

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

Laboratoire des applications énergétiques de l'hydrogène



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

Electro oxydation du Glycérol

Présenté par :

BELGHADOUCHE Abderahmane

Encadré par :

Dr. HAMITOUCHE Houria

Année universitaire 2017/2018

ملخص

لغرض من هذه الدراسة هو محاولة أكسدة الجليسيرول عن طريق التحليل الكهربائي. يتم دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني لوسط التفاعل والشدة الحالية على التفاعل.

يستخدم التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحليل المنتجات قبل وبعد التفاعل

تظهر النتائج التي تم العثور عليها أنه لم يكن من الممكن تحويل الجليسيرول كهزمغناطيسيًا في ظل ظروف التشغيل . المختارة وهذا لسبب رئيسي ، أنه لم يكن من الممكن تحديد نطاق نشاط الجليسيرول الكهربائي مع الوسائل المتاحة. فضلت ردود أفعالنا إنتاج الهيدروجين من المنتجات الأخرى

الكلمات الرئيسية: الجليسيرول ، التحليل الكهربائي ، الهيدروجين

Résumé

Le but de cette étude est de tenter d'oxyder le glycérol par électrolyse. L'effet de pH du milieu réactionnel et l'intensité de courant sur la réaction est étudié. La spectroscopie IR est utilisée pour analyser les produits avant et après réaction.

Les résultats trouvés montrent qu'on n'a pas pu convertir électrochimiquement le glycérol dans les conditions opératoires choisies et cela pour la cause essentiel, qu'on n'a pas pu déterminer le domaine de l'électro-activité du glycérol avec les moyens disponible. Nos réactions réalisées ont favorisés la production d'hydrogène que d'autres produits.

LES MOTS CLES : glycérol, électrochimique, hydrogène.

Abstrat

The purpose of this study is to try to oxidize glycerol by electrolysis. The pH effect of the reaction medium and the current intensity on the reaction were studied. IR spectroscopy is used for the analyze products before and after reaction.

The results found show that it was not possible to electrochemically convert glycerol under the chosen operating conditions and this for the main cause, that it was not possible to determine the range of glycerol electroactivity with the available means. Our reactions have favoured the production of hydrogen than other products.

Keywords : glycerol, electrochemical, hydrogen.

Remerciements

Nous tenons à remercier avant tout Dieu le Tout Puissant de nous avoir accordé la force, la patience, la santé et le courage pour accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à exprimerons notre remerciements et notre profonde gratitude à notre promotrice **Mme HAMITUCHE HOURIA** aussi le Membre de jury Mm DEMARDJI ET Mm BOUCHERIT ET Mm CHIKHI.

je remercie le **DOCTEUR CHEKNANE**, chef du département de génie des procédés pour sa gentillesse et ses précieux conseils.

Mes remerciements s'adressent aussi à notre responsable de Master, le professeur **ISSADI** et a tous mes enseignants.

Nous remercions sincèrement nos très chers parents, qui ont toute notre gratitude pour leur sacrifice éternel et qui ont fait tout leur possible pour la réussite de nos études.

Nous remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie par la volonté de

DIEU mon travail à mes très chers, respectueux et magnifiques parents : **DILIMI**

DJAMILA et BELGHADOUCHE MOULOUD

C'est grâce à vous, et à vos valeurs nobles mes chers parents, que j'ai pu surmonter durant toutes ces années de sacrifices et de privations.

À Mes Très cher frère :

« Adam, Oussama, Mohamed » JE ne Peux exprimer a travers ses lignes mes sentiment envers de vous .Merci pour votre précieuse de m'avoir aidé à avancer dans la vie.

À Tous Mes amis :

ABDELGHANI, OUSSAMA, YUCEF, ABD ELKADER, HAMZA ,

BILLEL, MAHDI, AMINE, SAAD, YACINE, AHLEM, ABDEL HAK, OMAR,

ABDULLAH

En Souvenir des plus beaux instants qu'on a passés ensemble bien à tous ceux qui m'ont aidé.

A tous mes enseignants et mes encadreurs **Mme HAMITOUCHE** qui tout au long du chemin m'ont encouragé et remis sur la bonne voie.

A tous **Mes collègues** de la promotion 2018 A toute personne philanthropique qui dépris ou de loin m'est venue en aide en m'encourageant pour arriver à mon but fixé.

BELGHADOUCHE Abdarahmane

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	01
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LE GLYCEROL	03
1.1. Glycérol	03
1.2. .Contexte économique	04
1.3. Voies d'obtention du glycérol	05
1.4. Production du glycérol : origine naturelle	08
1.5. Propriétés physiques et chimiques du glycérol	09
1.6. Applications du glycérol	10
1.7. Conversion du glycérol : verrou scientifique	13
1.7.1 Oxydation du glycérol	14
1.7.2 Conversion catalytique	15
1.7.3 Conversion Biologique	17
1.7.4 Conversion électrochimique du glycérol	18
CHAPITRE II : MONTAGE EXPERIMENTAL.MATERIEL ET METHODE	21
2.1. Matériels et méthodes	21
2.2. Présentation du montage utilisé pour l'électro-oxydation du glycérol	21
2.2.1. L'électrolyse d'eau	22
2.3. Protocole expérimental de l'électro-oxydation	22
2.4. Méthode d'analyse	22
<u>2.5. Test a la liqueur de Fehling :</u>	23
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	24
3.1 Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	24
3.2. Effet de pH du milieu réactionnel sur l'électro-oxydation du glycérol	25
3.3. Effet de l'intensité de courant sur l'électro-oxydation du glycérol	28
3.4. Test a la liqueur de Fehling :	32
CONCLUSION	34
BIBLIOGRAPHIE	

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Evolution de la production du biodiésel au sein de l'union européenne	05
Figure 1.2. Réaction de transestérification avec le méthanol	07
Figure 1.3. Schéma réactionnel de transestérification.	07
Figure 1. 4. Obtention du glycérol à partir des huiles végétales	08
Figure 1.5. Applications traditionnelles du glycérol	10
Figure 1.6. Glycérol et chimie organique	12
Figure 1.7. Ensemble des molécules obtenues par conversion du glycérol	14
Figure 1.8. Oxydation du glycérol	15
Figure 1.9. Cellule électrochimique utilisées pour l'électro-oxydation du glycérol	19
Figure 2.1. Montage expérimental utilisé au cours de l'électro-oxydation du glycérol	22
Figure.2.2 : Incubation de la solution organique (aldehyde fehling) dans bain marie	23
Figure 3.1 : Spectre IR du glycérol	25
Figure 3.2. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=2, i=0.2 A et T=25°C.	26
Figure 3.3. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=4, i=0.2 A et T=25°C.	26
Figure 3.4. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=8, i=0.2 A et T=25°C	27
Figure 3.5. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=10, i=0.2 A et T=25°C.	27
Figure 3.6. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=12, i=0.2 A et T=25°C.	28

Figure 3.7. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=2, i=0.25 A et T=25°C). 29

Figure 3.8. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=2, i=0.5 A et T=25°C). 30

Figure 3. 9. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=2, i=1 A et T=25°C). 30

Figure 3. 10. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=12, i=0.25 A et T=25°C). 31

Figure 3. 11. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=12, i=0.5 A et T=25°C). 31

Figure 3. 12. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=12, i=1 A et T=25°C). 32

Figure 3. 13. Tube a essai contient produit substance Oraganique avant le chauffaege 33

Figure 3. 14. Tube a essai contient produit substance Oraganique avant le chauffaege 33

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1.Propriétés physicochimiques du glycérol à 20°C 9

Tableau 2.1.Les produits chimiques utilisés, leurs rôles et origines lors de l'électrolyse 21

INTRODUCTION

Depuis un demi-siècle, l'industrie chimique puise dans les sources de carbone fossile, pétrole, gaz naturel et charbon, l'essentiel des matières premières indispensables à son développement[1]. Cependant, l'épuisement inéluctable des réserves pétrolières mais également 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[1, 2]. Dans un souci de diversification des sources, couplé à une conscience environnementale toujours plus forte, la production des biodiesel connaît un grand essor. La valorisation de la biomasse est un sujet d'actualité de par son intérêt économique.

Les importants progrès réalisés ces dernières années laissent prévoir de grands changements dans l'industrie chimique grâce à l'introduction de ces nouvelles matières premières d'origine végétale d'ores et déjà baptisées « or vert ». L'utilisation des agro-ressources à des fins industrielles sera sans aucun doute l'un des grands défis du XXI^{ème} siècle tant sur le plan non énergétique avec la mise à disposition de « biosynthons » organiques pour l'industrie chimique que sur le plan énergétique en contribuant à la substitution des carburants d'origine fossile.

De nombreuses molécules organiques telles que des polysaccharides, des acides (ouesters) gras, du glycérol et bien d'autres molécules encore, peuvent être extraites de la biomasse.

Le choix du glycérol, ou 1,2,3 -propane triol, comme source de matière première renouvelable pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique. La production mondiale de glycérol a explosé au cours de ces dernières années en raison de la forte augmentation de celle de biodiesel [3]. On se retrouve donc dans une situation de très gros excédents pour lesquels les valorisations s'avèrent insuffisantes. Par conséquent, les efforts doivent se poursuivre dans ce domaine [1].

La transformation chimiquement du glycérol est avérée donc un moyen de diversifier ses utilisations. Par rapport aux méthodes traditionnelles qui emploient des réactifs hautement toxiques, la voie biologique est particulièrement attrayante. Elle souffre

cependant d'une faible productivité et d'une courte durée de vie des souches bactériennes. La voie électrochimique constitue donc une alternative à explorer.

En fait, La conversion électrochimique 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, 2].

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:GENERALITE SUR LE GLYCEROL

1.1 Glycérol :

Le glycérol est un composé naturel directement obtenu à partir de la biomasse par transestérification ou hydrolyse des huiles végétales, il compte donc parmi les ressources renouvelables les plus accessibles. Avec le développement croissant de l'industrie des biocarburants, la production de glycérol a rapidement augmenté à un rythme de 3,75% par an depuis 1992 entraînant ainsi une baisse de son coût (environ 0,5 €/kg). Par conséquent, son abondance naturelle, mais aussi sa non-inflammabilité, ainsi que sa faible toxicité permettent d'envisager son utilisation en tant que produit de base issu de la biomasse pour l'élaboration d'une grande variété de composés de valeur ajoutée[6, 7]. 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.

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. Aujourd'hui, le glycérol, trivialement appelé glycérine, est à l'origine d'une grande variété d'utilisations domestiques et industrielles[7].

Le glycérol (propane-1,2,3-triol) est un composé organique naturel de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Le glycérol est un liquide sans couleur, inodore, nontoxique, visqueux et très hygroscopique. Le nom du glycérol est dérivé du grec « *glykys* » qui signifie « goût sucré ». Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels [8].

Le glycérol constitue le composé principal des graisses et huiles sous la forme de ses esters appelés glycérides. La production mondiale de glycérol a explosé au cours de ces dernières années en raison de la forte augmentation de celle de biodiesel. Dans cette partie nous allons explorer le monde de production de ce sous-produit de la filière biodiesel, ses propriétés physiques et chimiques ainsi que ses utilisations.

1.2. Contexte économique

Avec une croissance de la production de +17% en 2009 par rapport à 2008, l'union européenne reste aujourd'hui le premier producteur de biodiesel à l'échelle internationale. En 2009, la production de biodiesel dans l'union européenne 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 le 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 2.000MI.

Au total, la production mondiale de biodiesel en 2009 se situe autour de 17.000 MI (soit +11% par rapport à 2008).

Au niveau de l'Europe, l'union européenne, l'évolution de la production du biodiesel durant les dix dernières années est indiquée sur le graphe ci-dessous. Les chiffres sont exprimés en millions de litres.

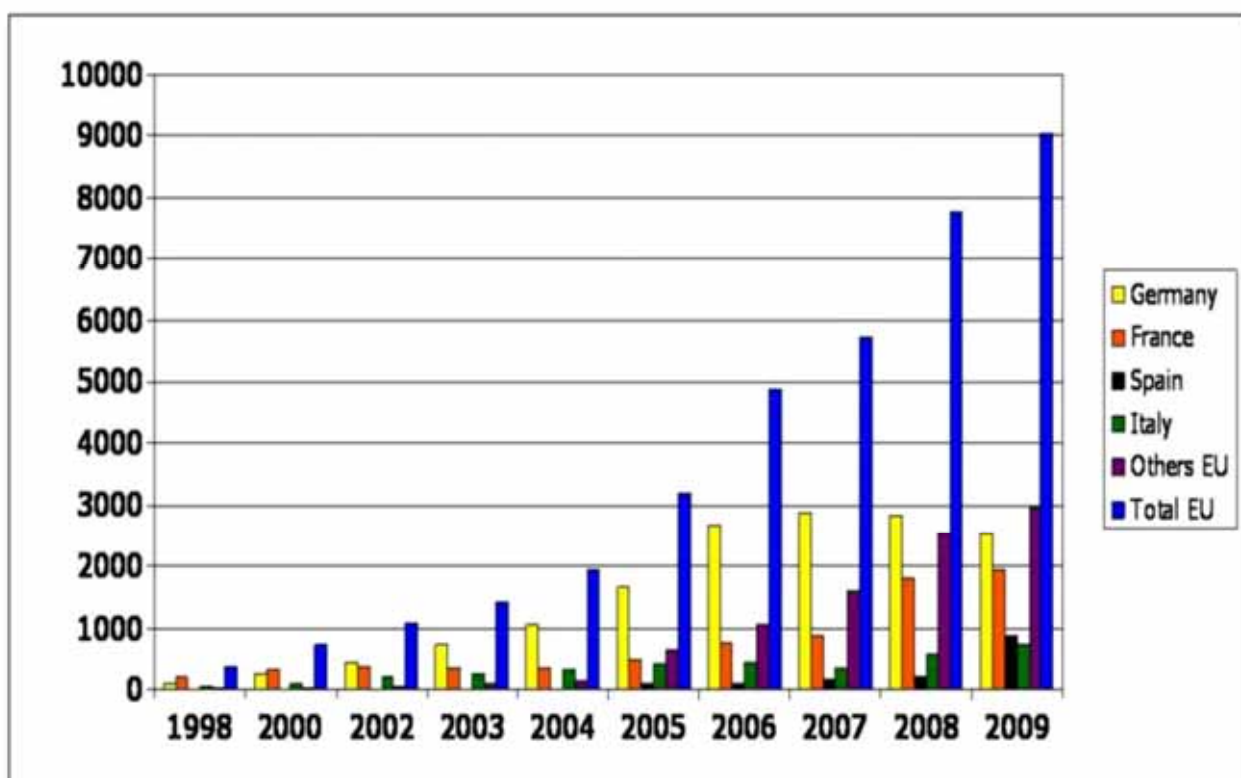


Figure 1.1. Evolution de la production du biodiesel au sein de l'union européenne.

Sachant que pour 10 litre de biodiesel produit on obtient comme sous-produit 1 litre de glycérol[5]. on peut estimer la quantité de glycérol produite en 2009 à environ à 1.700 ML. On se retrouve donc dans une situation de très gros excédents, ceci a provoqué la chute du prix et a encouragé l'utilisation de ce produit dans nombreux domaines. La valorisation du glycérol participe efficacement à la rentabilité des processus dans lesquels il découle. Mais cette valorisation s'avère toujours insuffisantes.

1.3. Voies d'obtention du glycérol

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

En effet, le glycérol est un sous-produit de la transestérification d'huiles végétales lors de la production d'esters méthyliques d'huiles végétales. La dernière source de glycérol brut naturel est la fermentation. Le glycérol est formé durant la fermentation alcoolique du moût de raisin lors de la production de vin. Il existe également plusieurs voies de production du glycérol synthétique. La synthèse historique est due à Wurtz, à partir du tribromure d'allyle. Toutefois cette synthèse n'est pas totale car le tribromure d'allyle est lui-même préparé à partir du glycérol. La synthèse totale est due à Charles Friedel et Silva à partir du propylène qui est obtenu par craquage des oléfines du pétrole. Cette technologie est actuellement utilisée par Procter & Gamble, Uniqema et Stepan. Une autre voie est également exploitée industriellement, il s'agit de l'hydrolyse de l'épichlorhydrine en milieu basique. Cette épichlorhydrine est elle-même obtenue à partir du propène [7].

Environ 80 % du glycérol produit chaque année est principalement coproduit par le processus de synthèse lipochimique, tel que celui du biodiesel (France : 200 Ml en 2009, ce qui représente 10 % en masse réactionnelle, soit 1 tonne pour 10 l d'huile végétale estérifiée). Les 20% de glycérol restant sont obtenus par voie chimique à partir de propylène. Ainsi, deux voies principales d'obtention du glycérol existent :

- La voie chimique par la transestérification des huiles [2].
- La voie biologique par la transestérification enzymatique.

La transestérification chimique est la technique classique de production du biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de micro-algues sont mélangées à froid à un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un

catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium) selon le schéma suivant. Cette réaction est équilibrée.

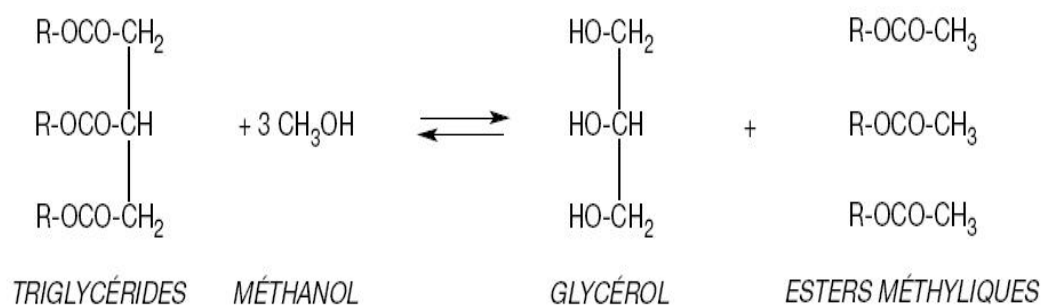


Figure 1.2. Réaction de transestérification avec le méthanol

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.

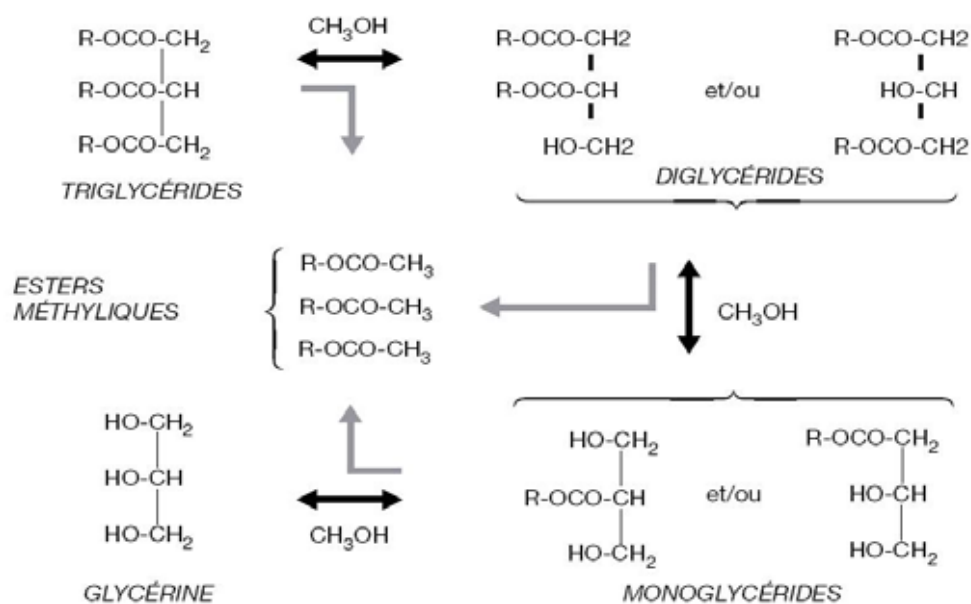


Figure 1.3. Schéma réactionnel de transestérification.

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.

1.4. Production du glycérol : origine naturelle

Industriellement, le glycérol est un sous-produit de l'industrie des savons et du biodiesel (100 Kg de glycérol sont produits pour 1 tonne de savon ou de biodiesel) (Figure 1.3).

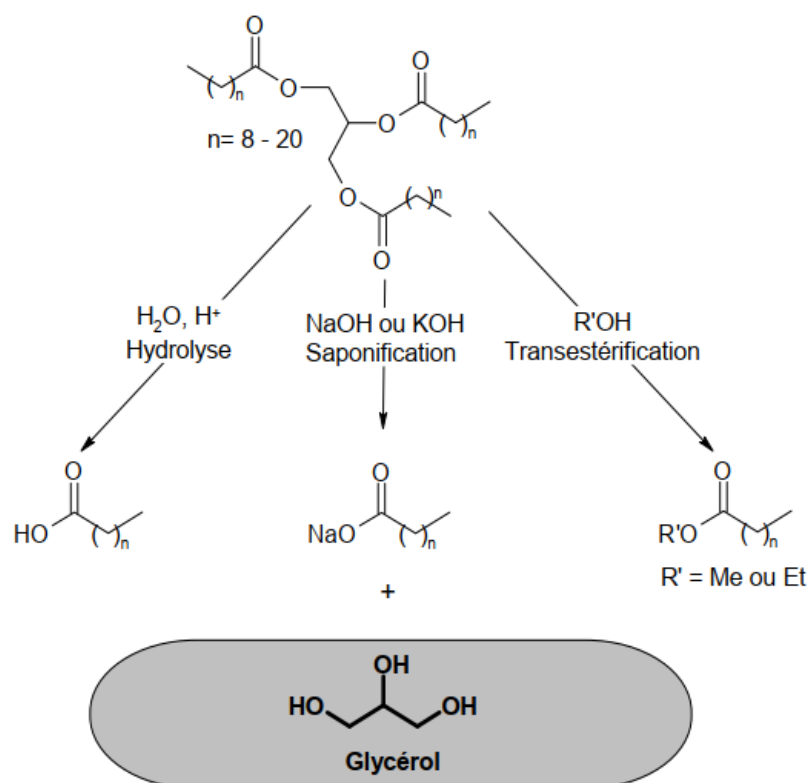


Figure 1.4. Obtention du glycérol à partir des huiles végétales

Le glycérol produit industriellement, possède généralement une pureté de 75-90%. En effet, de l'eau et des sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol.

1.5. Propriétés physiques et chimiques du glycérol

Sous forme pure, le glycérol de formule $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$, est un liquide incolore, inodore, translucide et visqueux, inflammable et volatil[8]. Il est entièrement soluble dans l'eau et bien sûr dans les alcools, faiblement soluble dans les autres solvants organiques tels que l'éther ou le dioxane, et insoluble dans les hydrocarbures. A basse température, le glycérol peut former des cristaux qui tendent à fondre vers 17.9°C . Sous forme liquide, le glycérol possède une température d'ébullition de 290°C à la pression atmosphérique. Sa densité est de 1.26 (il est donc plus lourd que l'eau) et son poids moléculaire est de 92 g/mol . Dans l'ensemble, il possède une combinaison unique de propriétés physiques et chimiques. 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. Le tableau 1.1 réunit les propriétés physico-chimiques du glycérol.

Tableau 1.1. Propriétés physicochimiques du glycérol à 20°C .

Formule chimique	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
Synonymes	Propan-1, 2,3-triol, 1, 2,3-propanetriol, (IUPAC), glycérine, trihydroxypropane
Masse moléculaire	92 g.mol^{-1}
Densité	$1,26 \text{ g.cm}^{-3}$ ($17,5^\circ\text{C}$)
Viscosité dynamique	$1,49 \text{ Pa.s}$
Point de fusion	$18,2^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	290°C
Energie calorifique	$4,32 \text{ Kcal.g}^{-1}$
Point d'éclair	160°C (en vase clos)
Tension de surface	64 Mn/m
Solubilité	Insoluble dans le benzène, chloroforme, huiles, CCl_4 , CS_2 , Ether de pétrole
Miscibilité	Eau, éthanol

Le glycérol contient trois groupes hydroxyle hydrophile, qui sont responsable de la solubilité du glycérol dans l'eau et de sa nature hygroscopique. C'est une molécule hautement flexible formant à la fois des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire[9].

1.6. Applications du glycérol

Le marché annuel mondial du glycérol (1,5 M.tonnes en 2008) est intimement lié au degré de pureté de la glycérine. En Europe le glycérol trouve principalement des applications dans l'industrie pharmaceutique (18%). Ensuite, environ 11% de la production de glycérol est destinée au domaine de l'alimentaire. La transformation du glycérol en polyglycérol représente la plus grande part du marché européen avec environ 14% (Figure 1.4). Le glycérol trouve également des applications dans divers secteurs tels que dans le domaine des soins personnels (bains de bouche, soins de la peau, soins des cheveux, savons, etc...), les plastiques, les peintures, la cellophane ou encore la nitroglycérine

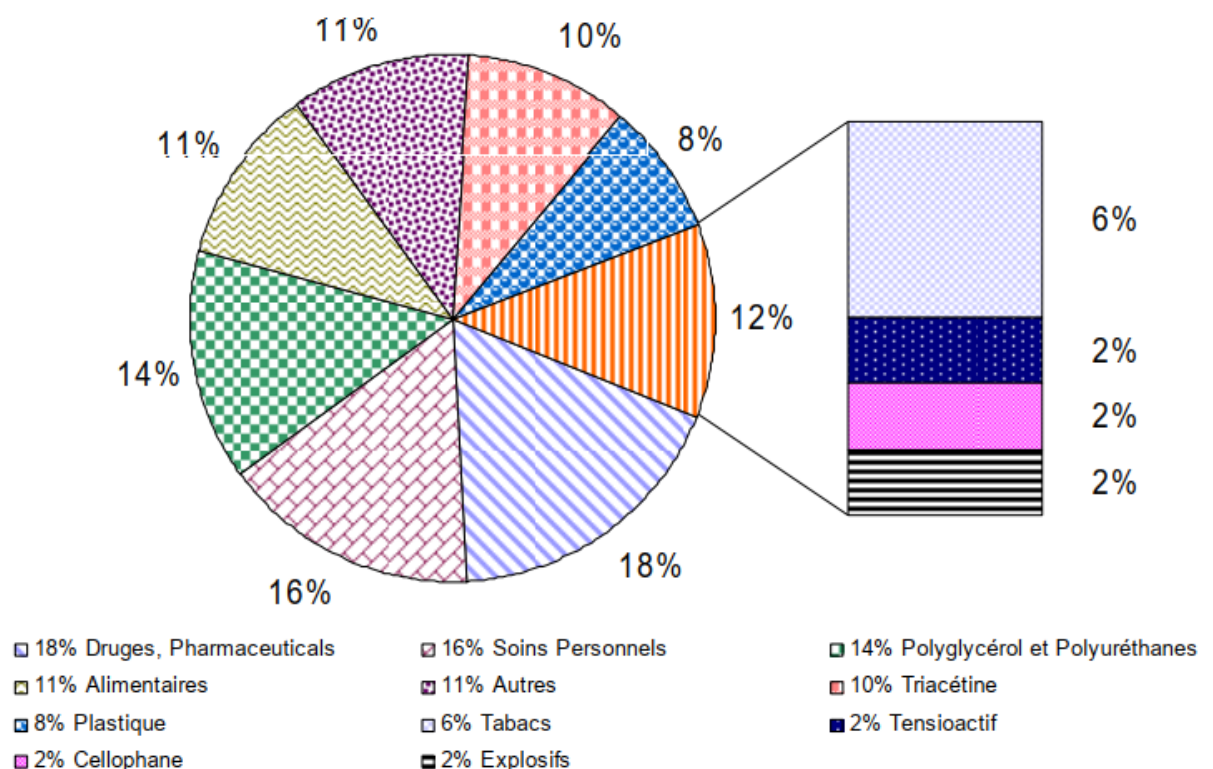


Figure 1.5. Applications traditionnelles du glycérol

-Dans l'alimentation : il est utilisé pour son goût sucré, pour retenir l'humidité et également comme solvant (E422). Il entre dans la composition de certains gâteaux;

-Dans les cosmétiques : le glycérol 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.

Enfin, c'est un des composants des savons à la glycérine, notamment les savons de Marseille.

Il est obtenu par hydrolyse, transestérification ou saponification ;

- En fait, 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 antigel, 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 [7].

L'utilisation du glycérol dans les procédés de chimie fine est aujourd'hui devenue un axe de recherche majeur. Ainsi, par analogie à la chimie du propylène, de nombreux travaux ont récemment vu le jour pour la conversion du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. Le schéma 12 regroupe les principales transformations réalisées à partir du glycérol (Figure 3).

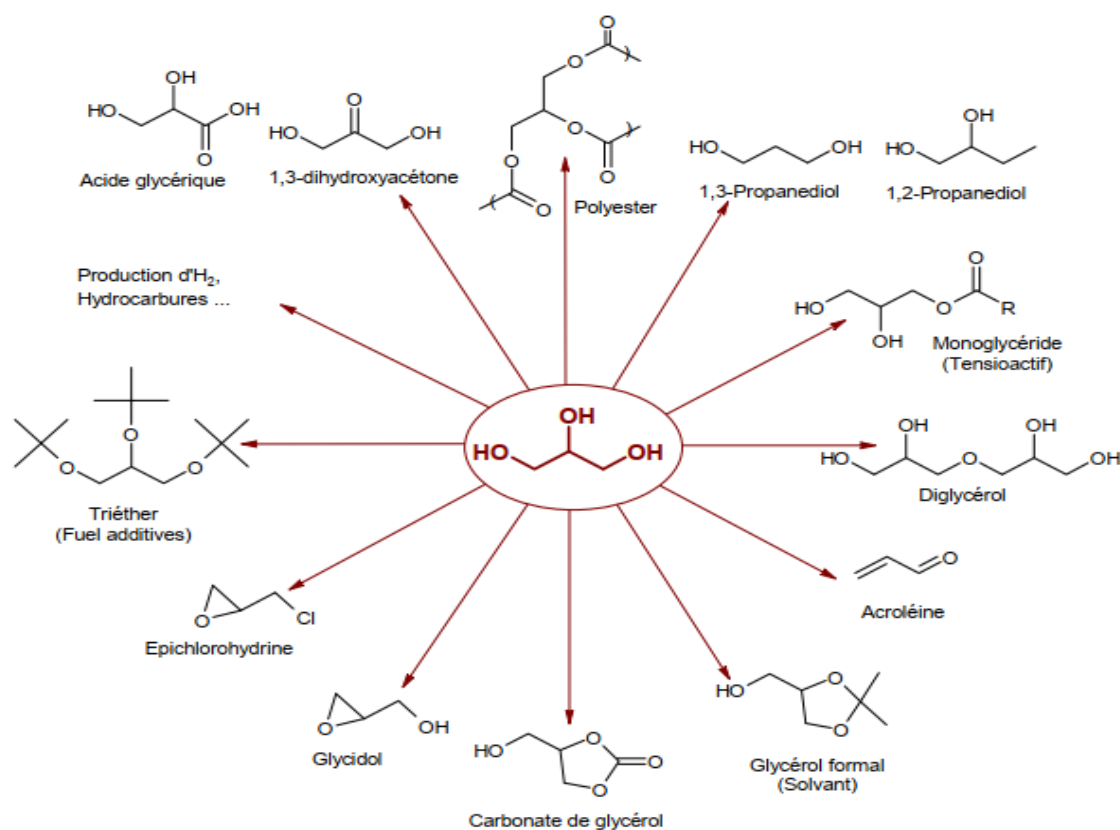


Figure 1.6. Glycérol et chimie organique

Le glycérol joue un rôle important dans de nombreuses applications industrielles. Il est surtout utilisé pour ses propriétés émoullientes et apaisantes dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques. C'est aussi un solvant pour les teintures et encres. Comme il est très hygroscopique, le glycérol est également utilisé comme humectant ou hydratant. Il constitue un ingrédient important pour prévenir le dessèchement des pommades et des crèmes. De saveur douce, le glycérol est un agent sucrant intéressant à incorporer dans les préparations. Ses qualités de conservation font de lui un bon stabilisateur et un auxiliaire de solvant de choix dans des préparations faisant intervenir également de l'eau ou des alcools. Il est aussi utilisé comme plastifiant pour étendre la diffusion de l'enrobage des comprimés et des granules. Le glycérol sert, par ailleurs, de lubrifiant, d'antigel, entre dans la confection de dynamite (nitroglycérine) et peut même être une source de nutriment pour la croissance de certaines cultures bactériennes utilisées pour la production d'antibiotiques. Enfin, le glycérol est un composé d'importance dans l'industrie agroalimentaire. Il est présent

naturellement ou ajouté artificiellement lors des procédés de fabrication comme additif alimentaire (E422).

Afin d'évaluer les qualités olfactives et sensorielles de nombreux aliments, le glycérol est dosé dans les jus de fruits, le vin, les huiles végétales, la bière, le lait, le miel... En effet, sa proportion dans ces différents aliments témoigne de leur état de conservation. La quantité de glycérol utilisée dans toutes ces applications est inférieure aux quantités produites. En effet, notamment avec le développement des biocarburants, la production de glycérol est en pleine croissance. En parallèle, la consommation n'augmente pas de manière aussi significative et le glycérol excédentaire doit être valorisé [7].

1.7. Conversion du glycérol : verrou scientifique

Le choix du glycérol, comme source de matière première pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique. Cependant, l'utilisation du glycérol en chimie organique est relativement complexe et nécessite de vaincre de nombreux obstacles liés à (i) la présence de trois groupes hydroxyles avec des pKa similaires (14,32, 14,68) conduisant à la formation parasite de sous-produits, (ii) la viscosité importante du glycérol posant des problèmes de transfert de matière et (iii) la forte hydrophilie de la molécule de glycérol qui rend difficile son interaction avec la plupart des composés organiques. Pour surmonter ces obstacles, les procédés classiques de la chimie organique impliquent de nombreuses étapes de protection/déprotection 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.

L'ensemble des molécules qui peuvent être obtenues par conversion de glycérol est donné par le schéma réactionnel suivant :

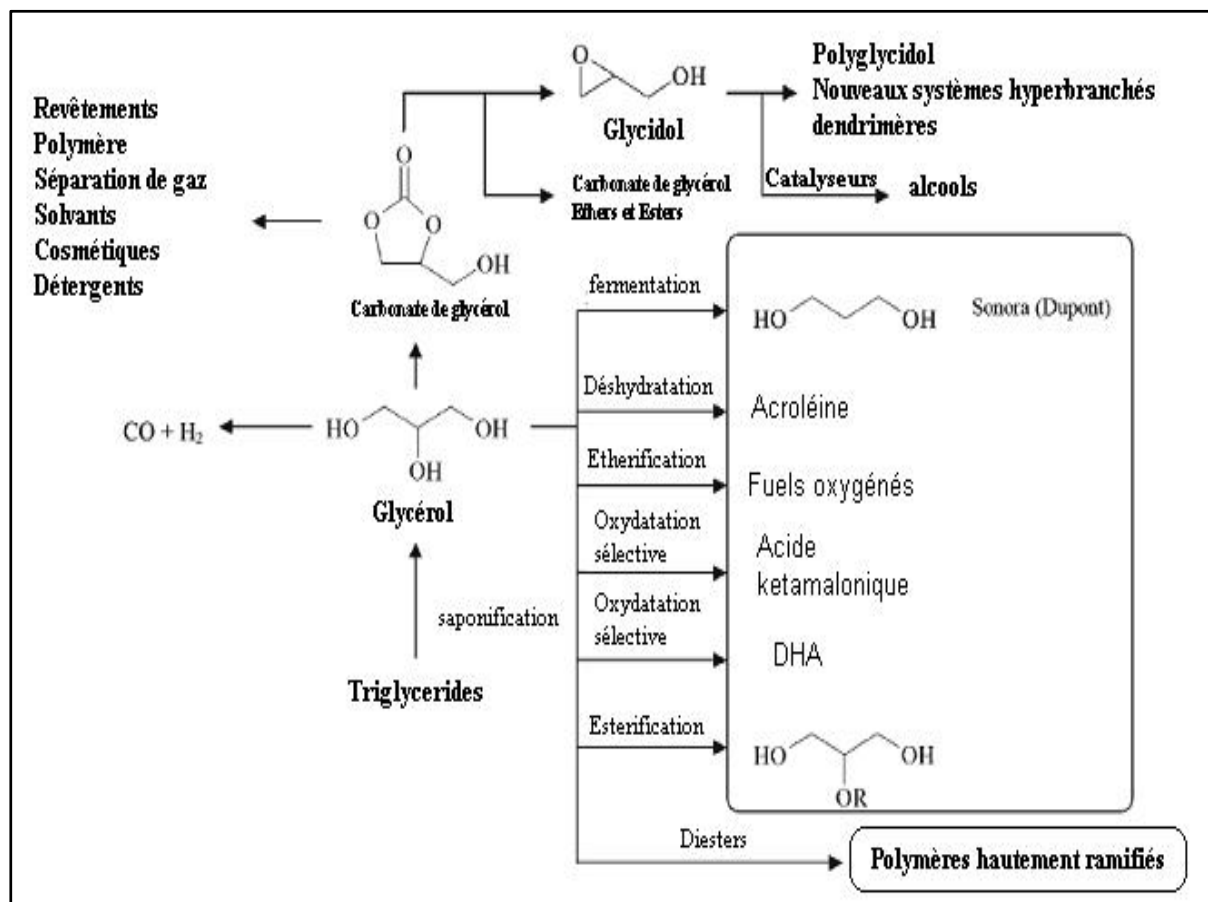


Figure 1.7. Ensemble des molécules obtenues par conversion du glycérol

1.7.1. Oxydation du glycérol

En dépit de la faible énergie spécifique du glycérol, son oxydation sélective conduit à des produits de réaction avec forte valeur ajoutée grâce à ses trois groupements hydroxyles [1].

L'oxydation du glycérol, comme il est présenté sur la figure 1.6 est une réaction complexe qui peut conduire à un grand nombre de produits oxygénés tels que la 1,3-dihydroxyacétone, l'acide glycérique, l'acidehydroxypyruvique, l'acide mesooxalique, l'acide tartronique, etc... Ces produits, en particulier l'acide tartronique et l'acide mésoxalique, sont utilisés comme agents de chélation en chimie fine. La 1,3-dihydroxyacétone est principalement utilisée dans les crèmes cosmétiques comme auto-bronzant.

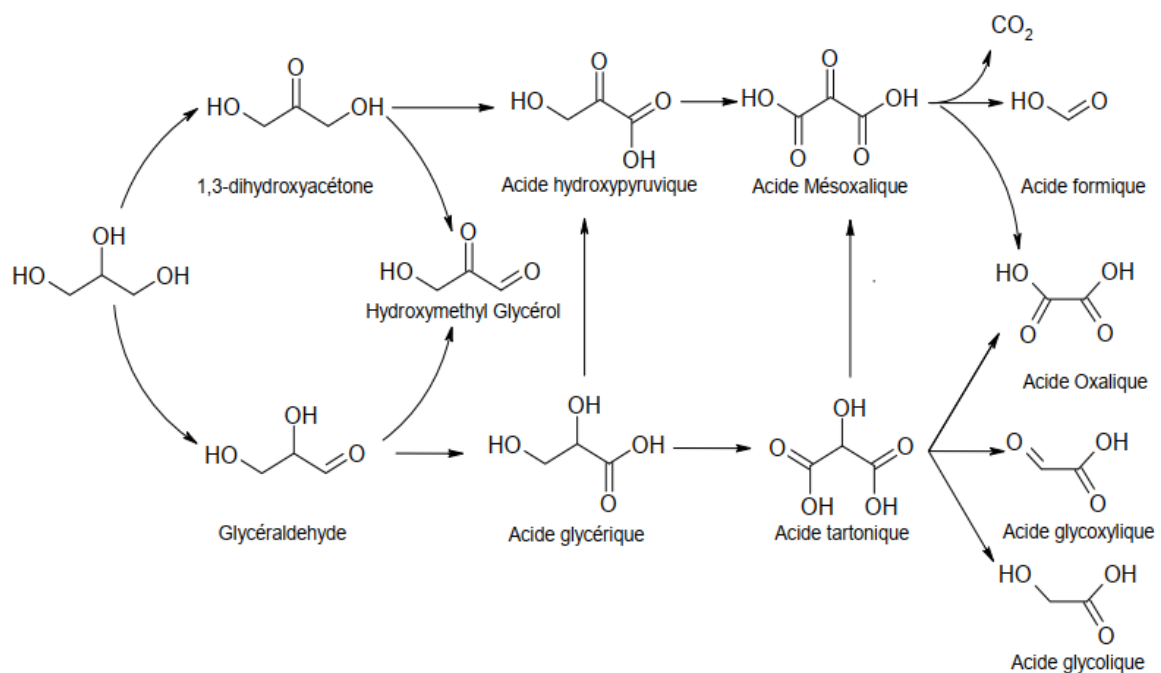


Figure 1.8. Oxydation du glycérol

En règle générale, l'oxydation du glycérol est réalisée en présence d'agents oxydants forts tels que le permanganate de potassium, l'acide nitrique ou l'acide chromique [10]. 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.

1.7.2. Conversion catalytique

a) Oxydation catalytique

L'oxydation du glycérol permet de produire des molécules hautement fonctionnelles. Toutefois l'oxydation sélective du glycérol est particulièrement difficile vu les 3 groupes hydroxyle similaires de point de vue réactivité.

L'oxydation du groupe hydroxyle primaire permet de produire l'acide glycérique ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$), et l'acide tartronique ($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_5$). L'oxydation du second groupe hydroxyle permet d'obtenir le dihydroxyacétone (DHA, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) hautement valorisée

en chimie fine, alors que l'oxydation des trois groupements hydroxy l'acide ketamalonique ou mésoxalique ($C_3H_2O_5$) hautement fonctionnel [2]..

b) 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 qui permet de produire un polycarboxylate à haute masse moléculaire qui entre souvent dans la fabrication des détergents ménagers.

c)Éthérisation : 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 tertibutylique (GTBE) est un excellent additif avec un grand potentiel pour le diesel et la reformulation du biodiesel. Le GTBE est facilement synthétisé en mélangeant le glycérol et iso-butylène en présence d'un catalyseur acide.

d) Hydrogénolyse du glycérol

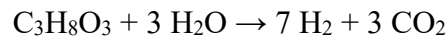
L'hydrogénolyse du glycérol en présence de catalyseur permet d'obtenir des produits hautement valorisé comme les propandiols.

e) 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 introduite dans le milieu des années 1990 qui est basé sur la déshydratation du glycérol sur des catalyseurs solides acides.

f) 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.

1.7.3. 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 chaleur. Mais cette voie de conversion reste limitée puisqu'il ne permet pas d'atteindre des rendements de production élevés[2].

1.7.4. Conversion électrochimique du glycérol

La conversion du glycérol par des méthodes électrochimiques peut être réalisée dans des milieux aqueux à basses températures et pressions. Le contrôle du potentiel de l'électrode, du pH de l'électrolyte, de concentration du glycérol, combinée avec la composition adéquate des 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. L'hydrogène peut être stocké soit pour conversion d'énergie supplémentaire dans une pile à combustible, ou utilisé comme réactif chimique pour d'autres réactions d'hydrogénation chimique[2].

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 (voir la figure 1.7) fonctionnent généralement avec des électrodes à base de métaux nobles (le platine, le

palladium, le ruthénium, les oxydes d'iridium, etc.). En effet, le platine, reste encore un catalyseur irremplaçable en milieu acide et sert de référence en milieu alcalin pour certaines réactions électrochimiques comme, par exemple, la réduction de l'eau et l'oxydation des alcools. En milieu acide, ce métal est le seul capable d'initier les premières étapes d'oxydation, notamment celle de l'adsorption dissociative des alcools procédant de la rupture des liaisons C-H. De plus, peu de métaux sont stables en milieu acide ; même le palladium qui fait partie de la famille du platine et est souvent considéré comme un métal noble, ne possède pas une stabilité suffisante en milieu acide et subit des phénomènes de corrosion et de dissolution pour des potentiels d'électrodes relativement faibles[2].

En milieu alcalin, en revanche, des métaux moins nobles que le platine, et aussi moins onéreux et plus disponibles, peuvent être utilisés comme matériaux catalytiques pour activer non seulement les réactions d'oxydation d'alcools à l'anode des réacteurs électrochimiques, mais aussi les réactions de réduction de l'oxygène et de l'eau à la cathode des réacteurs électrochimiques. Un autre avantage du milieu alcalin par rapport au milieu acide se situe au niveau des produits de réaction. En effet en milieu acide la rupture de la liaison carbone-carbone est plus aisée et favorise la formation des composés à un ou deux atomes de carbone (acide formique, acide oxalique, acide glycolique) qui possèdent une valeur ajoutée plus faible que les produits d'oxydation à trois atomes de carbone formés préférentiellement en milieu alcalin. En milieu alcalin la dissociation du glycérol lors de son adsorption (la rupture de la liaison C-C) est limitée et le glycéraldéhyde et/ou le dihydroxyacétone deviennent les intermédiaires/produits de réaction majoritaires[3]. 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. [10].

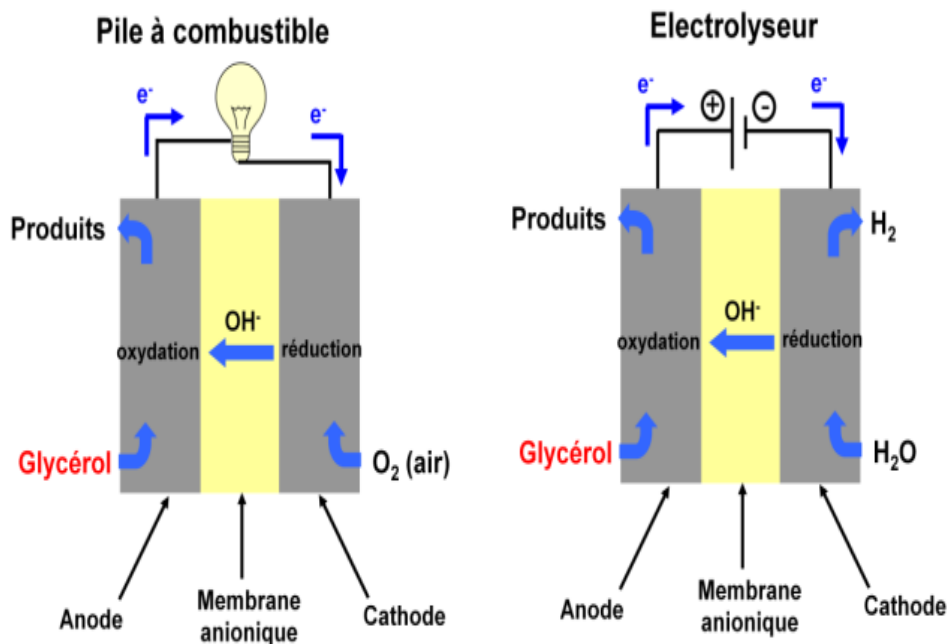
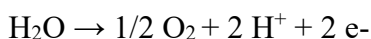


Figure 1.9. Cellule électrochimique utilisées pour l'électro-oxydation du glycérol.

De nos jours, la production massive d'hydrogène est principalement réalisée à partir de composés fossiles par reformage d'hydrocarbures. Bien que ce procédé soit actuellement le moins onéreux, il ne peut pas être considéré comme un procédé de la chimie durable et de plus, l'hydrogène produit contient une quantité significative de monoxyde de carbone (CO) qui n'autorise pas son utilisation directe au sein des piles à combustible à basse température. Pour ce faire, il est nécessaire de purifier l'hydrogène, énergivores qui compliquent le procédé et augmentent le coût de production de l'hydrogène. L'électrolyse de l'eau est un autre moyen de produire de l'hydrogène propre. Dans ce cas, il est intéressant de comparer d'un point de vue thermodynamique la production électrochimique d'hydrogène par électrolyse de l'eau et par l'électrolyse du glycérol. Les valeurs thermodynamiques pour l'électrolyse de l'eau et du glycérol sont présentées ci-dessous.



$$\Delta H^\circ_r = 286 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta G^\circ_r = 237 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{0r} = 3\Delta H_{0f}(\text{CO}_2)_{\text{gaz}} - 3\Delta H_{0f}(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} - \Delta H_{0f}(\text{Glycérol})_{\text{liq}} = 3 \cdot (-393,5) + 3 \cdot 285,8 + 665,9 = 342,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{0r} = 3 \cdot (-394,4) + 3 \cdot 237,2 + 475,5 = 3,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les valeurs d'enthalpie de réaction montrent la nécessité d'un apport d'énergie extérieure, fournie par un courant électrique. La tension théorique minimale standard U_0 pour activer la réaction peut être calculée à partir de ΔG_{0r} : $U_0 = \Delta G_{0r}/nF$, avec n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction et F la constante de Faraday. Ainsi dans le cas de l'électrolyse de l'eau, une tension minimale de 1,23 V ($n=2$)⁵ doit être appliquée dans les conditions standards contre 0,003 V ($n=14$) dans le cas du glycérol. Toutefois, il faut ajouter à ces valeurs théoriques, une surtension nécessaire pour obtenir une cinétique suffisante. Les données thermodynamiques montrent, donc, que l'utilisation d'alcools, et notamment du glycérol à l'anode d'un électrolyseur pourrait être énergétiquement plus intéressante que l'oxydation de l'eau pour la production d'hydrogène. L'énergie stockée dans l'hydrogène peut ensuite être récupérée grâce à une pile à combustible H_2/O_2 [4].

CHAPITRE 2

MONTAGE EXPERIMENTAL, MATERIEL ET METHODES

Dans ce chapitre, le montage expérimental, le matériel et la méthode qui ont été utilisés dans ce travail sont présentés.

2.1. Matériels et méthodes

Tableau 2.1 : Les produits chimiques utilisés, leurs rôles et origines lors de l'électrolyse.

Tableau 2.1 : Produit, leurs rôles et origines

Produit chimique	Rôle	Origine
Glycérol	Matière première de synthèse	Panreac
Hydroxyde de Sodium (97%)	Ajuster le pH	SIGMA-ALDRICH
Acide Sulfurique (98%)	Ajuster le pH	Panreac

2.2. Présentation du montage utilisé pour l'électro-oxydation du glycérol

Tout au long de ce travail, le même montage est utilisé pour toutes les expériences électrochimiques.

Le montage expérimentale utilisé pour l'électro-oxydation du glycérol est montré sur la figure 2.1, il se compose d'un générateur de courant, d'une cellule électrolytique en verre pyrex à double paroi, deux électrodes (anode et cathode en platine), d'un bain marie pour maintenir la température de travail constante et d'une plaque d'agitation.

La synthèse électrochimique a été réalisé à 25°C, les deux électrodes sont placées en parallèle à une distance de 2 cm, la synthèse se fait sous agitation modérée avec un générateur de courant pour contrôler l'intensité et la tension.



Figure 3.1. Montage expérimental utilisé au cours de l'électro-oxydation du glycérol.

Le glycérol ($C_3H_8O_3$) utilisé comme matière première est de pureté de 99.5 %, trois concentrations en glycérol sont utilisées 0.1, 0.5 et 1M.

2.3. Protocole expérimental de l'électro-oxydation

Le principe de l'électro-oxydation du glycérol est l'électrolyse. Cette opération est réalisée dans la cellule électrochimique à double paroi, à différents pH (2, 4, 6, 8, 10, 12) Les valeurs de pH sont ajustées à l'aide des solutions d'acide sulfurique et hydroxyde de sodium préalablement préparés. Les expériences sont munies à différentes intensités (0.1A, 0.25A, 0.5A et 1A). la durée de la réactions est fixée à 2h.

2.4. Méthode d'analyse

Le seul moyen disponible pour analyser nos produits de synthèse dans notre université, au département de science de la matière est l'IR en utilisant le spectrophotomètre à transformée de Fourier SHIMADZU de type 8900.

2.5. Test à la liqueur de Fehling :

Ce test permet de distinguer entre les aldéhydes et les cétones. Il est caractéristique des aldéhydes.

La solution de Fehling est un complexe basique d'ions cuivriques et d'ions tartrate, le cuivre oxyde l'aldéhyde pour donner un acide.

Dans un tube à essai, introduire 2mL de solution, et ajouter 1mL de composé organique.

Chauffer légèrement le mélange (au bain marie), en agitant.

Il se forme un précipité rouge d'oxyde de cuivre Cu_2O , si la substance testée contient une fonction aldéhyde.



Figure.3.2 : incubation de la solution organique (aldéhyde fehling) dans bain marie

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, on a essayé d'oxyder le glycérol par voie électrochimique en faisant appel à l'électrolyse. Etant donné, que l'électrolyse comme un procédé électrochimique, peut être influencé par la nature des électrodes (cathode et anode), par la nature de l'électrolyte et par l'énergie électrique (courant ou potentiel) qu'on peut appliquer. Pour cela, on a étudié l'effet de quelques paramètres à savoir : le pH du milieu électrolytique et l'intensité de courant sur la faisabilité de convertir électrochimiquement le glycérol en d'autres produits de valeurs ajoutées.

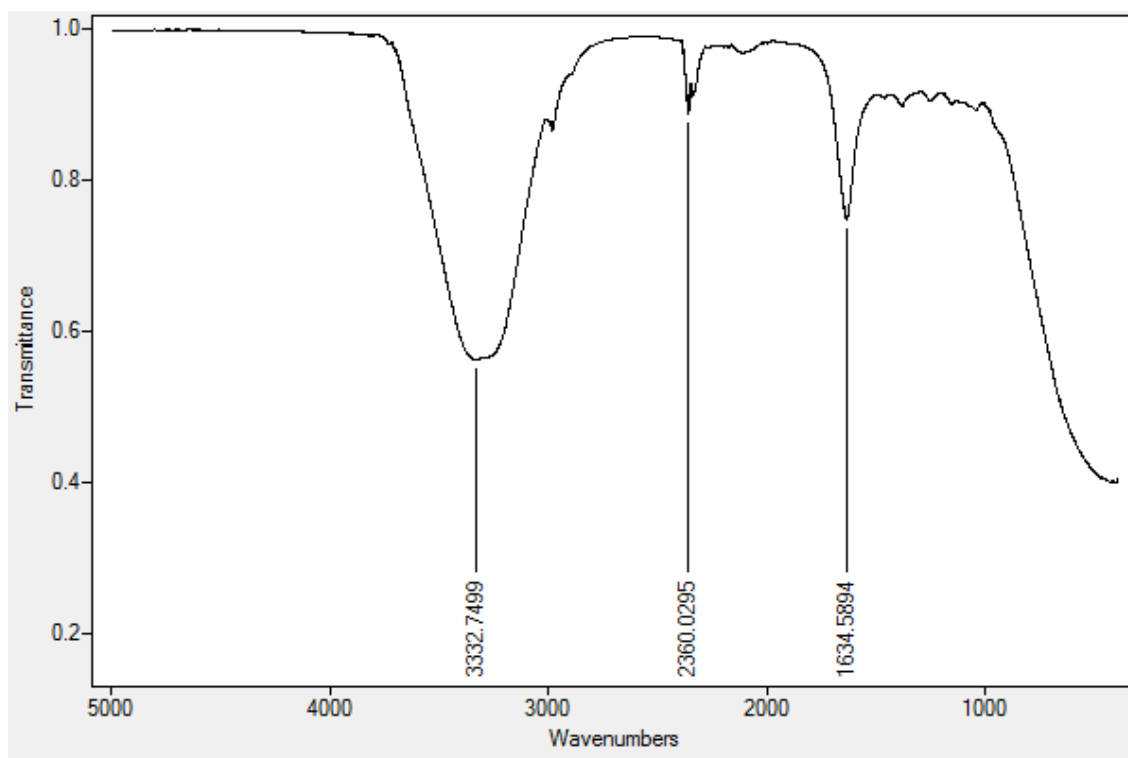
3.1 Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure 3.1 représente les pique infrarouges de glycérol. On remarque que les spectres FTIR présentent presque les mêmes bandes d'absorption.

La bande située à 3332 cm^{-1} caractérise les vibrations de déformation des molécules d'eau.

Les vibrations de valence des groupements hydroxyles OH de l'eau de constitution et les vibrations de déformation de l'eau adsorbé entre les feuillets sont caractérisées par la bande à 1634 cm^{-1} .

La bande située à 1650 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison (C=O) qui caractérisant les cétones et les aldéhydes.

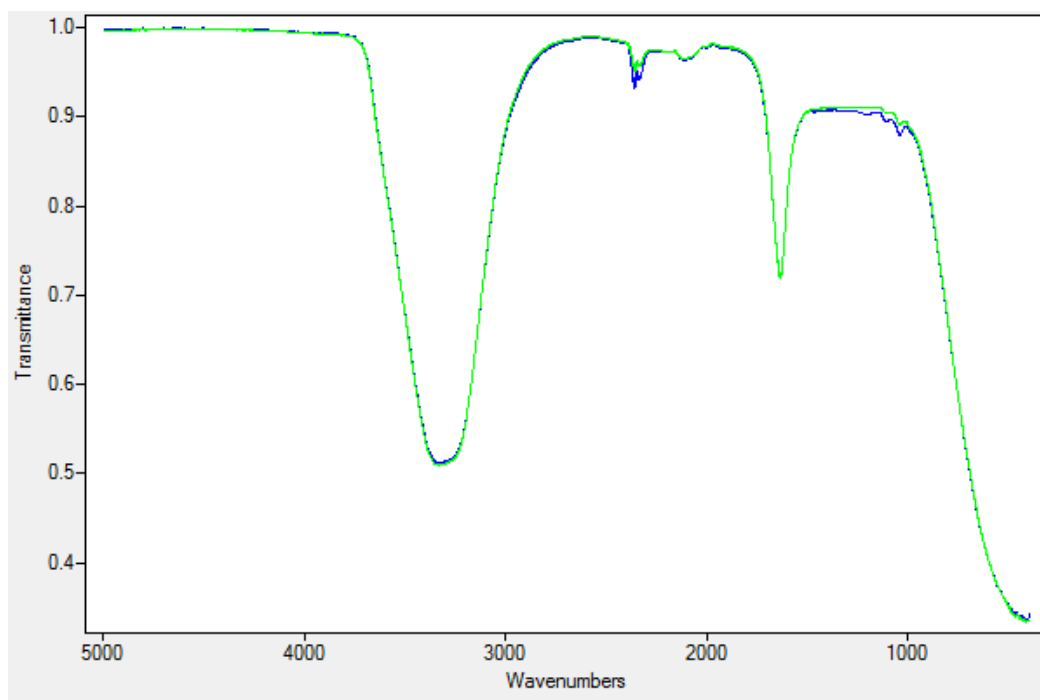


La figure 3.1 : Spectre IR de glycérol

3.2. Effet de pH du milieu réactionnel sur l'électro-oxydation du glycérol

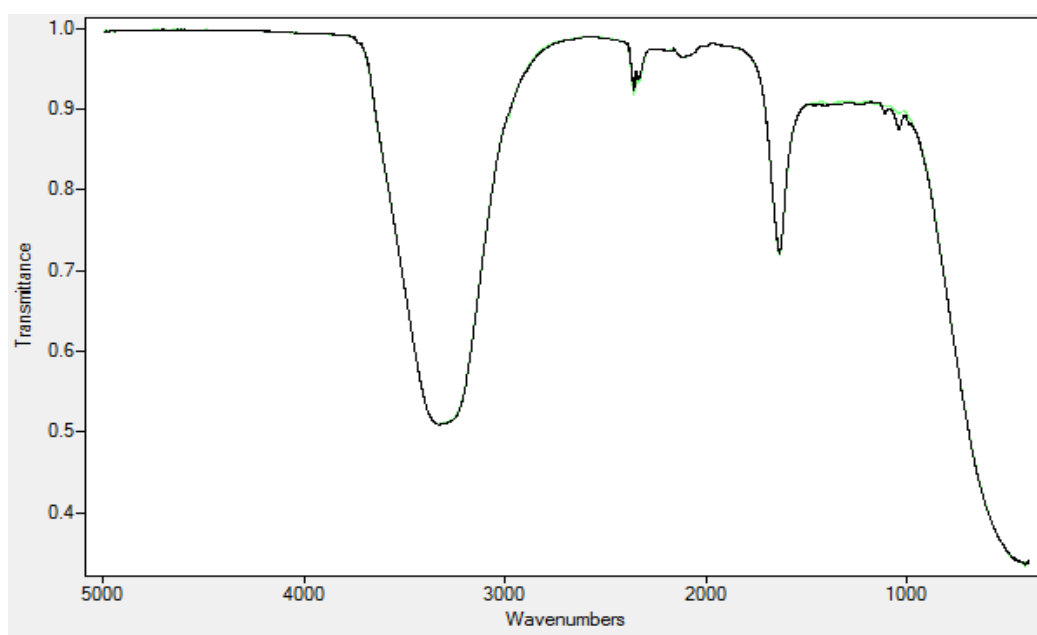
Les analyses effectuées sur les différents milieux réactionnels avant et après réaction pour différentes valeurs de pH sont mentionnées sur les figures 3.2-3.6. La concentration initiale en glycérol est choisie 0.5 M en se basant sur les travaux antérieurs[2]. La température de réaction est maintenue à 25°C, à l'aide d'un bain thermostaté.

La lecture de ces différentes figures, en comparant les spectres IR avant et après réactions, pour le même pH montre qu'aucun nouveau pic n'apparaît et cela quel que soit le pH de travail employé. Ce comportement peut être traduit par le fait que la quantité d'hydrogène dégagée au cours de la réaction (électrolyse) est insuffisante pour provoquer la conversion du glycérol, initialement présent dans le mélange réactionnel.



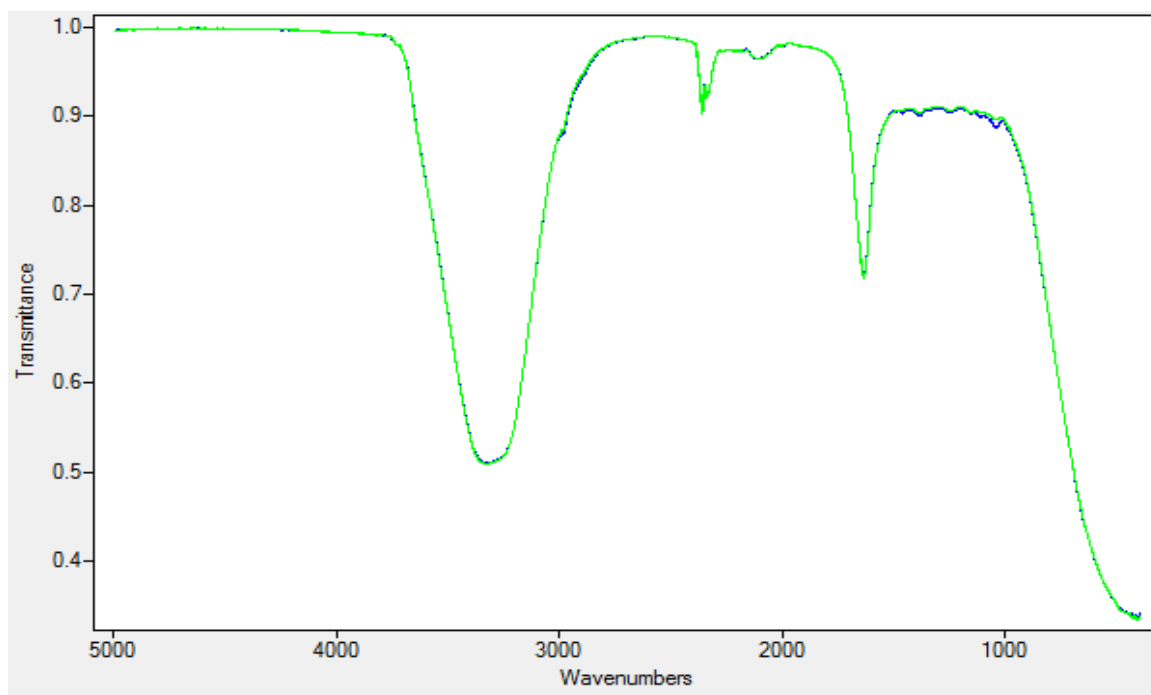
→Avant → Après

Figure 3.2. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=2, I=0.2 A et T=25°C).



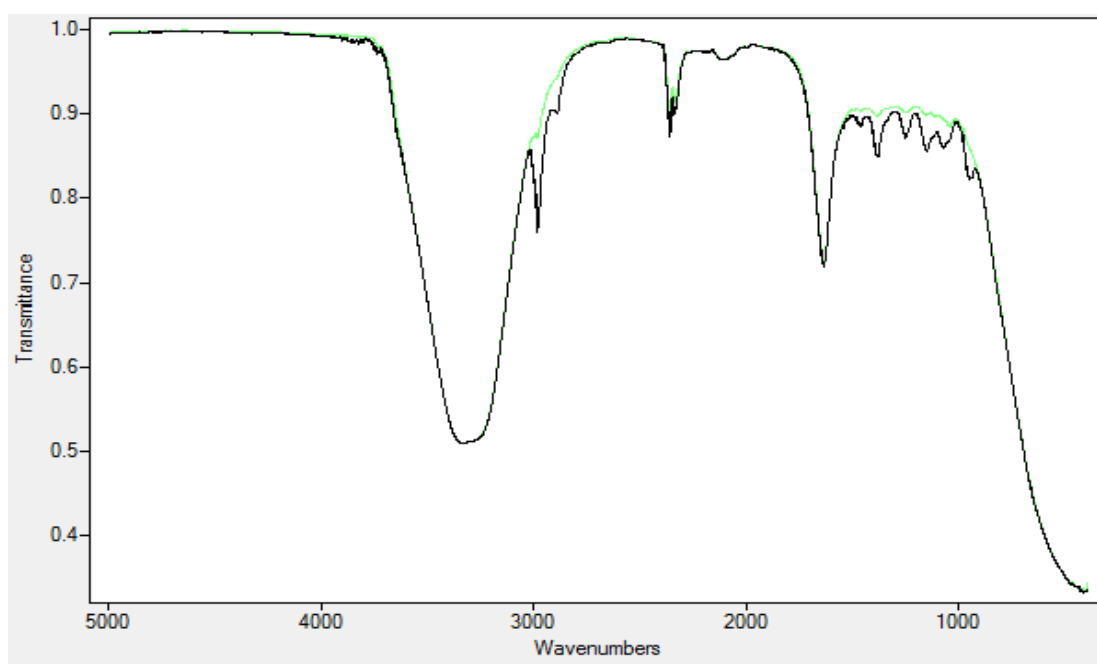
→Avant →Après

Figure 3.3. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=4, I=0.2 A et T=25°C).



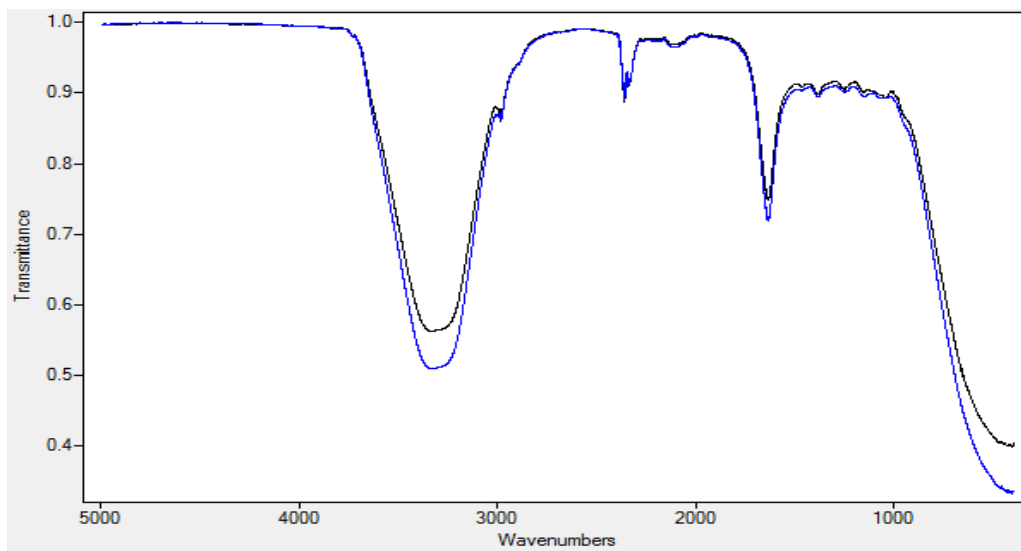
→ Avant → Après

Figure 3.4. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=8, I=0.2 A et T=25°C).



→ Avant → Après

Figure 3.5. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=10, I=0.2 A et T=25°C).



→ Avant

→Après

Figure 3.6. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.5M, pH=12, I=0.2 A et T=25°C).

3.3. Effet de l'intensité de courant sur l'électro-oxydation du glycérol

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 enregistrés sur les figures suivant (3.2 et 3.6)

Il est à signaler que dans cette partie, on a essayé de travailler avec une concentration plus faible en glycérol (0.1 M) pour faciliter sa conversion électrochimique.

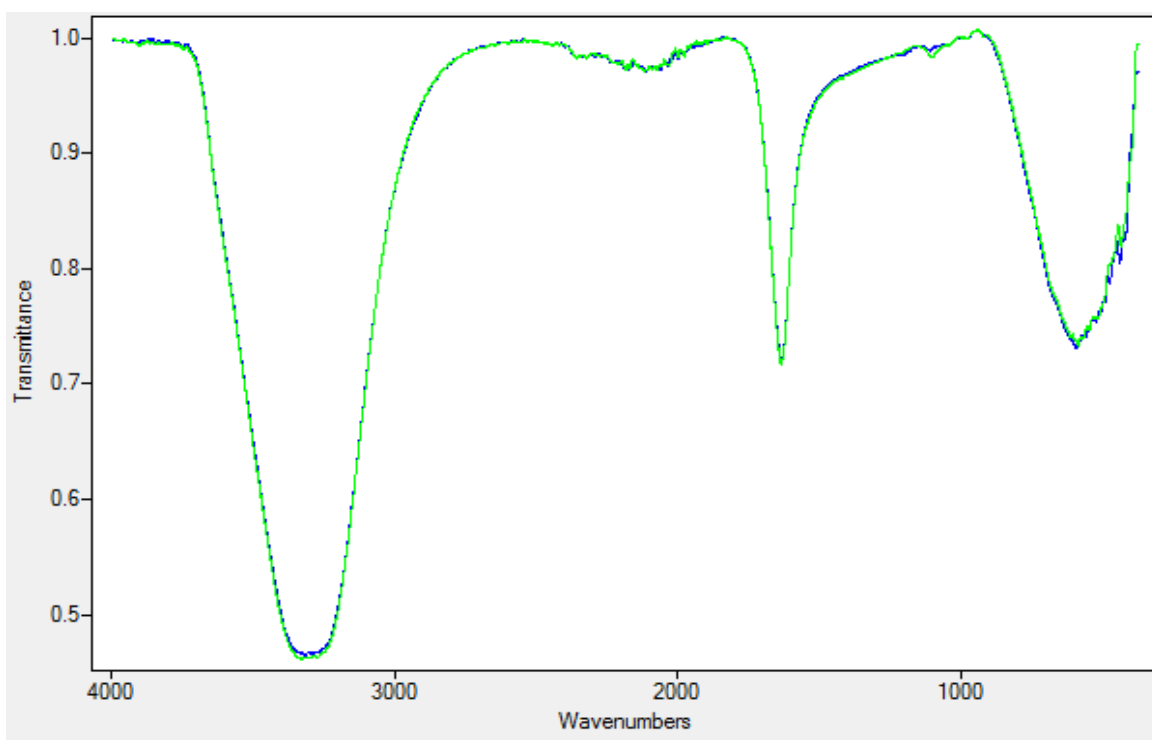
L'analyse spectroscopique IR de nos échantillons est représentée par les figures 3.7 à 3.9.

La lecture de ces différents spectres indique que la réaction souhaité n'a pas lieu et que les conditions opératoires choisissent sont défavorables à cette électro-oxydation.

Les mêmes constatations sont soulevées, même si on travaille dans un milieu basique (pH=12), comme il est illustré sur les figures 3.10 et 3.12.

De cette étude, on peut constater que les résultats trouvés sont décourageants et cela peut être traduit par le fait que :

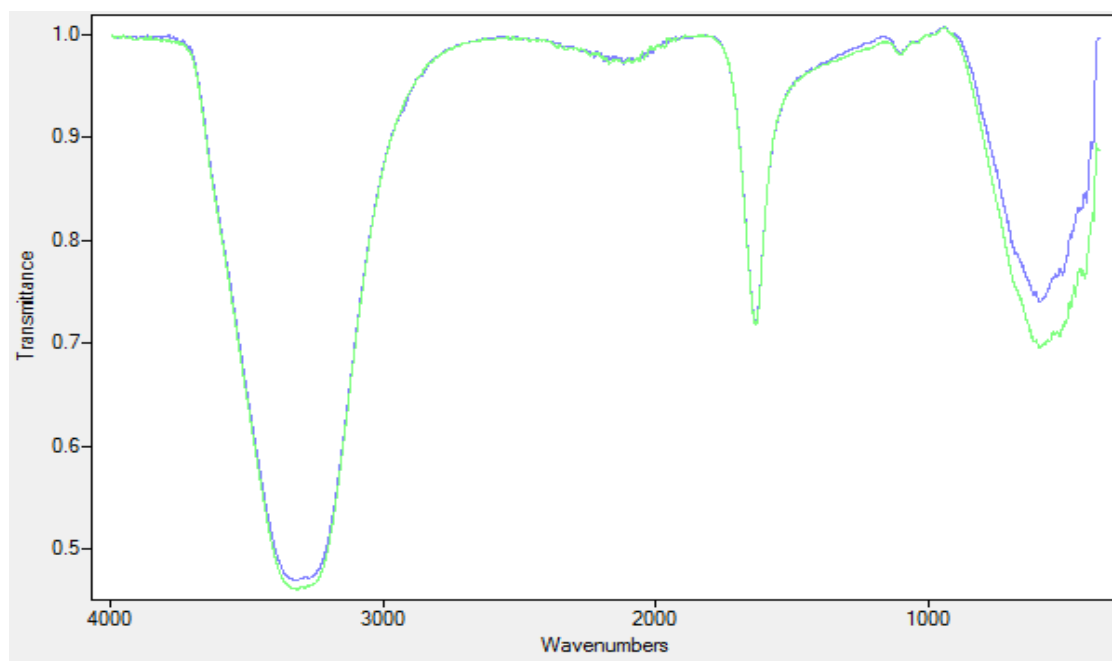
- Des densités de courant élevées ou faibles par rapport à celles employées ont dû être utilisées, le glycérol étant peut-être réductible dans le mur de solvant et dans ce cas-là, il va y avoir la production d'hydrogène qu'autres réactions.
- Probablement, le glycérol n'est malheureusement pas électro actif dans le domaine de tension ou intensité de courant qu'on a utilisé.
- Il faut commencer tout d'abord par utiliser la technique électrochimique connue par la voltammétrie cyclique afin de limiter le domaine d'électro-activité du glycérol.
- Il faut peut-être déshydrater le glycérol avant la réaction d'électro-oxydation.
- Il faut peut-être ajouter un électrolyte support pour augmenter la conductivité de notre mélange réactionnel.



Avant →

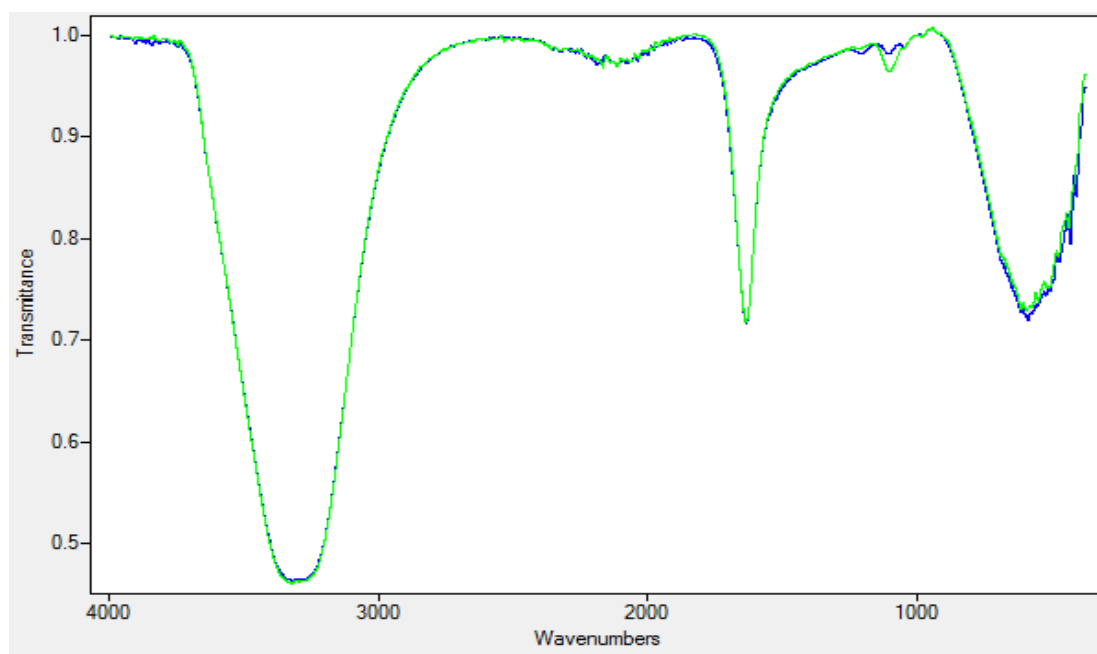
Après →

Figure 3.7. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=2, I=0.25 A et T=25°C).



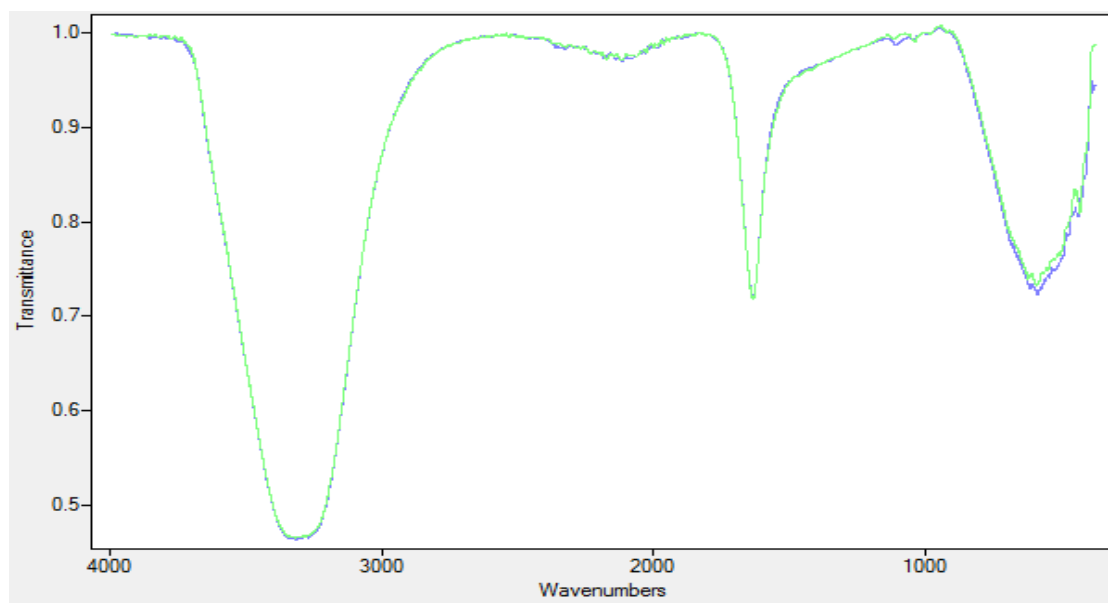
→Avant →Après

Figure 3.8. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=2, I=0.5 A et T=25°C).



→Avant →Après

Figure 3.9. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=2, I=1 A et T=25°C).



→Avant →Après

Figure 3.10. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=12, I=0.25 A et T=25°C).

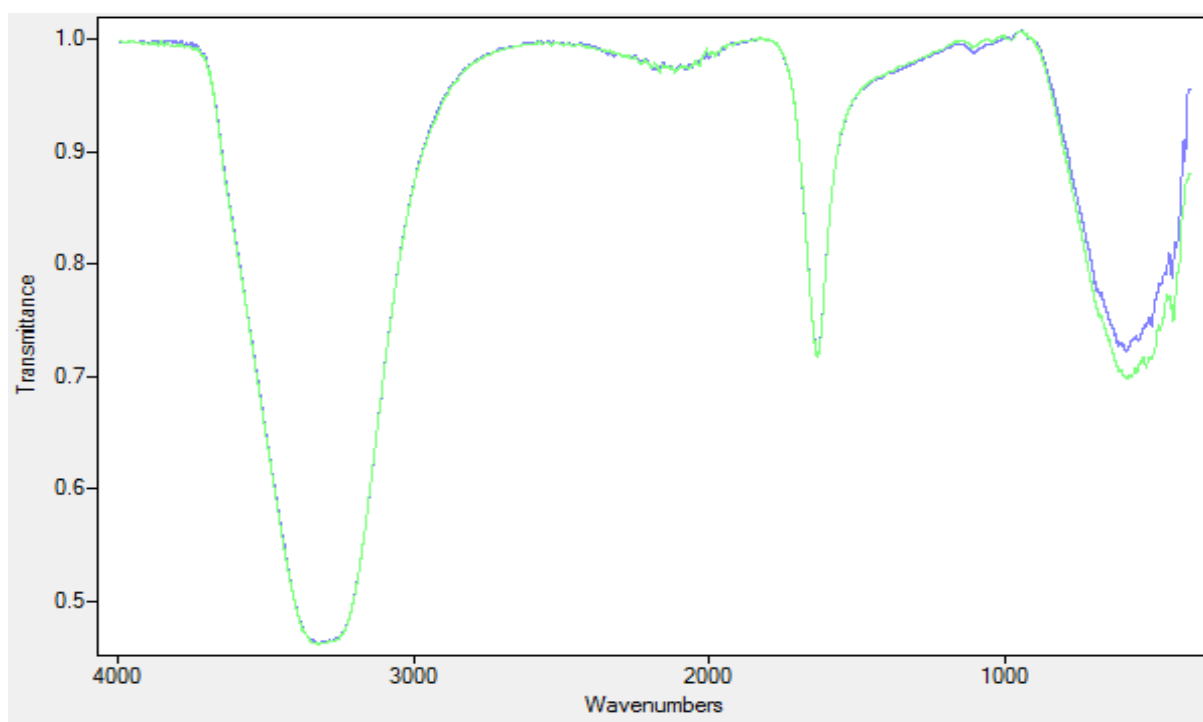
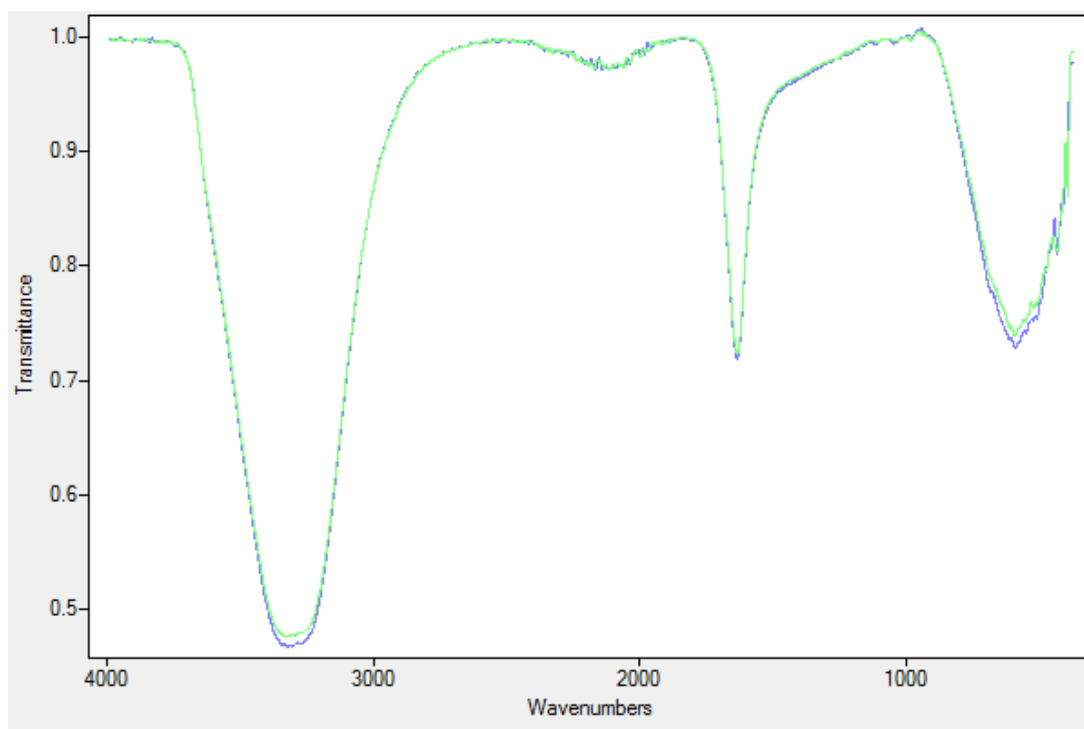


Figure 3.11. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=12, I=0.5 A et T=25°C).



→Avant →Après

Figure 3.12. Spectre IR du mélange réactionnel avant et après la réaction (glycérol 0.1M, pH=12, I=1 A et T=25°C).

3.4 Test à la liqueur de Fehling :

On a fait le test à la liqueur de Fehling pour différentes solutions on remarque bien que la couleur obtenue n'est pas le résultat souhaité.

Donc l'impossibilité de trouver des cétones et aldéhydes selon le test à la liqueur de Fehling.



Figure 3.13. tube assai contiene produit organique avant le chauffage.



Figure 3.14. tube assai contiene produit organique apres le chauffage.

D'après les different technique d'analyse utilisees dans ce travail on remarque que le solution de glycerol ne transforme pas aux cétone et aldéhyde.

CONCLUSION

Ce travail, a permis de poser les premières pierres d'une électro synthèse et électro-catalyse axé sur la valorisation de produits issus de la biomasse, par la technique électrochimique, il s'agit de l'électrolyse. Le glycérol a été retenu comme molécule cible en raison de sa forte production et son bas coût. Les résultats obtenus sont décevants selon les résultats obtenus et cela est probablement dû à l'absence des techniques électrochimiques nécessaires à l'appréciation de domaine d'électro-activité du glycérol telle que : la voltammétrie cyclique, à la présence de l'eau dans cette molécule de glycérol, qui gêne son électro-oxydation et à faible conductivité du milieu réactionnel.

En fait, nos réactions réalisées ont favorisés la production d'hydrogène que l'électro-oxydation du glycérol et cette voie pour produire l'hydrogène pur est prometteuse dans le développement durable, En outre, il est plus intéressant d'un point de vue énergétique d'utiliser l'hydrogène fourni par une cellule d'électrolyse dans laquelle un alcool est oxydé à l'anode plutôt que d'utiliser directement l'alcool comme combustible dans la pile

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. [Yaovi Holade & Cláudia Morais & S. Arrii-Clacens & K. Servat & T. W. Napporn & K. B. Kokoh, New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium, *Electrocatalysis*,.
- [2]. [Anna Zalineeva, Stève Baranton, Christophe Coutanceau, How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study. *Electrochimica Acta* 176 (2015) 705–717].
- [3]. [Regiani M.L.M. Sandrini, Juliane Renata Sempionatto, Enrique Herrero, Juan M. Feliu, Janaina Souza-Garcia, Camilo A. Angelucci, Mechanistic aspects of glycerol electrooxidation on Pt(111) electrode in alkaline media, *Electrochemistry Communications* 86 (2018) 149–152].
- [4]. [Zalineeva Anna, 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].
- [5]. [Julia Monakhova, valorisation du glycerol par polycondensation catalytique, Thèse de doctorat, école nationale supérieure de chimie de Montpellier, 2012].
- [6]. [Marion Fourdinier, Etude d'un procédé industriel continu de synthèse catalytique d'un produit chimique, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010].
- [7]. [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].
- [8]. [L.M. Palma, T.S. Almeida, A.R. De Andrade, High Catalytic Activity for Glycerol Electrooxidation by Binary Pd-based Nanoparticles in Alkaline Media, *The Electrochemical Society*, 58 (1) 651-661 (2013)].

[9]. [V.L. Oliveira, C. Morais, K. Servat, T.W. Napporn, G. Tremiliosi-Filho , K.B. Kokoh, Glyceroloxidation on nickel basednanocatalysts in alkaline medium –Identification of the reactionproducts, *Journal of ElectroanalyticalChemistry* 703 (2013) 56–62].

[10]. [Amanda Cristina Garcia, Manuel J. Kolb, Chris van Nierop y Sanchez, Jan Vos, Yuvraj Y. Birdja, YoungkookKwon, Germano Tremiliosi-Filho, and Marc T.M. Koper, Strong impact of platinum surface structure on primary and secondaryalcoholoxidationduringelectro-oxidation of glycerol, *ACS Catal.*, • DOI: 10.1021/acscatal.6b007092016].

[11].[A. C. Garcia,[a,b] C. Morais,[b] T. W. Napporn,[b] K. B. Kokoh*[b] and G. Tremiliosi-Filho, UnexpectedActivity for Glycerol Electro-oxidation of Nanostructured Pd-Pt and Pd-Pt-Ru Catalysts,*ChemElectroChem*10.1002/celec.201600742],pt rt produit obtenus].

[12].A. H. Heuer, *Journal of EuropeanCeramic Society* 28 (2008) 1459-1507.