

Étude électrochimique de l'oxydation de la ParaPhénylèneDiamine (PPD) sur platine dans H₂SO₄ (0,5M).

R. Srhayri¹, N. Habti², D. Takky¹, S. Motaouakkil⁴, Y. Naimi¹.

¹ Laboratory of Physical Chemistry and Materials, Faculty of Science Ben M'sik, Hassan II University - Mohammedia - Casablanca, Morocco.

² Laboratory of Genetics and Cell Engineering, Faculty of Medicine and Pharmacy, University Hassan II Ain Chock, Casablanca, Morocco.

³ Regional Center of Blood Transfusion, Casablanca, Morocco.

⁴ Laboratory of Experimental Medicine, Faculty of Medicine and Pharmacy, University Hassan II Ain Chock, Casablanca, Morocco.

Abstract - La p-phénylènediamine (PPD) est une amine aromatique d'origine minérale dérivée de l'aniline, couramment utilisée dans l'industrie [1-2-3].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'oxydation électrochimique de la PPD sur électrodes de platine en milieu acide sulfurique H₂SO₄ (0,5 M). La technique utilisée étant la voltammétrie cyclique.

Les voltammogrammes obtenus démontrent que sur une électrode de platine, ont lieu un pic d'oxydation de la PPD à 0,560 V/ECS avec un courant anodique de 25,22 $\mu\text{A cm}^{-2}$ et un pic de réduction à 0,425 V/ECS avec un courant cathodique de -20 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Le courant cathodique, relativement inférieur au courant anodique, prouve une accumulation de la PPD oxydée sur l'électrode. L'affaiblissement des pics d'oxydation et de réduction au cours des cycles répétés de variation de potentiel confirme cette hypothèse.

Nous avons également réalisé des analyses voltampérométriques en faisant varier la vitesse de balayage des potentiels puis la concentration de la PPD, d'abord l'effet de la vitesse de balayage du potentiel a été étudié. Le potentiel du pic d'oxydation (E_{pa}) est indépendant de la vitesse de balayage de potentiel. Ce qui nous pousse à dire qu'il s'agit d'une réaction rapide. La variation des courants de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite. Ceci montre que la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. Concernant l'effet de la concentration de la PPD, dans un domaine compris entre 10 et 150 $\mu\text{g/ml}$, a montré que le potentiel du pic anodique est indépendant de la concentration de la PPD. Il s'agit bien d'une droite passant par l'origine. On peut conclure donc que la réaction d'oxydation de la PPD sur platine en milieu acide sulfurique 0,5 M est une réaction rapide et contrôlée par la diffusion.

Mots clés: p-phénylènediamine, voltamétrie cyclique, voltammogrammes, électrochimique.

I.Introduction

La ParaphénylèneDiamine (PPD) ou Para-aminobenzène est une amine aromatique aminobenzène est une amine aromatique d'origine minérale de la famille des anilines (figure 1), utilisée depuis 1863

par les femmes comme teinture capillaire noire pour la coloration des cheveux [1] ou adjuvant au henné pour les tatouages dans plusieurs pays d'Afrique et du Moyen Orient [2-3]. Elle est également très utilisée en milieu industriel pour la teinture des fourrures et du textile [4-7], dans la fabrication d'articles domestiques, d'agents cosmétiques [4], des pneus et des caoutchoucs, dans la synthèse du plastique ou comme révélateur photographique [5-6].

Corresponding author: Rachida SRHAYRIR

Research field: Électrochimies

Adress. Av.Hassan II - B.P 150, 150 -Casablanca

www.fsbenmsik.ma/

E-mail: rachidasrhayri@gmail.com

La PPD est également utilisé en tant que monomère et peut être polymérisée chimiquement ou électrochimiquement pour donner des polymères conducteurs ou non conducteurs, en fonction des conditions dans lesquelles la polymérisation s'est effectuée [8-9].



Fig. 1. Aspect physique et formule chimique développée de la para-phénylène-diamine $C_6H_4(NH_2)_2$

La para-phénylène-diamine se présente sous la forme d'un solide cristallisé, blanc ou rouge clair qui peut devenir violet et même noir lorsqu'il est exposé à l'air et à la lumière. Elle est modérément soluble dans l'eau froide (38 g/l à 24 °C), beaucoup plus dans l'eau chaude, l'éthanol, l'éther diéthylique et le chloroforme [10-11].

Les oxydations chimiques, électrochimiques et enzymatique de para-, Méta-, ortho-phénylènediamines sont décrites dans la littérature et donnent lieu à la formation d'un large éventail de produits (Dimères, trimères et polymères conducteurs support ou non) dont la nature dépend fortement des conditions utilisées lors des expériences.

Il est bien connu que l'oxydation du para-phénylène-diamine (PPD) conduit au quinonediimine qui se couple avec la PPD pour former une diphenylamine, qui est, à son tour, oxydée et se couple avec la PPD pour donner un dérivé à 3 noyaux benzéniques fortement coloré en bleu appelé base de Bandrowski (BB) [12-13]. Le mécanisme de cette réaction de duplication (ou polymérisation) est illustrée sur la figure 2. La réaction en chaîne se poursuit et conduit à la formation d'un pigment noir dont la structure n'est pas parfaitement établie.

D'après les études par Mann, Barnes et Smith [14] sur l'oxydation électrochimique d'amines primaires. Le mécanisme de l'oxydation anodique de PPD décrit dans la Fig. 3. La première étape est l'adsorption de PPD sur l'électrode de surface. Ensuite, ce monomère est

oxydé par la perte d'un électron et la formation d'un radical cation. Cette étape est suivie par le clivage de la liaison C-N avec formation d'un carbocation primaire, qui attaque une autre molécule de PPD. Après l'expulsion du proton de l'amine protonée, une perte additionnelle d'un électron et C-N liaison clivage lieu. Par conséquent polyPPD, - (C_6H_4-NH) n-, se développe progressivement sur la surface de l'électrode.

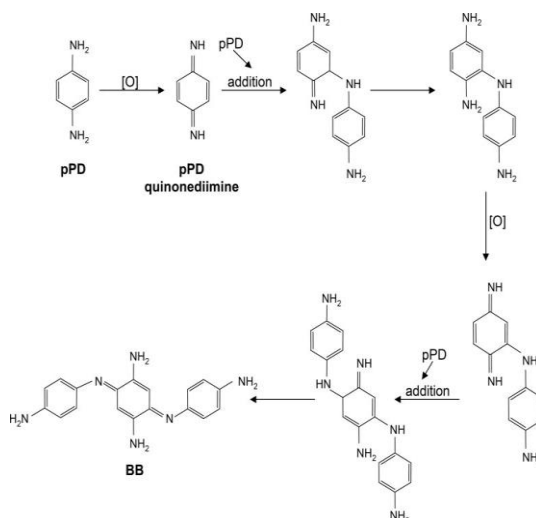


Fig.2 Mécanisme d'auto-conjugaison, formation de la base de Bandrowski (BB) [13].

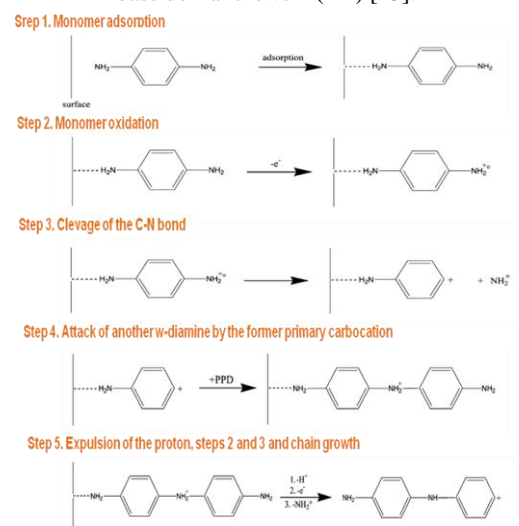


Fig.3 Anodic electropolymerisation of paraphenylenediamine, 2003 [14].

Dans l'étude des mécanismes de polymérisation de la PPD réalisée par B. LAKARD et al. [14], il a été démontré que l'oxydation électrochimique de la PPD conduit à un poly (p-phénylènediamine), polyPPD. Les auteurs soutiennent, en utilisant à la fois des expériences électrochimiques et des données informatiques, que le processus d'oxydation électrochimique de la PPD était totalement irréversible, et que le pic d'oxydation n'est apparu que pour le premier balayage de potentiel, avec un potentiel de + 1.6 V/SER.

Jusqu'à aujourd'hui les mécanismes de cette oxydation restent non totalement explorés.

Nous nous sommes fixés comme objectif de cette étude de jeter plus de lumière sur le processus d'oxydation. Pour cela nous avons étudié le processus d'oxydation par voie électrochimique en utilisant la voltamétrie cyclique qui nous a permis de suivre l'électropolymérisation de la PPD sur une électrode de platine en milieu H_2SO_4 (0,5 M). Cela voulait dire, envisager l'influence des paramètres expérimentaux (l'effet de la vitesse de variation du potentiel et de la concentration de la PPD) sur la cinétique du processus d'électrooxydation.

I. Experimentation

Toutes les expériences ont été faites à température ambiante ($\approx 21^\circ C$). Les solutions ont été soigneusement désoxygénées par bullage de l'azote purifié et une atmosphère d'azote a été maintenue sur les solutions.

Les solutions électrolytiques sont préparées à partir de produits purs et concentrés. La solution H_2SO_4 (0,5M) est préparée à partir d'eau bidistillée de haute pureté et une solution concentrée d' H_2SO_4 (96%).

La solution de PPD est préparée à partir d'eau bidistillée de haute pureté et une poudre de PPD (pureté > 98 %) acheté de la société (Sigma Aldrich, France).

Le potentiostat utilisé est un Voltmaster 4 approvisionné chez la société Radio-Meter. Il est piloté par un ordinateur.

La cellule de mesure utilisée, est en verre Pyrex, d'une capacité de 100 ml et formée par un couvercle en verre muni de cinq ouvertures réservées à :

- Une électrode de travail = un fil de platine avec une surface géométrique $S = 5,495\text{cm}^2$.
- Une contre électrode = électrode en fil de platine de grande surface active.
- Une électrode de référence = Electrode au calomel saturée (ECS).
- Un thermomètre.
- Une entrée et sortie de gaz.

Les électrodes de platine sont traitées dans l'acide nitrique concentré pendant quelques minutes puis transférées rapidement dans de l'eau bi-distillée chaude et exposées à l'Ultronique pour éliminer toutes traces d'impuretés accrochées à leurs surfaces.

Pour enlever les matériaux de la surface de l'électrode adsorbé physiquement, l'électrode est rincée avec de l'éthanol et de l'eau et a été traitée par ultrasons pendant 2 min dans de l'eau bi-distillée.

La verrerie utilisée est préalablement lavée avec l'eau savonneuse, puis trompée pendant plusieurs heures dans un mélange sulfochromique (mélange de bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ et d'acide sulfurique H_2SO_4). Ensuite, elle est rincée avec l'eau oxygénée puis lavée plusieurs fois à l'eau distillée bouillante.

A fin de vérifier la propreté de l'ensemble de verreries utilisés (cellule, électrodes,...) et de la solution électrolytique, un voltammogramme est enregistré en milieu support seul sur électrode de platine puis comparé à une courbe de référence avant chaque expérience.

II. Résultats

II.1. Oxydation de la PPD sur Platine en milieu acide sulfurique

Le voltammogramme de platine est enregistré en milieu électrolytique support seul. Il s'agit d'acide sulfurique à 0,5 M. La figure 4, montre le voltammogramme obtenu à température ambiante à 50 mV/s. L'intégration des pics d'oxydation de l'hydrogène adsorbé (monocouche) permet de déterminer la surface réelle de l'électrode de platine. Elle est de $1,149\text{cm}^2$.

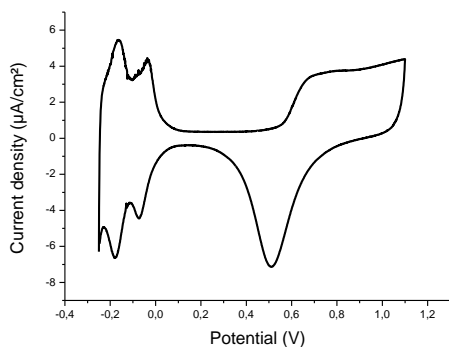


Fig.4 Voltammogrammes obtenus sur électrode de platine en milieu acide sulfurique 0,5 M à une vitesse de balayage de potentiel $v = 50$ mV/s.

Le voltammogramme obtenu sur platine en milieu H_2SO_4 (0,5 M) en présence de la PPD à $80\mu\text{g/ml}$ est donnée sur la figure 5. Nous observons un pic d'oxydation de la PPD à 0,560 V/ECS avec un courant anodique de $25,22 \mu\text{A cm}^{-2}$, et un pic de réduction à 0,425 V/ECS avec un courant cathodique de $-20 \mu\text{A cm}^{-2}$.

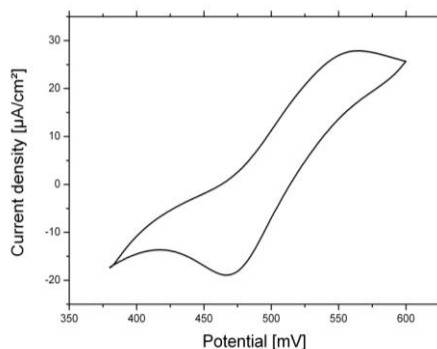


Fig.5 Voltammogramme sur platine en milieu H_2SO_4 (0,5 M) à une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV/s, en présence de la PPD à $80\mu\text{g/ml}$.

Le courant cathodique, relativement inférieur au courant anodique, prouve une accumulation de la PPD oxydée sur l'électrode.

L'affaiblissement des pics d'oxydation et de réduction au cours des cyclages de potentiel confirme cette hypothèse [19-20].

III.1.1. Effet de la vitesse de variation du potentiel

L'effet de la vitesse de balayage du potentiel a été étudiée pour des valeurs de 10 ; 20 ; 30 ; 40 à 50 mV/s. La figure 6 montre les voltammogrammes enregistrés pour ces

différentes valeurs de la vitesse de balayage de potentiel.

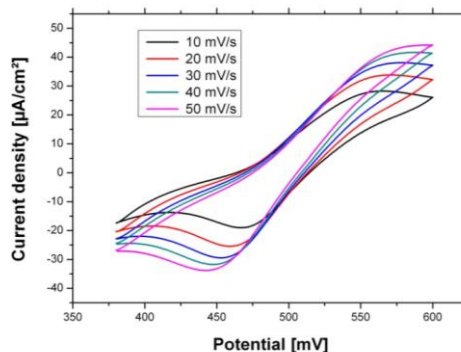


Fig.6 Voltammogrammes obtenus sur platine en milieu acide sulfurique 0,5 M, 25°C , avec $80\mu\text{g/ml}$ de PPD pour différentes vitesses de balayage de potentiel ($v = 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50$ mV/s).

Les valeurs des potentiels des pics (E_{pa}) ainsi que les valeurs des courants des pics anodiques (I_{pa}) pour les différentes vitesses de balayage de potentiel sont portées dans le tableau 1.

Table 1. Les valeurs des potentiels des pics (E_{pa}) et des courants des pics anodiques (I_{pa}) pour les différentes vitesses de balayage de potentiel

V (mV/s)	10	20	30	40	50
E_{pa} (V/ECS)	560	560	560	560	560
I_{pa} ($\mu\text{A/cm}^2$)	19,172	25,124	32,251	37,032	40,011

Le potentiel du pic d'oxydation (E_{pa}) est indépendant de la vitesse de balayage de potentiel. Donc nous sommes en présence d'une réaction rapide. La variation des courants des pics anodiques est exprimée mieux en traçant la courbe de variation des courants des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure 7). La variation des courants de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite. Ce qui montre que la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. La valeur de la pente est de $3,00609 \mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$ avec un écart-type de $0,9906 \mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$.

$$I_p = \left[0,446 \cdot A \cdot R \cdot T^{1/2} \cdot F^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \right] v^{1/2}$$

On peut conclure donc que la réaction d'oxydation de la PPD sur platine en milieu

acide sulfurique 0,5 M est une réaction rapide et contrôlée par la diffusion.

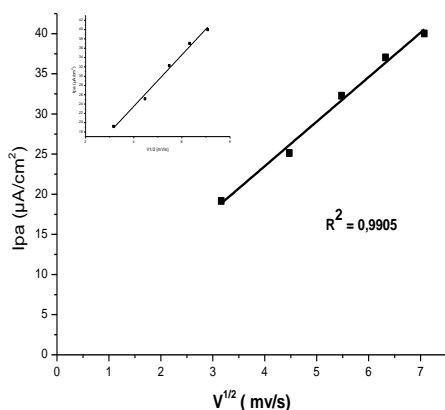


Fig.7 Variation des courants de pics anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.1.2. Effet de la concentration de la PPD

Nous avons fait varier la concentration en PPD de 10 à 150 μg/ml, afin d'évaluer l'influence de la concentration de la PPD sur son comportement électrochimique. La figure 8 montre l'allure des voltammogrammes obtenus pour certaines concentrations.

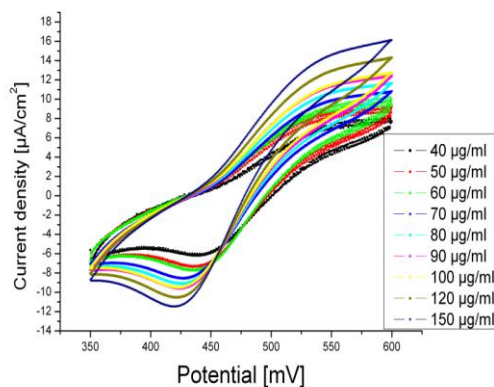


Fig.8. Voltammogrammes obtenus sur platine pour différentes valeurs de concentration de la PPD (effet de la concentration) en milieu acide sulfurique 0,5 M, 20 mV/s.

Les valeurs des courants des potentiels des pics anodiques pour les différentes valeurs de concentration choisies, sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2. Valeurs des potentiels des pics (Epa) et des courants des pics anodiques (Ipa) pour différentes valeurs de concentration de la PPD.

C (μg/ml)	40	50	60	70	80	90	100	120	150
E (mV/ECS)	560	560	560	560	560	560	560	560	560
I (μA/cm²)	4,14	4,801	6,131	6,752	7,789	9,112	9,74	11,731	14,977

Le potentiel du pic anodique est indépendant de la concentration de la PPD. La variation des courants du pic anodique en fonction de la concentration de la PPD est représentée sur la figure 9.

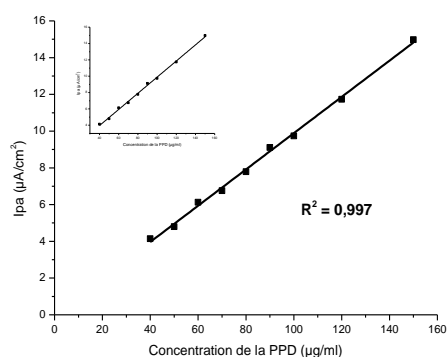


Fig.9 Variation des courants du pic anodique en fonction de la concentration de la PPD

Il s'agit bien d'une droite conformément à la relation de [16- 17-18] :

$$I_p = \left[0,446.A.R.T^{1/2} .F^{3/2} .D_R^{1/2} .v^{1/2} \right] C_o$$

La pente de la droite est égale à 0,06555 μA ml μg⁻¹ avec un écart-type de 0,00191 μA ml μg⁻¹.

III. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'oxydation de la p-phenylenediamine (1,4-diaminobenzène, PPD) sur une électrode de platine, en milieu H₂SO₄ (0,5M). Aussi, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique afin d'évaluer l'influence de la vitesse de variation du potentiel et de la concentration de la PPD sur la cinétique de cette réaction.

Les voltammogrammes obtenus montrent un pic d'oxydation de la PPD sur platine qui apparaît à 560 mV/ECS. La variation de la vitesse de balayage montre que cette oxydation est rapide et contrôlée par la diffusion. Ceci peut

s'expliquer par le fait que les oligomères formés sont solubilisés, par conséquent, leur réduction est limitée par leur diffusion à l'électrode. Les cyclages répétés de potentiel entre 0,8 et 1,35 V/ECS montrent une deuxième oxydation de la PPD accompagnée par une fixation de la PPD sur l'électrode (ou polymérisation). Cette oxydation est partiellement irréversible [19, 20].

En continuité à ce travail des analyses approfondies par spectrométrie UV-visible et HPLC seront réalisées afin de comprendre au mieux et en détail le processus d'oxydation de la PPD.

Références

- [1] J.F. Corbett, J. Menkart. Hair coloring. *Cutis* 12. (1973) 190–197.
- [2] I.J. Kang, M.H. Lee. Quantification of paraphenylenediamine and heavy metals in henna dye. *Contact Dermatitis*. (2006) 55, 6–29.
- [3] H. Yagi, AM. El Hendi. Acute poisoning from hair dye. *East Afr Med J*. (1991) 68: 404-410.
- [4] J. Hansen, B. Mollgaard, C. Avnstorp, T. Menne, *Am. J. Contact Dermat*. 4 (1993) 78.
- [5] C. Liden, E. Brehmer-Andersson, Occupational dermatoses from colour developing agents. *Acta Derm Venereol*. (1988) 68: 514-22.
- [6] M.I. Hamdouk, S.M. Suleiman, H. Kallel, M. Bouaziz, S.Moutaouakkil. Paraphenylenediamine hair dye poisoning, Marc E. DE BROE and Driss ZAID, (2003) 46: 1-8.
- [7] S. Motaouakkil, B. Charra, A. Hachimi, H. Ezzouine, H. Guedari, H. Nejmi, A. Benslama. Rhabdomyolyse et intoxication à la p-PD. *Ann Fr Anesth Réanima* (2006) 25: 1-6.
- [8] F. Cataldo, *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 43.
- [9] K. Jiao, W. Sun, S. Zhang, G. Sun, *Anal. Chim. Acta* 413 (2000) 71.
- [10] J. Eilstein, E. Gimenez-Arnau, D. Duche, F. Rousset, J.P. Lepoittevin. Synthesis and reactivity toward nucleophilic amino acids of 2,5-[13C]-dimethyl-p-benzoquinonediimine. *Chem. Res. Toxicol.* (2006). 19, 1248–1256.
- [11] J. Eilstein, E. Gimenez-Arnau, D. Duche, N. Cavusoglu, G. Hussler, F. Rousset, J.P. Lepoittevin. Sensitization to p-amino aromatic compounds: study of the covalent binding of 2,5-dimethyl-p-benzoquinonediimine to a model peptide by electro spray ionization tandem mass spectrometry. *Bioorg. Med. Chem.* (2008). 16, 5482–5489.
- [12] E.M. Coulter, John Farrell, Karen L. Mathews, James L. Maggs, Camilla K. Pease, David J. Lockley, David A. Basketter, B. Kevin Park, and Dean J. Naisbitt. Activation of Human Dendritic Cells by p-Phenylenediamine. *JPET* (2007) 320:885–892.
- [13] E.M. Coulter, C. Jenkinson, Y. Wu, J. Farrell, B. Foster, A. Smith, C. McGuire, C. Pease, D. Basketter, C. King, P.S. Friedmann, M. Pirmohamed, B.K. Park, D.J. Naisbitt. Activation of T-cells from allergic patients and volunteers by p-phenylenediamine and Bandrowski's base. (2008) *J. Invest. Dermatol.* 128, 897–905.
- [14] B. Lakard*, G. Herlem, S. Lakard, B. Fahys. Ab initio study of the polymerization mechanism of poly(p-phenylenediamine). *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 638 (2003) 177–187.
- [15] C.K. Mann, K.A. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York, 1970, pp. 259–296; Chapter 8.
- [16] L. Hortence Essis- Yei. Oxydation électrochimique du glucose sur le Platine et l'Or en milieu aqueux. Ph.D. thèse, Département Chimie-Physique, U.F.R de sciences fondamentales et appliqués. Université de Poitiers. Le 5 Juillet 1984.
- [17] P. Hubert. Optimisation des propriétés électro-optiques des polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable. Ph.D. thèse, Département Chimie-Physique. Université François Rabelais Tours. Le 3 Juillet 2001.
- [18] I. Ben Assaker, Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires-application aux biocapteurs, Ph.D. thèse, Département chimie, U.F.R de sciences fondamentales et appliqués. Université d'Evry Val d'Essonne. 01 Juillet 2009.
- [19] R. Srhayri, Y. Naimi, D. Takky, N. Habeti, S. Motaouakkil, N. Nourichafi, H. Mifdal, 3ème Rencontre Nationale des chercheurs en chimie 25 et 26 mai (2011), Faculté des sciences Ben M'sik, Casablanca.
- [20] Y. Naimi, R. Srhayri, N. Habeti, S. Motaouakkil, N. Nourichafi, H. Mifdal, Journées d'électrochimie 2011, 4 - 8 juillet 2011, Grenoble, France.