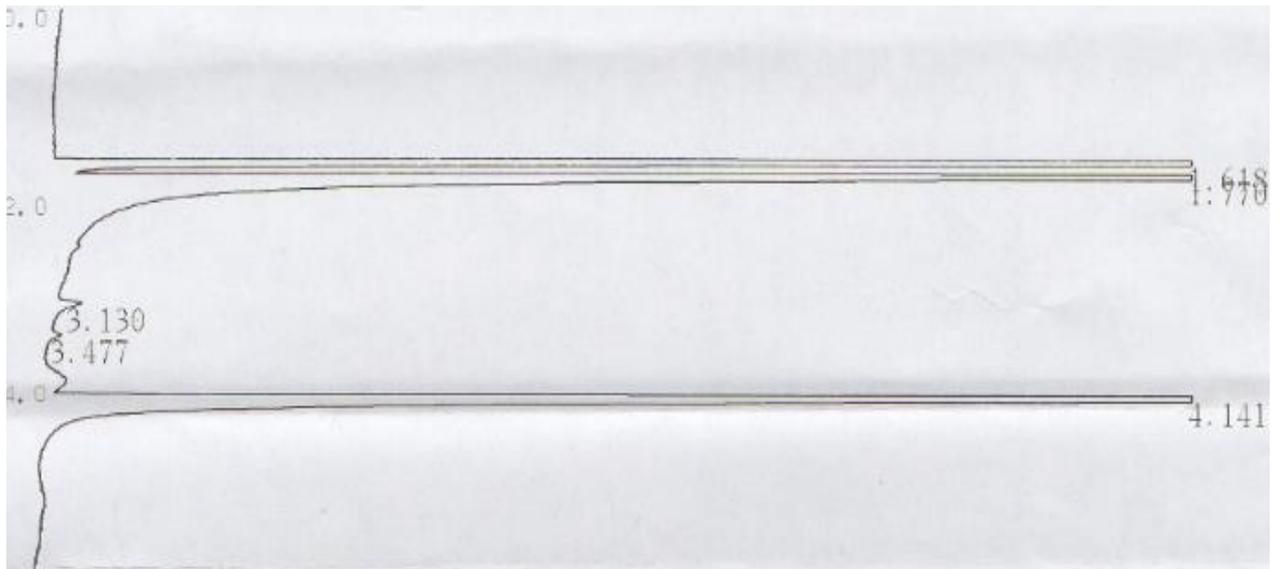
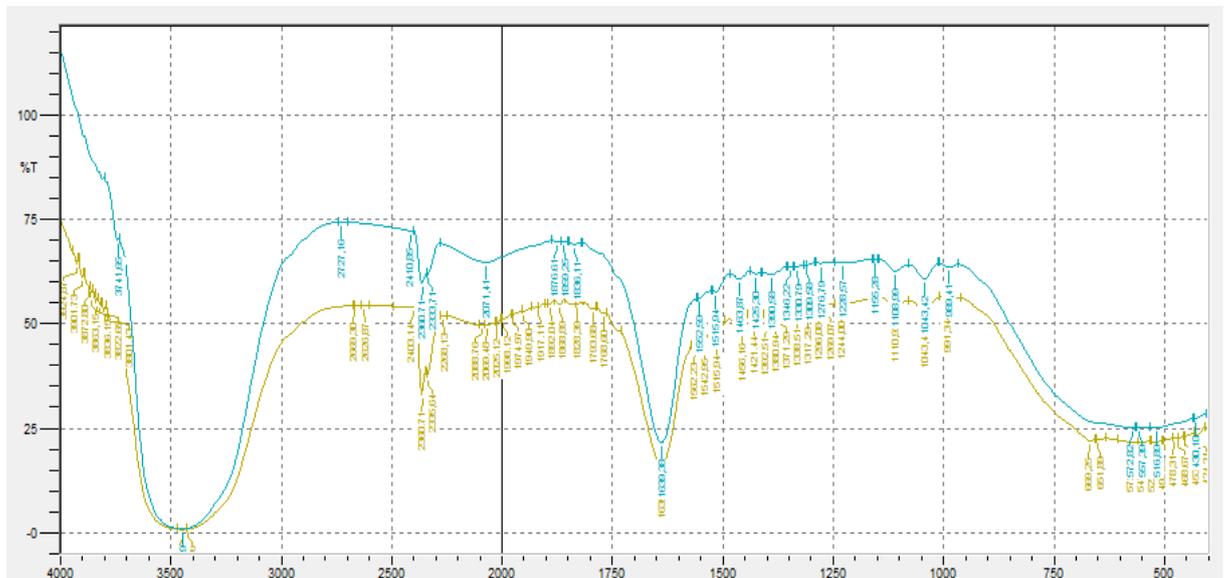


Figure 3.26 : Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 2(1.5g)

Après électrolyse

(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I = 2A, T= 25°C)

Après électrolyse le glycérol est totalement convertit (100%), donc l'apparition des produits suivants : Acétaldéhyde et Acide lactique

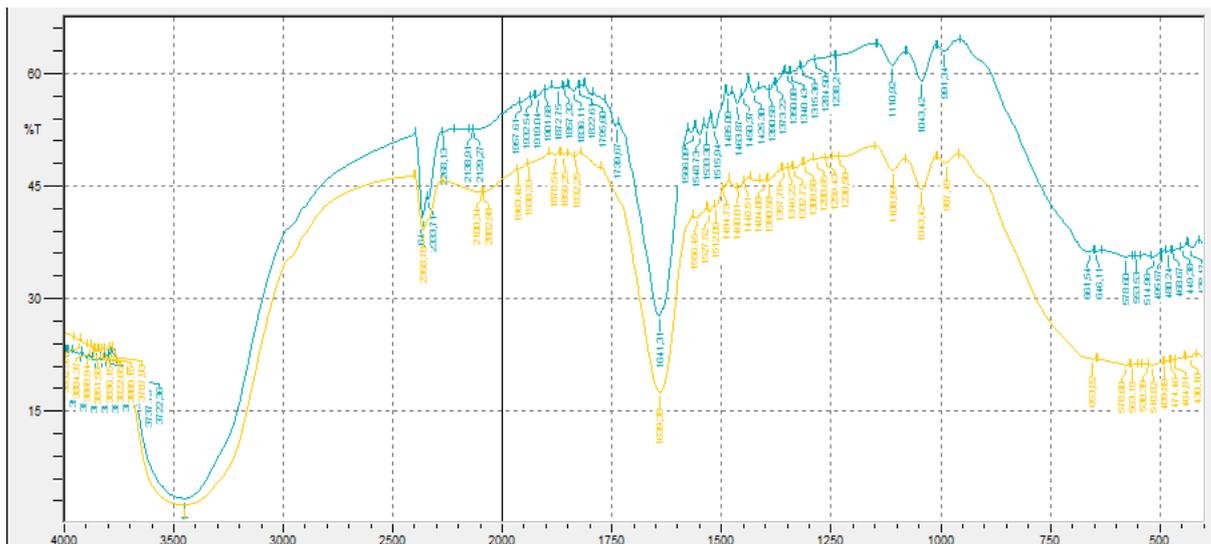


→ Avant → Après

Figure 3.27: Spectre IR du mélange réactionnel avant et après électrolyse

En ajoutant oxydant 3

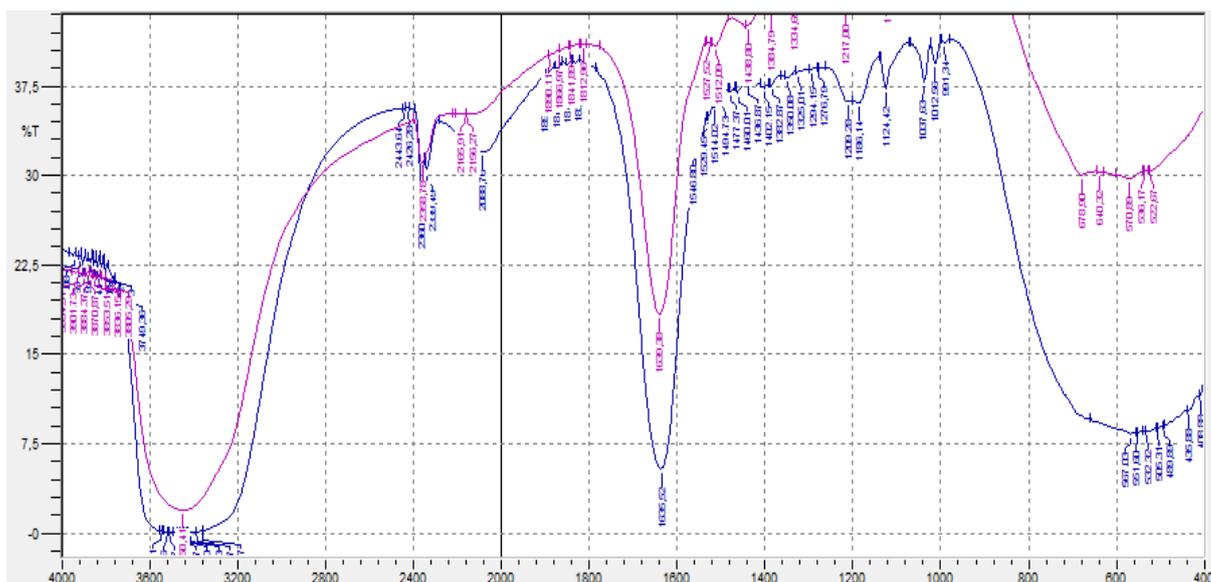
(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 2A, t = 2h, T= 25°C)



→Avant→ Après

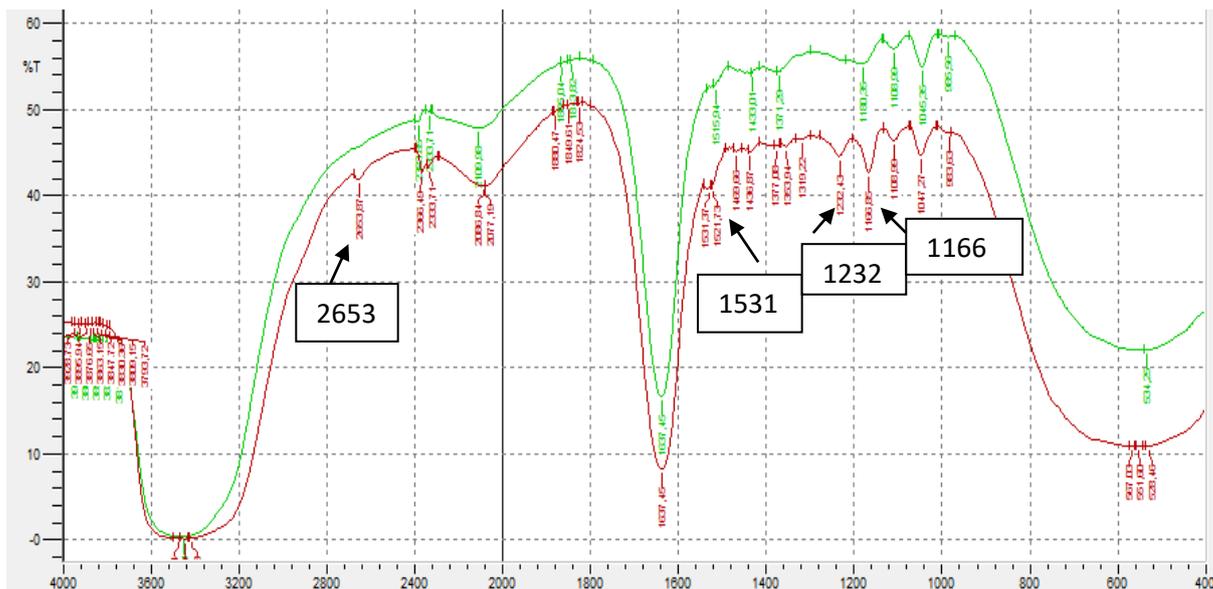
Figure3.28 : Spectre IR du mélange réactionnel avant et après réaction en ajoutant oxydant 4'

(Glycérol 0,5M, H₂SO₄ 0,5M, I= 2A, t = 2h, T= 25°C)



→Avant→ Après

Figure3.29: Spectre IR du mélange réactionnel avant et après réaction en ajoutant oxydant5



→ Avant → Après

Figure 3.30: Spectre IR du mélange réactionnel avant et après réaction en ajoutant oxydant 6 (Glycérol 0,15M, $m_{\text{Oxy6}} = 2\text{g}$, $I = 1\text{A}$, $t = 24\text{h}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

L'analyse par IR montre la présence de nouveaux pics identifiant par les bandes d'environ 1166, 1232, 1531 et 2653 cm^{-1}

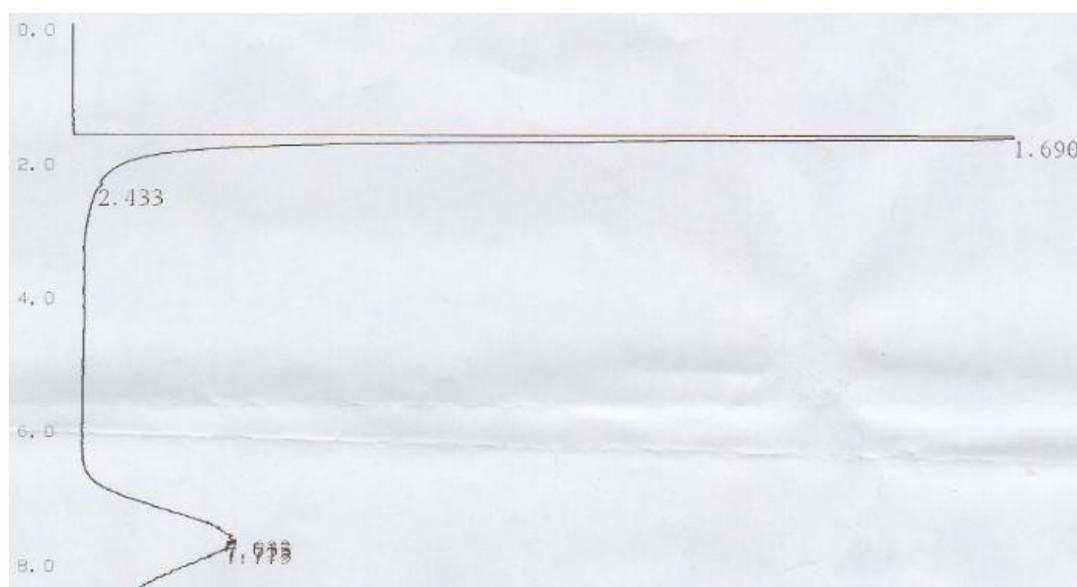


Figure 3.31 : Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 6(2)

Avant électrolyse

(Glycérol 0,15M, H_2SO_4 0,5M, $T = 25^\circ\text{C}$)

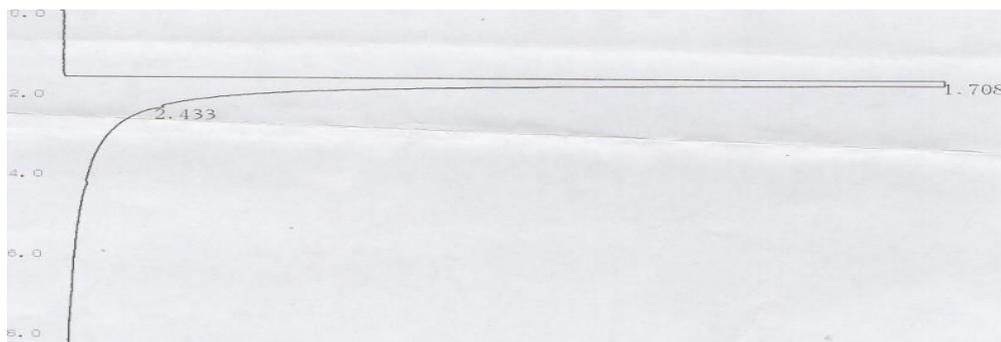


Figure 3.32 : Chromatogramme du mélange réactionnel contenant oxydant 6(2g)

Après électrolyse

(Glycérol 0,15M, H₂SO₄ 0,5M, I=1A, t= 24h, T= 25°C)

Les catalyseurs acides utilisés dans cette étude électrochimique du glycérol ont pour but de convertir le glycérol en divers composés à valeur ajoutée.

Tel que les milieux réactionnels ont une acidité différente d'un oxydant à un autre dont :

- L'oxydant 1 permet l'apparition des nouvelles fonctions (**Tableau3.1**)
- L'oxydant 2 est le meilleur oxydant qui rend le milieu plus acidifié. D'après les analyses de l'IR et CPG, on remarque l'apparition de nouveaux produits : (Acétaldéhyde et acide lactique)
- Les autres oxydants non pas influencés sur l'opération d'électrolyse.

Tableau 3.1 : Attribution des bandes d'absorption IR enregistrées au cours de l'électro-oxydation du glycérol

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Fonctions moléculaire
1070	C-O élongation (aldéhyde ou alcool)
1120	C-O élongation (aldéhyde ou alcool)
1225	C-O élongation (aldéhyde ou alcool)
1310	C-O élongation (glycéraldéhyde ou glycérate)
1335	1,3-Dihydroxy-2-propanone dihydroxyacétone
1350	Hydroxypyruvate
1385	COO- élongation
1410	CO3
1575	COO- élongation
1900	CO ponté
2343	CO2

CONCLUSION

Au cours de cette étude réalisée nous nous sommes intéressés à la valorisation d'un produit issu de la biomasse qui se trouve en excès avec un cout bas (le glycérol) par voie électrochimique.

On a essayé de trouver les meilleures conditions pour réussir cette opération. Passons par la variation de pH dans un intervalle de 1 à 13 en faible voltage < 1 pour éviter le dégagement de gaz, en utilisant une concentration faible de glycérol 0.1M mais ça n'a pas donné aucuns résultats. Même en augmentant la concentration à 0.5M et en variant la température de 25°C jusqu'à 80°C. Puis on a fait augmenter l'intensité plus que 1 A (toujours on prend en considération le dégagement des gaz) après qu'on a constaté que le courant est très faible (0.08A), et on a travaillé en milieu acide d'après des nouvelles études antérieurs qui montre que le platine est efficace dans ce milieu. Tel qu'on a essayé d'élever l'acidité en ajoutant quelques oxydant solides et liquides.

En fin , nous avons réussi à obtenir un résultat assez satisfaisant en étant capable de produire certains des produits souhaités comme l'acétol, l'acétaldéhyde , acide lactique, et l'éthylène glycol.

Ces derniers produits obtenus présentent de nombreux avantages dans de nombreux domaines tels que les secteurs pétrochimiques et alimentaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Jean-François Rous** Résumé de « Chimie et enjeux énergétiques » organisé par la fondation de la maison de la chimie. Avec l'aimable autorisation de l'auteur, d'EDP sciences et de l'Actualité chimique, Nov 2012.
- [2] **Ayman Karam** Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits, thèse de doctorat, école nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2010.
- [3] **Ching Shya Lee** : 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, Article publié 13 mars 2019 ,Faculty of Engineering, University of Malaya,Toulouse.
- [4] **Anna Zalineevea** Influence d'une modification par des éléments du groupe p de catalyseurs de palladium nano structurés sur l'oxydation électro catalytique du glycérol, thèse de doctorat, Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers, 2014.
- [5] **Yifan Liu, Wenjian Yu** : Electro catalytic oxidation of glycerol on platinum, article publié Dec 2018.
- [6] **Ching Shya Lee, Prof. Dr. Mohamed Kheireddine Aroua** : Valorization Of bioglycerol through dehydration followed by electrochemical conversion ,2015.
- [7] **Cognet Patrick** : Mise au point d'un procédé électrochimique de valorisation du glycérol, Rapport final-projet plus glyvalelec.
- [8] **Lee Ching Shya** : Study of glycerol electrochemical conversion into added-value compounds, thèse de doctorat, institut national poly technique- Toulouse- France, 2016.
- [9] **Benoit Rouillé** : Le glycérol en alimentation des ruminants, Institue de l'Elevage, Juillet 2010.
- [10] **Marion Fourdinier** : Etude d'un procédé industriel continu de synthèse catalytique d'un produit chimique, thèse de doctorat, université d'Orléans, Sep 2013.
- [11] **Matheus Batista Cordeiro** : Study of glycerol electrooxidation on platinum and gold surfaces modified by metal adatoms, Master's thesis presented to the Institute of Chemistry University of Campinas University of Campinas, Spain, 2018.