

PROCÉDÉ FENTON POUR L'ÉLIMINATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL PRÉSENT DANS LES EFFLUENTS AQUEUX

d.chalal⁽¹⁾. f.naamoune⁽¹⁾.

(1) laboratoire d'énergétique et d'électrochimie des solides
département des génies des procédés, université ferhat abbas de sétif.

chalal_dj@univ-sétif.dz - fnaamoune@yahoo.fr

Résumé :

Le ruthénate de bismuth, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, oxyde mixte de structure pyrochlore, a été obtenu par voie sol-gel selon le procédé Péchini. Le produit a montré une stabilité chimique remarquable (notamment en milieu acide). L'oxyde a été utilisé comme cathode vis-à-vis de la réaction d'oxydation indirecte de l'éthylène glycol (EG). La réaction de réduction électrochimique de l'oxygène en deux étapes à 2 électrons, effectuée sur l'électrode $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, conduit sélectivement à la formation de l'espèce peroxyde d'hydrogène qui est responsable de l'oxydation de l'éthylène glycol. Le rendement d'oxydation de l'EG, en milieu KOH, est évalué à 67%. Le procédé électro-Fenton, basé sur la formation de radicaux OH, suite à l'oxydation de l'ion Fe^{2+} par l'ion peroxyde, amplifie le processus d'oxydation de l'EG en milieu KOH, avec un rendement de l'ordre de 84%.

Mots-clés : Ruthénate de bismuth ; pyrochlore ; ion peroxyde ; procédé Péchini ; procédé électro-Fenton..

Abstract :

The ruthenate of bismuth, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, mixed oxide of structure pyrochlore, was obtained by way ground-freezing according to the Péchini process. The product showed a remarkable chemical stability (in particular in acid medium). The oxide was used as cathode with respect to the reaction of indirect oxidation of the ethylene glycol (EG). The electrochemical reaction of reduction of oxygen in two stages with 2 electrons, carried out on the $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ electrode, leads selectively to the formation of the species hydrogen peroxide which is responsible for the oxidation of the ethylene glycol. The output of oxidation of the EG, in medium KOH, is estimated at 67%. The process electro-Peg wood, based on the formation of radicals OH, following the oxidation of the ion Fe^{2+} par the ion peroxidizes, amplifies the process of oxidation of the EG in medium KOH, with an output of about 84%.

Key words : Bismuth Ruthénate; pyrochlore; ion hydrogen peroxide; Péchini process; Electro-Fenton Oxidation Process.

1, Introduction :

L'oxydation électrochimique indirecte des matières organiques, assistée par le procédé Fenton, a attiré récemment beaucoup d'attention [1-4]. Le procédé Fenton est basé sur la génération de radicaux OH[•] [qui sont le produit de la réaction de l'ion Fe^{2+} avec l'espèce H_2O_2 , en milieu acide à pH compris entre 2-3. L'espèce H_2O_2 est produite au cours de la réaction de réduction électrochimique de l' O_2 sur des électrodes en graphite [1], en mercure [2], en feutre de carbone [3], ou en PTFE [4]. Comparé au procédé Fenton traditionnel, le nouveau procédé

électrochimique Fenton, produisant par lui-même l'espèce H_2O_2 , s'est avéré très économique et assure la régénération de l'ion Fe^{2+} [5].

L'éthylène glycol (EG) est un produit de base intervenant dans différents procédés technologiques [6]. C'est un agent polluant qui peut être présent dans les effluents liquides à des concentrations comprises entre 680 et 19000 ppm [7]. L'oxydation indirecte de l'EG, en milieu alcalin, peut être menée sur un matériau de cathode (non conventionnel) à base d'oxyde mixte de structure spinelle (AB_2O_4) [8]. L'instabilité chimique en milieu acide est le problème majeur rencontré pour ces types d'électrodes; dans ce contexte, nous nous

sommes intéressés à l'étude d'une autre famille d'oxydes mixtes de structure pyrochlore. Ces oxydes sont décrits par une formule générale $A_2B_2O_7$ ($A = \text{Pb}$ ou Bi et $B = \text{Ru}$, Ir , Rh etc....). Dans notre investigation précédente [9], on a reporté les conditions de synthèse du précurseur et de l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques (IR, ATG, DRX, MEB et BET). Notre présent travail est voué à l'étude de la stabilité électrochimique de l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ainsi qu'à son utilisation en tant qu' cathode dans la réaction d'oxydation indirecte de l'éthylène glycol.

2, Protocole expérimental :

L'oxyde $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ a été synthétisé, comme c'est le cas pour d'autres oxydes LaMnO_3 [10] et LiMn_2O_4 [11], par voie sol-gel selon le procédé Pécini. Ce procédé consiste à faire dissoudre le chlorure ou l'oxyde du métal dans un mélange d'acide carboxylique, tel que l'acide citrique polyol tel que l'éthylène glycol. Trois réactions de base sont nécessaires à la formation du gel polymérique ou du précurseur à savoir : la formation d'un complexe du métal, suivi par une réaction d'estérification et enfin, l'ester subit une réaction de polymérisation, comme il est montré sur le schéma suivant :

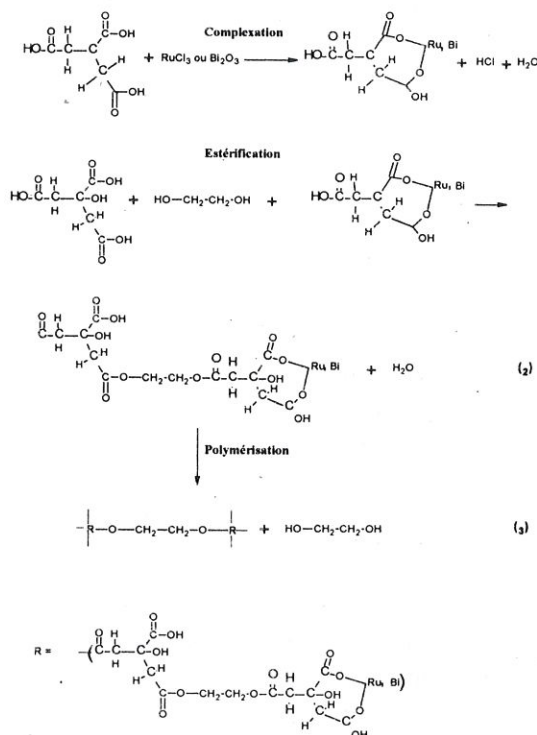


Figure 1 : Schéma réactionnel de formation du précurseur organique.

2.1, Mode opératoire :

Le mode opératoire se résume ainsi : une solution claire est obtenue en chauffant le mélange acide citrique et éthylène glycol dans un rapport (1 : 4) à 90°C pendant 20 min. Le sel $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Lancaster, ref. 0421) et l'oxyde Bi_2O_3 (Aldrich, ref. 22, 389-1) sont ajoutés en quantités appropriés dans un rapport (1 : 2,8) (Σ des équivalents gramme des cations métalliques / Σ les équivalents gramme de l'acide citrique). La solution obtenue est chauffée à 140°C pour induire la réaction d'estérification, puis chauffée à 180°C *so* vide pour extraire l'excès d'éthylène glycol et former un gel ou un précurseur polymérique. Le précurseur est ensuite calciné à des températures variant entre 580 et 760°C pendant plusieurs périodes de temps menant à la formation d'une poudre noire.

Nous avons caractérisé le précurseur et/ou l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ par DRX [9].

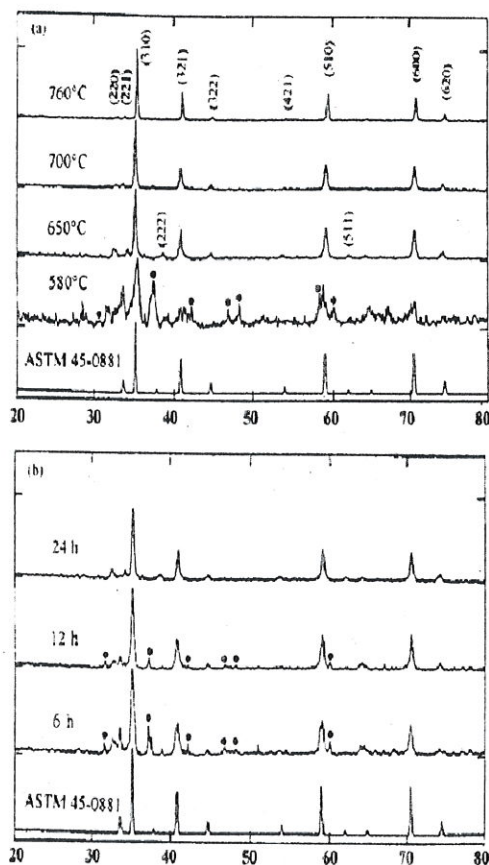


Figure 2 : Etude structurale (DRX) $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

3, Stabilité chimique de l'électrode en mode galvanostatique :

Afin de tester la stabilité des électrodes dans des conditions de courant très sévères, on fait passer dans la cellule électrochimique des densités de courant appliquées constantes, pour des valeurs de 20, 30, 50 et 70 mA.cm⁻², dans des milieux neutre, acide, et basique, pendant une durée de 24 heures (fig. 3, 4, 5). Les mêmes tests ont été réalisés pour le cas du support de l'électrode seul. On constate que l'électrode d'oxyde est très stable quel que soit le milieu électrolytique où elle se trouve (notamment en milieu acide). Pour une densité de courant de 25 mA.cm⁻², le potentiel de l'oxyde Bi₂Ru₂O₇ varie peu au début (jusqu'à 5 heures) ; cette variation n'est que de 160 mV, puis il se stabilise à une valeur de 3,16 V/ Hg-HgO. La courbe relative au support présente la même allure, mais présente une stabilité de potentiel à une valeur plus élevée (3,68 V/ Hg-HgO). Pour une densité de courant appliquée égale à 50 mA.cm⁻², le potentiel croît lentement pendant 15 heures. Au cours du passage du courant, des bulles d'oxygène se dégagent de façon très sans causer la moindre dégradation de l'électrodes. Pour une densité de courant appliquée de 70 mA.cm⁻², l'électrode n'est plus stable (la poudre d'oxyde se détache du support) et on observe des fluctuations de potentiel assez importantes. Nous pouvons conclure que le matériau d'électrode est stable dans les milieux électrolytiques explorés (notamment en milieu acide) jusqu'à une densité de courant appliquée de 50 mA.cm⁻².

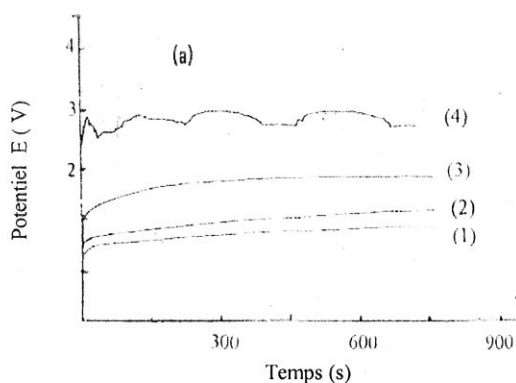


Figure 3 : Courbe de stabilité de l'électrode Bi₂Ru₂O₇ Préparée à 750°C/24 h, (a): KCl 0,1 M, (1) : 20 mA cm⁻²; (2) : 30 mA cm⁻²; (3) : 50 mA cm⁻²; (4) : 70 mA cm⁻².

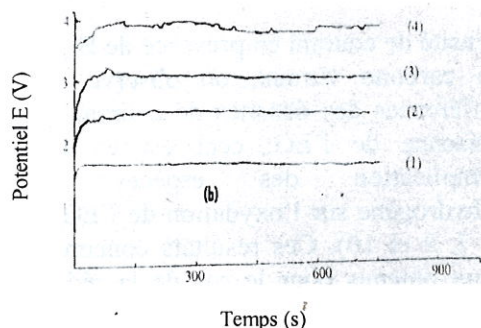


Figure 4 : Courbede stabilité de l'électrode Bi₂Ru₂O₇ Préparée à 750°C/24 h, (b) : H₂SO₄ 0,1 M

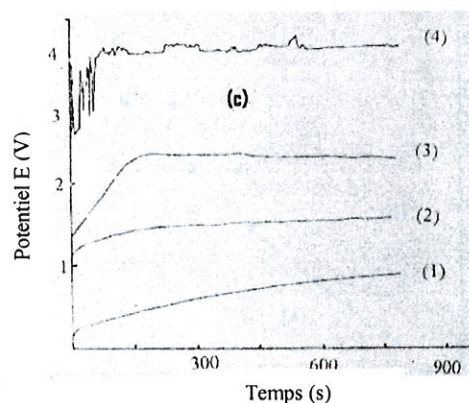


Figure 5: Courbe de stabilité de l'électrode Bi₂Ru₂O₇ Préparée à 750°C/24 h, (c) : KOH 0,1 M.

4, Etude électrochimique :

L'étude électrochimique est réalisée par un potenstat-galvanostat de type Tacussel PJT 120-1 et un enregistreur de type Séfram PE 8116. Les électrodes (1 cm²) sont préparées par peinture, sur un support en isobutylène (Nikolaus Branz, Berlin) chargé de graphite du type utilisé dans l'industrie des batteries [12]. La solution nécessaire à la préparation des l'électrodes est constituée par un mélange polystyrène-isopropanol dans un rapport massique (1 : 99). Le support est préalablement poli avec du papier abrasif (granulométrie 1200), puis subit un dégraissage à l'acétone. La contre électrode est une feuille de platine de grande surface. L'électrode de référence est une ECS.

3.1, Oxydation de l'EG en mode potentiostatique :

Les courbes de polarisation stationnaire en mode potentiostatique ont été réalisées sur des électrodes en Pt, Bi₂Ru₂O₇ et en carbone vitreux (C), dans des milieux acide, neutre et basique, en présence ou sans EG. Dans le cas de l'électrode de Pt, on n'observe pratiquement pas de variation de la

densité de courant en présence de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ou en carbone vitreux, on observe de nettes différences des densités de courant dues à la présence de l'EG; ceci est en lien avec l'implication des espèces peroxyde d'hydrogène sur l'oxydation de l'EG (figures: 6, 7, 8 et 10). Ces résultats concordent avec ceux obtenus pour le cas de la réduction de l' O_2 sur l'électrode de type spinelle $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ [8].

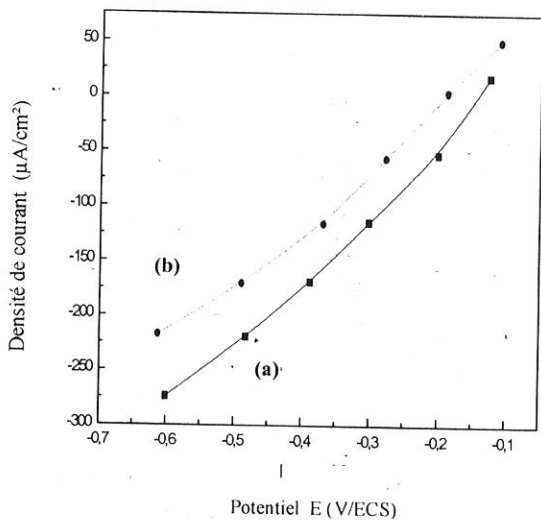


Figure 6 : Courbe de polarisation de l'électrode $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ préparée à $750^\circ/24\text{h}$, (a) H_2SO_4 0,1 M, (b) H_2SO_4 0.1M + EG 0.2M

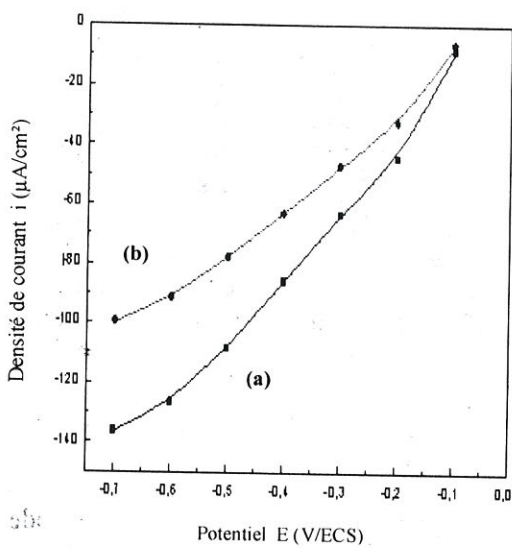


Figure 7 : Courbe de polarisation de l'électrode $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ préparée à $750^\circ/24\text{h}$, (a) KCl 0,1 M, (b) KCl 0.1M + EG 0.2M

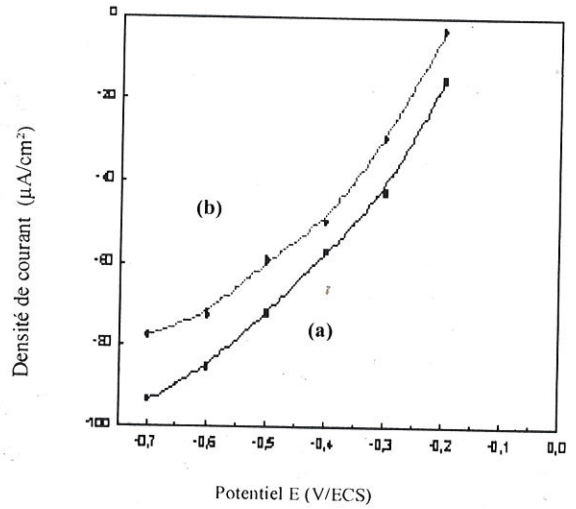


Figure 8 : Courbe de polarisation de l'électrode $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ préparée à $750^\circ/24\text{h}$, (a) KOH 0,1 M, (b) KOH 0.1M + EG 0.2M

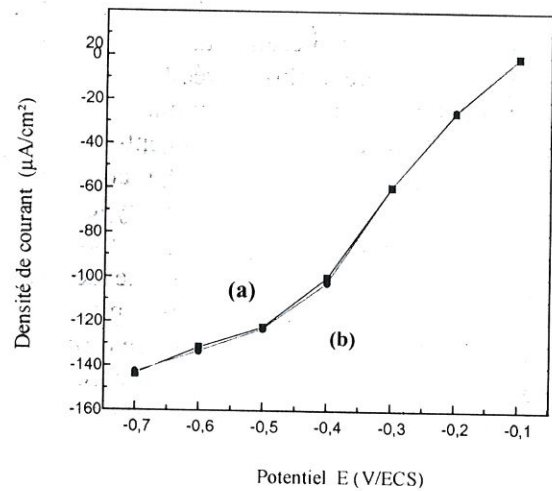


Figure 9 : Courbe de polarisation de l'électrode de platine (Pt), (a) KCl 0,1 M, (b) KCl 0.1M + EG 0.2M

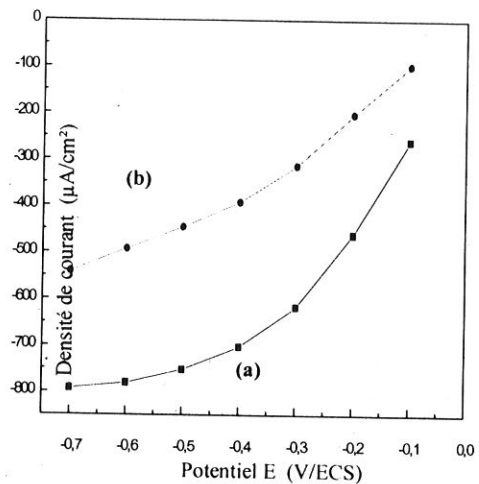


Figure 10 : Courbe de polarisation de l'électrode de carbone vitreux, (a) KCl 0,1 M, (b) KCl 0.1M + EG 0.2M

4, Procédure d'élimination de l'éthylène

Glycol :

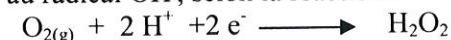
4.1, Procédure analytique :

L'élimination de l'éthylène glycol peut être réalisée par une réaction chimique.

La réaction chimique est effectuée dans un ballon contenant une solution aqueuse d'éthylène glycol ; celle-ci est soumise à une agitation moyenne. Le ballon laisse passer un tube servant à barboter la solution avec un flux constant de gaz d'azote. Le peroxyde d'hydrogène est ajouté progressivement à la solution ; le CO₂ dégagé de la réaction est piégé dans une solution alcaline de NaOH 40 mM. La concentration de NaOH restante est titrée avec une autre solution d'HCl 50 mM..

4.2, Oxydation de l'éthylène glycol selon le procédé électro-Fenton :

Le procédé électro-Fenton est un procédé electrocatalytique qui est basé sur la réaction de l'ion Fe²⁺ avec l'espèce H₂O₂ (produite localement sur l'électrode), pour donner lieu au radical OH[·], selon la réaction :



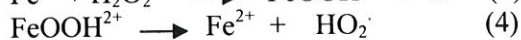
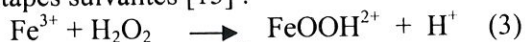
(1)



(2)

Les radicaux OH[·], espèces très oxydantes, agissent sur les matières organiques en les oxydant partiellement ou les minéralisant sous forme de CO₂.

La régénération de l'ion Fe²⁺ se fait selon les étapes suivantes [13] :



La réaction d'oxydation de l'éthylène glycol est effectuée sur l'oxyde Bi₂Ru₂O₇, à un potentiel de -0,7V/ECS, dans le mélange EG 1 mM, FeSO₄ 1 mM et Na₂SO₄ 50 mM, à pH3. Le CO₂ produit est dosé avec une solution de NaOH 50 mM. Le rendement de la réaction d'oxydation de l'EG est évalué à 84%.

4.3, Résultats:

On déduit que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ généré par la réduction d'oxygène sur l'électrode et en présence des ions Fe (II), constitue un oxydant très puissant pour

détruire un grand nombre de matières organiques, qui sont à l'état de traces 0.1-1mM

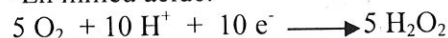
Les molécules organiques sont converties en gaz carbonique avec un rendement important.

L'oxydation des substances organiques est un processus indirect dont le rendement est limité par la production de H₂O₂. La formation de H₂O₂ dépend de la solubilité de l'oxygène en solution.

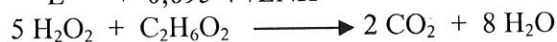
Pour notre étude, on a utilisé l'électrode de Bi₂Ru₂O₇ qui permet relativement la production rapide de H₂O₂. Nos résultats confirment l'efficacité du réactif H₂O₂ + Fe (II) pour la dégradation totale de l'éthylène glycol, et ce ci est en accord avec les résultats de la littérature.

L'oxydation de l'EG se fait selon les étapes suivantes :

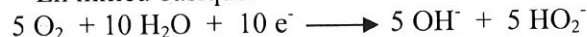
-En milieu acide:



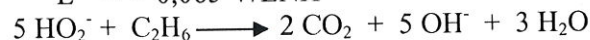
$$E^\circ = + 0,695 \text{ V /ENH}$$



- En milieu basique:



$$E^\circ = - 0,065 \text{ V/ENH}$$



Le rendement de la réaction d'oxydation de l'éthylène glycol, pour une tension appliquée de -0,7 V/ECS, sous atmosphère d'oxygène, pendant 30 min., en milieu H₂SO₄ 0,1M et en milieu basique KOH 0,1M est estimé à 67 et 56% respectivement.

5, Conclusion et perspectives :

L'oxyde Bi₂Ru₂O₇ a été synthétisé par voie sol-gel, selon le procédé Pechini. Cet oxyde a prouvé une stabilité chimique dans les différents milieux électrolytiques où il a été testé. Il a été utilisé en tant que matériau de cathode pour effectuer l'oxydation indirecte de l'éthylène glycol. La réaction de réduction de l'O₂ sur cet oxyde donne lieu en première étape (réaction à 2 électrons) à la formation de l'espèce peroxyde H₂O₂ qui est responsable de l'oxydation de l'éthylène glycol présent dans les différentes solutions étudiées. La dégradation de l'éthylène glycol 0.2M sans Fe(II) à E=-0.7V/ECS dans les différents milieux est obtenue avec un rendement supérieur à 50%. Le procédé électro-Fenton, donnant naissance aux radicaux OH[·], amplifie l'oxydation de l'éthylène glycol avec un rendement de 84%. Le procédé Fenton est très catalytique à cause de son efficacité, il peut être considéré comme le meilleur procédé pour la dégradation complète des matières organiques toxiques présentes dans les effluents biologiques et industrielles.

Au vu de ces résultats, l'électrode $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ convient d'être utilisée pour le procédé Fenton pour les réactions électrocatalytiques de décontamination des eaux polluées par des matières organiques comme phénol, acide oxalique, etc...

-Pour obtenir une meilleure dégradation des matières polluantes on propose d'utiliser soit :

- une surface géométrique plus grande de l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.
- appliquer un potentiel plus négatif que -0.7 V/ECS .

Notations

Symboles	Désignation
V	volt
E	potentiel
ECS	électrode de référence au calomel saturée
DRX	diffraction des rayons X
mM	millimoles
FE (II)	ion de fer à l'état (+2)

6, Références :

- [1] Yuan. S, Tian. M, Y. Cui, Li Lin, X. Lu, J. Hazard. Mater. (2006), article in press.
- [2] Ventura. A, Jacquet. G, Bermond et al. *Water Res.* **36** (2002) 3517.
- [3] Oturan. M.A, Oturan. C. N, Lahitte, et al.. *J. Electroanal. Chem.* **507** (2001) 96.
- [4] Brillas. E, Mur. E, Sauleda. R et al. *Appl. Catal. B: Environ.* **16** (1998) 31.
- [5] Qiang. Z.M, Chang. J.H, Huang. C.P. *Water Res.* **37** (2003) 1308.
- [6] Staples. C.A, Williams. J.B, Craig. G.R, Roberts. K.M, a review *Chemosphere* **43** (2001) 377.
- [7] Dobson. S, *Ethylene Glycol: Environmental Aspects, World Health Organization, Geneva.* **2000**.
- [8] Rios. E, Nguyen-Cong H., Marco J.F., Gancedo J.R., Chartier P., Gautier J.L, *Electrochimica Acta* **45** (2000) 4431.
- [9] Kahoul. A, Nkeng. P, Hammouche. A, Naamoune. F, Poillerat. G, *J. Solid State Chemistry* **161** (2001) 379.
- [10] Lessing. P. A, *Ceram. Am, Soc. Bull.* **168** (1989) 1002.
- [11] Lu. W, Farrington. G. C, Chaput. F, and Dunn B, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 879.
- [12] El Baydi. M, Poillerat. G, Rehspringer. J. L, Gautier J. L., Koenig J. F, Chartier. P, *J. Solid State Chem.* **109**(1994) 281.
- [13] Anotai. J, Lu. M.C, Chewpreecha. P, *Water Res.* **40** (2006) 1841.