

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté: DES SCIENCES

Département: DE CHIMIE

Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE

Filière: CHIMIE

Spécialité: Electrochimie - Corrosion

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

*ELECTROREDUCTION D'IONS DE NITRATE EN MILIEU ALCALIN
SUR UN ELECTRODE DE CUIVRE*

Présenté par: LASMARI Abdelouaheb

Encadreur: REHAMNIA Rabeh, Prof. Université Badji Mokhtar-Annaba

Jury de Soutenance :

BOUTALEB Yassira	MCB	Université Badji Mokhtar Annaba	Présidente
AMIRAT Samia	MCA	Université Badji Mokhtar Annaba	Examinatrice
REHAMNIA Rabeh	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba	Encadreur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur REHAMNIA Rabah, Prof. à l'université Badji Mokhtar Annaba, de m'avoir proposé le sujet de ma mémoire. Je le remercie aussi de son suivi permanent de mon travail, ses remarques et suggestions sans lesquelles ce mémoire n'aurait pas lieu.

Mes remerciements vont également à la présidente du jury de soutenance Dr. BOUTALEB Yassira, MCB à l'université Badji Mokhtar Annaba, qui a accepté de présider le jury.

Je remercie aussi très respectueusement Dr. AMIRAT Samia Chef de département de Chimie et MCA à l'université Badji Mokhtar Annaba, de m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury et d'avoir accepté de juger mon travail.

Un grand merci à Dr. GUETTARI Fatima pour l'orientation et la supervision de la réalisation des travaux au niveau du laboratoire d'électrochimie, avec mes vœux de réussite dans sa vie académique et professionnelle.

Nous tenons enfin à remercier tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

DEDECAGE

**Je dédie ce travail à:
Mes parents pour leur soutien**

**Ma petite famille et mes enfants de son sacrifiassent et leur aide, leur patience et
leur amour**

Mon frères et mes sœurs

Mon chef de service de leur soutien

A toute la promotion master 2 électrochimie et corrosion

SOMMAIRE

Résumé.....	07
Liste des figures	08
Liste des tableaux.....	09
INTRODUCTION	10

Chapitre I. APERÇU DE LITTÉRATURE

I.1. ELECTROCHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES	12
I.1.1. Electrolyte.....	13
I.1.2. Cellule d'électrolyse.....	16
I.1.3. Cellule électrochimique.....	16
I.1.3.1. Pile	14
I.1.3.2. Electrolyse	17
I.2. POLLUTION PAR LES NITRATES.....	18
I.2.1. Origine de la pollution par les nitrates.....	18
I.2.2. Nitrates et environnement	19
I.2.3. Nitrates et santé humaine	20
I.2.4 Normes et recommandations.....	20
I.3. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE NITRATE SUR ELECTRODE DE Cu.....	20
I.3.1. Electrodes monométalliques	16
I.3.2. Electrodes plurimétalliques	18
I.3.3. Réduction électrochimique des ions nitrate sur Cu.....	20
I.3.3.1. En milieu acide	20
I.3.3.2. En milieu alcalin.....	22
I.3.3.3. En milieu neutre	23
I.4. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.....	24
I.4.1. Régimes d'électrolyse	24
I.4.1.1. Régime galvanostatique	24
I.4.1.2. Régime potentiostatique	24
I.4.1.3. Régime potentiodynamique	24
I.4.2. Voltamétrie cyclique	25

Chapitre II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. PREPARATION D'ELECTROLYTES	27
II.2. PREPARATION D'ELECTRODES.....	27

II.3. DISPOSITIF D'ELECTROLYSE.....	27
II.4. CHAINE DE MESURES ELECTROCHIMIQUES.....	28
II.5. SPECTROMETRE A TRANSFORMEE DE FOURIER FTIR.....	30
II.5.1. Principe	31
II.5.2. Avantages	33
II.5.3. Inconvénients	33

Chapitre III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. COURBES DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE	36
III.1.1. Influence de la concentration.....	37
III.1.2. Influence de la vitesse de balayage.....	37
III.2. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE FTIR.....	38
CONCLUSION.....	39
REFERENCES.....	40

ملخص:

يأتي تلوث النترات بشكل رئيسي من الأنشطة البشرية والزراعة والتصريفات الصناعية. من بين تقنيات إزالة التلوث الجديدة: يمكن أن يوفر الأرجاع الكهروكيميائي العديد من المزايا من وجهة نظر بيئية واقتصادية. نزع النتروجين هو احتمال حقيقي على قطب نحاسي في وسط قلوي 0.1 من هيدروكسيد الصوديوم. تُظهر منحنيات قياس الفولتمتر الدوري العديد من قمم التخفيض التي تشير إلى تكوين العديد من المنتجات. هذا النشاط الكهربائي الجيد للنحاس في وسط قلوي واعد بقدر ما يمكن التحكم في التفاعل نحو منتج محدد جيداً. يؤكد التحليل الطيفي FTIR أن أيونات النترات تنخفض لإعطاء منتجات نيتروجينية أخرى مثل NO_3^- ، NH_4OH ، NH_2OH ، N_2 ... إلخ.

Abstract:

Nitrate pollution comes mainly from human activities, agriculture and industrial discharges. Among the new depollution techniques: electrochemical reduction could offer many advantages from an environmental and economic point of view.

Denitrification is a real possibility on a copper electrode in a 0.1M NaOH alkaline medium.

The cyclic voltammetry curves show several reduction peaks indicating the formation of several products. This good electroactivity of copper in an alkaline medium is promising insofar as the reaction can be controlled towards a well-defined product.

FTIR spectroscopy confirms that nitrate ions reduce to give other nitrogenous products such as NO_3^- , NH_4OH , NH_2OH , N_2 ...etc.

Résumé:

La pollution par les nitrates provient, essentiellement, des activités humaines, de l'agriculture et des rejets industriels. Parmi les nouvelles techniques de dépollution : la réduction électrochimique pourrait offrir beaucoup d'avantages de point de vue environnemental et économique.

La dénitrification est une possibilité réelle sur une électrode de cuivre en milieu alcalin 0.1M NaOH. Les courbes de voltamétrie cyclique montrent plusieurs pics de réduction indiquant la formation de plusieurs produits. Cette bonne électroactivité du cuivre en milieu alcalin est prometteur dans la mesure où on peut contrôler la réaction vers un produit bien défini.

La spectroscopie FTIR confirme que les ions de nitrates se réduisent pour donner d'autres produits azotés tels que NO_3^- , NH_4OH , NH_2OH , N_2 ...etc.

Liste des figures

Numéro	Titre	Page
Figure.I.1	Cellule électrochimique a trois électrodes.	12
Figure.I.2	cellule électrolytique.	13
Figure.I.3	Représentation les réactions redox sur une électrode.	14
Figure.I.4	Schéma du mécanisme propose pour la rection d'échange métallique entre le cuivre déposé sur l'électrode de graphite et les complexes de palladium présents dans la solution aqueuse.	19
Figure.I.5	Schéma réactionnel pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu acide	21
Figure.I.6	Schéma réactionnel pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu alcalin Selon Vooyo.	23
Figure.I.7	Schéma réactionnel pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu alcalin. Selon Badea	23
Figure.II.1	Schéma du montage des mesures électrochimiques	28
Figure II.2	Principe de la Spectroscopie FTIR	30
Figure.III.1	CV de l'électrode de cuivre dans NaOH 0,1 M sans et avec NaNO ₃ 0,01 M à $v=20 \text{ mVs}^{-1}$	32
Figure.III.2	Influence de la concentration de NaNO ₃ sur l'électrode de cuivre dans un milieu alcalin à $v=20 \text{ mVs}^{-1}$	33
Figure.III.3	Influence de la vitesse de balayage sur les voltamogrammes d'électrode de cuivre dans: NaOH 0,1 M+NaNO ₃ 0,01 M	33
Figure III.4	Spectre FTIR de 0.001M NaNO ₃	37

Liste des tableaux

Numéro	Titre	Page
Tableau II.1.	Spectroscopie infrarouge les liaisons chimiques	32
Tableau II.2.	Spectroscopie infrarouge les liaisons chimiques	33

INTRODUCTION

La pollution par les nitrates provient, essentiellement, des activités humaines, de l'agriculture et des rejets industriels. Elle met en péril certains écosystèmes aquatiques (eutrophisation) et l'approvisionnement en eau potable [1].

Pour éliminer les nitrates présents dans l'eau, différents procédés peuvent être mis en œuvre, des procédés biologiques (dénitrification), des procédés physico-chimiques tels que l'échange d'ions, l'électrodialyse, l'osmose inverse, la nanofiltration et la réduction électrocatalytique.

Les catalyseurs à activité dénitrifiante sont des catalyseurs métalliques: Cu, Pt, Pd, ... ou bimétalliques: (Pt/Cu ou Pd/Cu ...etc) composés de métaux nobles et de métaux plus facilement oxydables dispersés sur des supports tels que l'alumine ou la silice [2].

Alternativement, la réduction électrochimique des nitrates offre la possibilité d'obtenir des produits chimiques efficaces à moindre coût dans de nombreuses applications, comme l'obtention de N_2O (protoxyde d'azote, gaz hilarant et anesthésique), de NH_3 comme source d'azote pour les engrais ou l'hydroxylamine NH_2OH qui joue un rôle important dans la fabrication de caprolactame, la polymérisation de chaînes monomères en nylon [3].

Ces dernières années, l'étude de la réduction électrochimique du nitrate s'est développée en raison de ses différents avantages par rapport aux méthodes précédemment décrites. Parmi ces avantages on peut citer: la sélectivité de la méthode, la pureté du produit obtenu car aucun composé n'est ajouté au milieu (les électrons sont apportés directement des électrodes), les conditions sont moins contraignantes (température ambiante, pression atmosphérique) [10].

Cette méthode peut trouver une application dans divers domaines comme la dénitrification de l'eau potable, le traitement des concentrats de diverses techniques d'extraction, ou encore la gestion des effluents industriels et des déchets nucléaires inadaptés à la dénitrification biologique [4].

Le cuivre a été choisi non seulement pour ses propriétés catalytiques dans la réduction des nitrates, mais aussi pour les avantages qu'il pourrait apporter dans des applications industrielles potentielles [5].

Les propriétés antibactériennes naturelles du cuivre empêchent la croissance et la propagation des bactéries dans les systèmes de distribution d'eau et d'aération[6].

Le travail réalisé est l'étude de l'électroréduction d'ions nitrate en milieu alcalin à partir d'électrolyte: 0,01M $NaNO_3$ + 0,1M $NaOH$ afin d'élucider la cinétique et le mécanisme de cette réaction électrochimique.

Le mémoire est composé de trois chapitres. Le premier apporte une recherche bibliographique détaillée. Dans le second, sont rapportées les méthodes et les techniques

expérimentales. Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussion. Enfin, une conclusion qui résume les résultats essentiels obtenus.

CHAPITRE I

APERÇU DE LITTERATURE

I. ELECTROCHIMIE DES SOLUTIONS AQUESES

I.1.ELECTRODES

En électrochimie, une électrode est un conducteur électrique qui est en contact avec une solution électrolytique ou un autre milieu conducteur dans lequel les réactions chimiques se produisent. Les électrodes sont utilisées pour mesurer des potentiels électrochimiques, mesurer des courants électriques et être utilisées comme catalyseurs pour des réactions électrochimiques spécifiques. Il existe deux types d'électrodes en électrochimie : les électrodes dites "d'observation" qui permettent de mesurer des potentiels, et les électrodes dites "de travail" qui sont utilisées pour initier des réactions électrochimiques. Les exemples courants d'électrodes en électrochimie sont les électrodes à saturation d'hydrogène (SHE), les électrodes de référence Ag/AgCl et les électrodes en platine [07].

Electrode de travail : est un dispositif utilisé pour effectuer des mesures électrochimiques. Elle est souvent utilisée en combinaison avec une électrode de référence pour mesurer le potentiel électrique d'un système électrochimique, peut être fabriquée à partir de différents matériaux en fonction de l'application, tels que le platine, l'or, l'argent ou le carbone. Elle est également utilisée pour délivrer ou récupérer des électrons dans le cadre de réactions électrochimiques [08].

Electrode de référence: est une électrode électrochimique utilisée dans une cellule électrochimique pour mesurer une différence de potentiel électrique entre deux autres électrodes. Dans un potentiostat, l'électrode de référence est utilisée comme référence de potentiel pour mesurer le potentiel électrique de l'électrode de travail. Elle est généralement constituée d'une électrode de métal inactif comme l'argent / Chlorure d'argent (Ag/AgCl) ou le Calomel saturé (Hg/Hg₂Cl₂) par exemple, et peut être remplie d'une solution électrolytique pour maintenir une constante potentiel électrique [09].

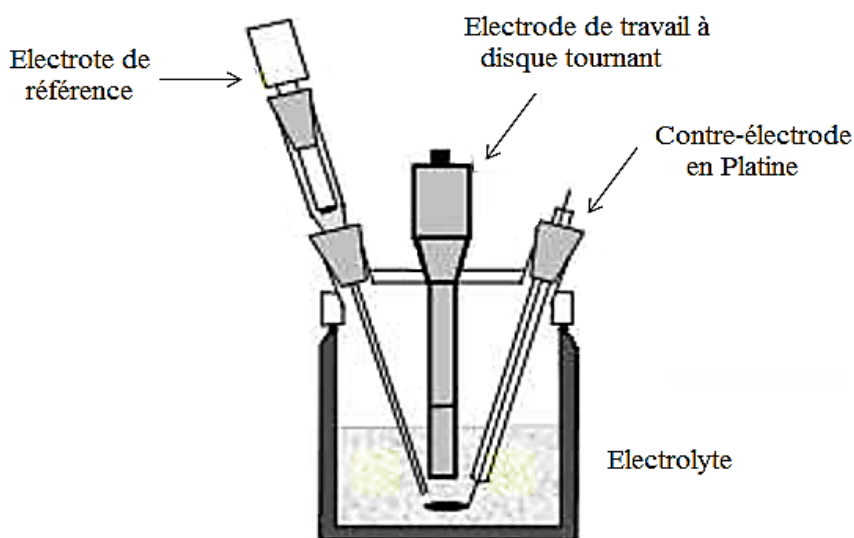


Figure I.1. Cellule électrochimique à trois électrodes

La contre-électrode: est un terme utilisé en électrochimie pour désigner l'électrode avec laquelle une électrode particulière est couplée dans un système électrochimique. En d'autres termes, la contre-électrode est l'électrode opposée à celle où se déroule la réaction électrochimique [10].

I.1.1.Électrolyte

Les électrolytes sont des substances conductrices en raison de la présence d'ions mobiles. Il existe des électrolytes liquides et solides. Les électrolytes liquides peuvent être des sels fondus constitués uniquement d'ions ou des solutions ioniques dans lesquelles les sels sont dissous dans des solvants polaires tels que l'eau. Les électrolytes solides sont des cristaux ou des polymères dans lesquels certains ions peuvent se déplacer, tels que ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions.

Exemple : NaCl, sel de table, se dissocie en ions lorsqu'il est dissous dans l'eau.

Les substances non électrolytiques ne conduisent pas l'électricité lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau.

Exemple : Le sucre (glucose) ne se dissocie pas en ions une fois dissous dans l'eau. Par conséquent, un courant est généré lorsque la charge est en mouvement. L'électricité est traditionnellement produite par le mouvement des électrons. Le même principe s'applique ici, mais au lieu de déplacer des électrons, ce sont des ions en solution.

Une solution électrolytique est une solution contenant des ions. Il conduit le courant électrique et est électriquement neutre[11].

Une solution aqueuse d'électrolyte est obtenue en dissolvant une substance appelée "soluté" dans l'eau ; une solution d'électrolyte organique est une solution conductrice contenant des molécules de carbone et différents minéraux [12].

I.1.2. Cellule d'électrolyse

Les cellules électrolytiques ont deux moitiés, tout comme les cellules galvaniques - une moitié de réduction et une moitié d'oxydation. La vraie différence, cependant, est que les électrodes peut se déplacer dans la direction opposée par rapport aux cellules galvaniques et les termes « cathode » et « anode » restent inchangés ; la cathode se réduit tandis que l'anode s'oxyde. Par conséquent, le potentiel électrique existe toujours mais avec un signe inversé.[13]

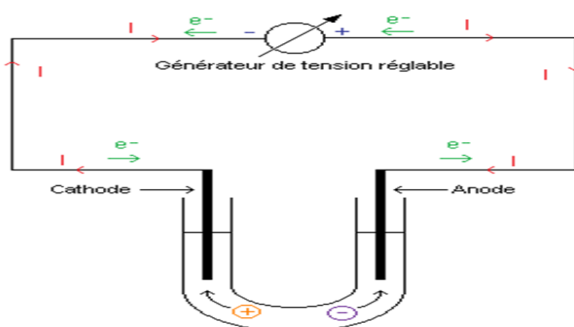


Figure I.2. Cellule électrolytique

I.1.3.1. Pile

Une pile électrochimique est un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique en utilisant une réaction redox. Elle est composée d'un anode (électrode d'où partent les électrons) et d'une cathode (électrode où arrivent les électrons) qui sont séparées par un électrolyte (solution conductrice d'ions). Lorsque la pile est connectée à un circuit électrique, les électrons circulent du pôle négatif (anode) vers le pôle positif (cathode), créant ainsi un courant électrique. Les piles électrochimiques sont utilisées dans de nombreuses applications, notamment pour alimenter les appareils électroniques tels que les téléphones portables, les ordinateurs portables et les montres Anode, Cathode

Une électrode qui est le siège d'une oxydation (production d'électrons à l'interface électrode / solution) est appelée anode. $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$

Une électrode qui est le siège d'une réduction (consommation d'électrons à l'interface) est appelée cathode $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$ [14].

Dans une solution électrolytique parcourue par un courant, le champ électrique est toujours orienté de l'anode vers la cathode. L'anode est donc également l'électrode vers laquelle migrent les anions (chargés négativement) sous l'effet du champ électrique et la cathode l'électrode vers laquelle migrent les cations (chargés positivement).[14]

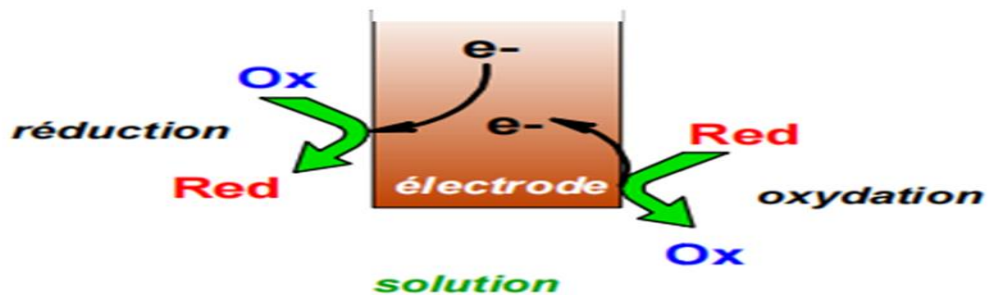


Figure I.3. Représentation les réactions redox sur une électrode

I.1.3.2. Cellule électrochimique

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une pile. Au contraire, si la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il s'agit d'un électrolyseur. Les réactifs présents dans une pile réagissent au cours de sa décharge, et l'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie

électrique. Les générateurs rechargeables sont appelés accumulateurs (l'appellation batterie est impropre).

Au cours des cycles de charge/décharge, un accumulateur joue alternativement les rôles de récepteur et de générateur. On ne parlera que des cellules monopolaires. Ce type de cellule comporte un conteneur dans lequel se trouvent une anode (ou un jeu d'anodes au même potentiel) et une cathode (ou un jeu de cathodes), chacune étant en contact avec un électrolyte.

L'anode est l'électrode à laquelle a lieu une réaction d'oxydation (ou éventuellement plusieurs). C'est le pôle (+) dans un électrolyseur et le pôle (-) dans un générateur. La cathode est l'électrode à laquelle se déroule une réaction de réduction (ou éventuellement plusieurs).

La cellule comporte un ou plusieurs électrolyte(s), qui sont des conducteurs ioniques, le plus souvent liquides, quoique nous donnerons des exemples d'électrolytes solides. Si l'électrolyte en contact avec l'anode (anolyte) a une composition différente de celui en contact avec la cathode (catholyte), un séparateur est nécessaire pour empêcher le mélange des électrolytes, tout en assurant l'écoulement du courant, essentiellement par migration ionique [16].

I.2. POLLUTION

I.2.1. Origine de la pollution par les nitrates

Présents naturellement dans l'environnement, les ions nitrate et nitrite sont tous les deux des produits de l'oxydation de l'azote. Mais, l'ion nitrate étant relativement stable, la majorité des substances azotées de l'environnement a tendance à se transformer en NO_3 , et leur concentration dans les eaux souterraines et dans les eaux de surfaces (rivières, lacs, retenues d'eau) a brusquement augmentée depuis une trentaine d'années. Cette pollution provient principalement de l'agriculture (55%), suite à l'épandage de doses massives d'engrais azotés et des déjections animales qui sont très riches en nitrate, et des eaux résiduaires des collectivités territoriales (35%) [17]. Les 10% restants sont attribués aux activités industrielles avec notamment l'industrie alimentaire qui utilise les nitrites comme agents antimicrobiens dans les produits de salaison (viandes et saucisses) pour prévenir du botulisme. Concernant la Bretagne, l'origine du surplus des nitrates dans l'eau provient principalement de l'agriculture et de l'élevage intensif des porcs et des poulets [18].

Conséquences de la pollution par les nitrates La présence des nitrates dans les effluents aqueux déversés dans l'environnement peut conduire à des problèmes de contamination des eaux superficielles et souterraines. Une augmentation significative de la concentration des nitrates (NO_3^-) dans les eaux souterraines a été observée dans beaucoup de pays européens, avec des niveaux qui dépassent 100 mg.L^{-1} , donc à des concentrations au-dessus de la limite naturelle (50 mg.L^{-1}). Pour la santé humaine et les écosystèmes, la gestion des nitrates est un enjeu important. [19]

I.2.2. Nitrates et environnement

Après les phosphates, les ions nitrates représentent la deuxième cause d'eutrophisation des plans d'eau, qui peut mener à un développement incontrôlé des plantes et des microorganismes aquatiques et par suite, à l'étouffement de l'écosystème aquatique. En Asie, en Europe, et en Amérique, plus de 40 % des lacs sont déjà eutrophiés. L'eutrophisation, est liée principalement aux niveaux excessifs des nitrates et du phosphore dans ces eaux.

L'eutrophisation se manifeste par une prolifération massive d'algues vertes et des cyanobactéries potentiellement toxiques, ce qui engendre une augmentation de la charge de l'écosystème en matière organique à dégrader. La décomposition de ces algues par les bactéries consommatrices de dioxygène conduit à une diminution du taux de dioxygène dans l'eau. Parallèlement, les matières organiques non dégradées s'accumulent dans les sédiments. Un déséquilibre se produit entre les eaux profondes où le développement des organismes est limité et les eaux de surface oxygénées par photosynthèse et aération [20] .

En résumé, l'eutrophisation résulte de l'enrichissement de l'eau en sels minéraux (nitrates et phosphates) entraînant des déséquilibres écologiques tels que l'appauvrissement du milieu en oxygène et la prolifération de la végétation aquatique [21].

Schématiquement l'eutrophisation commence par une prolifération anormale d'algues vertes et se termine par l'asphyxie et la destruction de l'ensemble de l'écosystème.

L'eutrophisation entraîne les nuisances suivantes :

- Toxicité et risques chroniques ou intermittents pour la santé par la production des cyanotoxines.
- Détérioration de la qualité de l'eau avec déstabilisation des chaînes trophiques.
- Diminution de la valeur commerciale de l'aquaculture et de la pêche.
- Diminution de la valeur esthétique et récréative des eaux affectées.

D'un point de vue plus général, contrairement aux phosphates, les nitrates sont très solubles dans l'eau. Ils diffusent facilement vers les nappes phréatiques quand leurs niveaux excèdent les besoins de la végétation, ce qui explique leurs concentrations généralement plus élevées par rapport à celles des phosphates. De plus, la pénétration des nitrates dans les sols est lente et a lieu à une vitesse de migration d'environ 1 m/an. Ce simple processus devient une préoccupation majeure vis-à-vis de la qualité de l'eau.[22] .

I.2.3. Nitrates et santé humaine

Chez l'homme, le danger provient des dérivés de la transformation des nitrates dans l'organisme : nitrosamine, nitrite, etc. La formation des ions nitrite, par réduction des ions nitrate sous l'influence d'une action bactérienne, est l'un des facteurs à l'origine d'une perturbation de l'oxygénation du sang, la méthémoglobinémie qui concerne spécialement les femmes enceintes et les nourrissons. Cette intoxication a pour origine l'utilisation d'eau chargée en NO_3^- pour la

préparation des biberons. Dans l'estomac de l'enfant en bas âge, le liquide gastrique est insuffisamment acide, ce qui permet le développement des germes réducteurs des ions nitrates qui formeront les nitrites.

Une fois passés dans la circulation générale, ces derniers deviennent responsables de la formation de la méthémoglobine. En conséquence, le pouvoir d'absorption du dioxygène par le sang est progressivement diminué et entraîne des phénomènes d'asphyxie interne. Les symptômes de cette maladie sont principalement la difficulté à respirer, la cyanose (décoloration bleutée de la peau et de la bouche) et la fatigue (des cas mortels ont été rapportés) [23].

I.2.4. Normes et recommandations

Les règlements ou normes pour les valeurs admises varient d'un pays à l'autre et plusieurs régions n'offrent que des recommandations.

L'union européenne et l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) ont proposé une valeur guide pour les nitrates de 50 mg.L^{-1} (équivalent à $11,3 \text{ mg.L}^{-1}$ d'azote (N)) dans l'eau potable. Par contre la concentration maximale acceptable (CMA) des nitrates dans l'eau potable imposée par les États-Unis et par le Canada est de 44 mg.L^{-1} [24].

I.3. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE NITRATE SUR ELECTRODE DE CUIVRE

Depuis l'émergence de l'emploi de l'électrochimie pour la dénitratisation des eaux, plusieurs travaux de recherches ont conduit au développement de nouveaux matériaux d'électrodes capables de générer une activité électrocatalytique satisfaisante et une sélectivité élevée pour la production d'azote. A l'image de la réduction catalytique, les premiers travaux ont été effectués sur des électrodes monométalliques.

I.3.1. Electrodes monométalliques :

On trouve dans la littérature plusieurs études ayant pour but de comparer l'efficacité de la réduction de l'ion nitrate sur différentes électrodes solides : aluminium , plomb, nickel, cadmium, indium, étain, fer, platine, zinc, argent, or, palladium, rhodium, ruthénium, iridium, cuivre, bismuth, antimoine, carbone (graphite).[25]

La sélectivité, quant à elle, dépend du devenir de NO, qui serait l'intermédiaire clef du mécanisme de la réduction des nitrates.

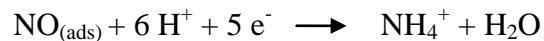
Ont examiné l'activité électrocatalytique vis-à-vis des ions nitrate en milieu acide de plusieurs métaux de transition, et les classements obtenus sont les suivants :

Rh > Ru > Ir > Pd et Pt Cu > Ag > Au.

Ils ont aussi avancé, en se basant essentiellement sur les produits réactionnels détectés, une explication du schéma réactionnel de la réduction des ions nitrate selon chaque métal utilisé :

En utilisant le Rh, Ru, Ir, Pd ou Pt pour la réduction de 0,1 M d'ions nitrate, aucune trace de N₂, ni de N₂O n'a été détectée. Dima *et al* [26]. expliquent alors qu'en s'adsorbant fortement à l'électrode la quantité de NO restant dans la solution devient nulle et aucune réaction n'est alors possible avec le NO adsorbé.

Dans ce cas, NO est facilement réduit en NH₄⁺ selon la réaction:



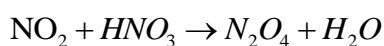
Polatides et Kyriacou [27] D'après plusieurs testes des matériaux d'électrode (Cu, Zn, Al, Pb, Carbone, Pd/carbone, Cu,Zn, et Sn,Cu,) en milieu K₂SO₄ dans une cellule à deux compartiments séparés par une membrane Nafion. Ils ont quantifié les nitrates éliminés ainsi que l'azote produit par chaque électrode après 12 heures d'électrolyse. Dans tous les cas, ils ont détecté la présence de NO₂⁻, NH₃, N₂, N₂O et NO. En matière d'obtention de l'azote, les électrodes les plus efficaces sont l'alliage Sn₈₅Cu₁₅ et l'aluminium avec respectivement 35,3% et 43% de NO₃⁻ converti en N₂.

L'aluminium pourrait être ainsi un métal de choix pour la conversion des nitrates en azote. Cependant il se corrode facilement durant l'expérience ce qui affecte la reproductibilité des mesures.

Hormis le mécanisme direct de la réduction des nitrates, deux mécanismes dits indirects ont été proposés par Vetter. K. [28].

Suite à les travaux de K. Vetter, Z.physik.Chem.[29] et Schmid G [30]. Sur la réduction des ions nitrate sur platine. Ces mécanismes exigent une importante concentration en nitrate (>1M) en présence des nitrites et un milieu fortement acide (>1M). Ils sont qualifiés d'indirect car des espèces, autres que l'ion nitrate, sont impliquées dans la réaction de transfert électronique et constituent donc des espèces électroactives. Le produit de la réaction de transfert d'électron réagit alors avec HNO₃, régénérant ainsi les espèces électroactives et assurant le maintien du cycle autocatalytique.

Le NO₂ est l'espèce électroactive et on a : Formation de l'espèce électroactive :



Transfert électronique: $\text{NO}_2 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^-$

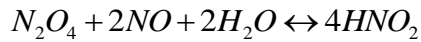
Régénération de l'espèce électroactive : $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HNO}_2$

Dans le modèle proposé par Schmid NO⁺ est l'espèce électroactive et on a :

Formation de l'espèce électroactive : $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Transfert électronique : $\text{NO}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}$

Régénération de l'espace électroactive : $HNO_2 + HNO_3 \rightarrow N_2O_4 + H_2O$



Ainsi les électrodes monométalliques font preuve d'une faible activité pour réduire les ions nitrate en nitrite et/ou d'une mauvaise sélectivité. Compte tenu des performances des catalyseurs bimétalliques pour la réduction des ions nitrate, plusieurs électrodes bimétalliques voire plurimétalliques ont été testées. Les travaux qui portent sur ce type d'électrodes feront l'objet du paragraphe suivant.

I.3.2. Electrodes plurimétalliques :

Le comportement de plusieurs électrodes bimétalliques vis-à-vis de la réduction des nitrates a été étudié. Des électrodes combinant Au/Cu, Ti/Cu, Ni/Cu, Pt/Sn, Pt/Ti, Pt-Ir, Sn/Cu et plus récemment Zn/Cu ont ainsi été testées. Ces différents travaux ont permis de mettre en évidence la complémentarité de certains métaux afin de réduire sélectivement les ions nitrate vers l'azote [36].

Des recherches sur les comportements des électrodes palladium/cuivre en milieu fortement acide et en milieu alcalin ont été menées par De Vooy A. C. [31] Le dépôt électrochimique du cuivre sur palladium est réversible et son épaisseur est facilement contrôlable.

Les auteurs sont ainsi parvenus à convertir jusqu'à 60% des ions nitrate en azote moléculaire, et ont observé que ce pourcentage décroît avec l'épaisseur de la couche du cuivre.

Dans le cas d'une épaisse couche de cuivre sur Pd, N_2O s'avère être ainsi le produit majoritaire.

Compte tenu du coût élevé du palladium, l'emploi de ce métal en quantité importante semble inapproprié pour le traitement des eaux à grand échelle [32]. Ont alors élaboré des catalyseurs à base de Cu-Pd déposés sur du graphite pyrolytique et l'ont utilisés comme électrode pour l'électroréduction des ions nitrate en milieu neutre et alcalin.

La méthode de modification du graphite comprend deux étapes. En premier lieu, le cuivre est déposé électrochimiquement sur la surface de graphite. Ensuite, le palladium est déposé spontanément sur la surface Cu/graphite par réaction d'échange métallique. Le cuivre est alors en partie remplacé par le palladium. Les deux métaux sont donc présents à la surface indépendamment de la concentration de Pd(II) en solution comme l'illustre le schéma I.4 [33].

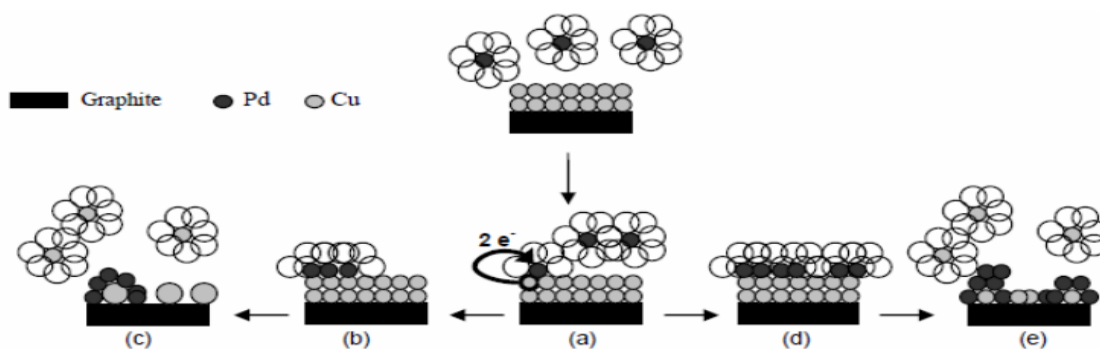


Figure I.4. Schéma de la réaction d'échange entre le cuivre déposé sur électrode de graphite et les complexes de palladium. (a)- adsorption du palladium a la cuivre, (b-c)- pour des concentration de PdCl₂ inférieures a 5mM, (d-e)- pour des concentrations de palladium de PdCl₂ supérieures a 5mM.

L'activité catalytique de l'électrode Pd-Cu/graphite vis-à-vis de la réduction des ions nitrate a été étudiée en fonction de la composition de surface et du potentiel de réduction. Les mesures électrochimiques réalisées ont ainsi montré que le Pd joue un rôle essentiel dans l'amélioration de l'activité catalytique des électrodes. En effet, la présence de Pd sur la surface augmente le courant cathodique, diminue l'énergie d'activation de la réaction cathodique et augmente la valeur de la constante de vitesse, indiquant ainsi un meilleur transfert d'électron sur l'électrode Pd-Cu/graphite que sur celle de Cu/graphite. De plus, la structure de "coquille", adopté par le palladium en enrobant le cuivre, améliore considérablement la stabilité des électrodes Pd-Cu/graphite. Ce comportement a été attribué au fait que le palladium protège le cuivre de l'oxydation et empêche ainsi sa dissolution.

Concernant les espèces chimiques formées en milieu neutre sur l'électrode Pd-Cu/graphite, il a été observé que le potentiel et le temps d'électrolyse affectent les produits de réactions. Les ions nitrate ont été réduits principalement en ions nitrite au potentiel le plus positif (-1,1 V vs. Ag/AgCl) et en ammoniacque à -1,5 V. La formation d'ammoniacque a été attribuée à la réaction entre les intermédiaires réactionnels et l'hydrogène adsorbé qui a été formé lors de la réaction de dégagement d'hydrogène. D'autre part, la réduction des ions nitrate par électrolyses prolongées en milieu alcalin sur l'électrode Pd-Cu/graphite a montré une sélectivité élevée pour la production d'azote où 70% de N₂ ont été produits à -1,1 V. Cette sélectivité est meilleure que celle observée sur l'électrode Cu/Pd développée par De vooy. Par ailleurs, certaines études ont également rapporté l'emploi d'électrodes constituées de trois ou même quatre matériaux différents et dont les structures et compositions sont diverses.

I.3.3. Réduction électrochimique des ions nitrate sur cuivre :

De nombreuses recherches ont été effectuées afin d'étudier l'influence du milieu, des anions présents et du traitement de surface de l'électrode sur l'électroréduction des ions nitrate sur

électrode de cuivre monométallique. Il demeure néanmoins délicat de comparer ces diverses études puisque de nombreux paramètres y diffèrent : les conditions réactionnelles, le protocole de préconditionnement de l'électrode, la nature du milieu, les types de mesures effectuées et de cellules utilisées M. Paidar, K. Bouzek et H. Bergmann [34]. L'objet de ces travaux était principalement de mieux comprendre le mécanisme réactionnel en vue d'élaborer un protocole de dosage des nitrates ou de traiter les eaux des déchets nucléaires, puisque sans un ajout de palladium ou d'étain, on ne peut pas orienter la réduction des ions nitrate sur cuivre vers la production d'azote. D'autre part, le mécanisme de réduction des nitrates dépend fortement du potentiel appliqué à la cathode et du pH du milieu. La variation du pH qui accompagne la réduction des nitrates complique considérablement les études en milieu neutre, et pour remédier à ce problème, la plupart des auteurs ont opté pour une étude en milieux fortement alcalins ou acides.

I.3.3.1. Réduction des ions nitrate en milieu acide :

Les premières études de la réduction des ions nitrate sur cuivre ont été menées par Kvaratskheliya R [35], et Poorabedi D. Pletcher et Z. [36] à des $\text{pH} < 3$. [21].

Dans le but d'élucider le mécanisme de la réduction de l'ion nitrate, Pletcher et Poorabedi ont réalisé des mesures de courant en fonction du potentiel à différentes vitesses de rotation de l'électrode. La linéarité du courant de plateau en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation leur a tout d'abord permis de conclure que le processus est contrôlé par la diffusion, puis de remonter, à l'aide de l'équation de Levich, au coefficient de diffusion D des ions NO_3^- . Ils ont ainsi obtenu $D = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C . L'effet du pH et des potentiels appliqués lors d'électrolyses prolongées ont également été examinés. La spectroscopie UV-vis a permis de déterminer le taux de conversion des nitrates et de quantifier l'ammoniaque produit. En moyenne, 80% des ions nitrate réduits ont été convertis en ammoniaque.

De Vooy de leur côté, se sont penchés d'une part sur la réduction des ions nitrate sur cuivre et d'autre part sur un dépôt électrochimique de cuivre sur palladium Cu/Pd. Ils ont alors observé la même activité pour les deux électrodes avec une pente de Tafel de l'ordre de 111 mV/dec.

La présence des ions nitrate et la formation de NO provoquant l'oxydation et la dissolution du cuivre, De Vooy, ont établi une hypothèse selon laquelle cette réaction serait plus rapide que la réduction de NO en N_2O [17;28].

Enfin, vers les potentiels les plus cathodiques le produit majoritaire est l'ion ammonium. Sur Cu/Pd, en revanche, la formation de N_2O et de trace de N_2 a été signalée. La couche de cuivre, dans ces conditions, serait plus stable que le cuivre massif et résisterait mieux à l'hostilité du milieu.

En milieu acide, la réduction des ions nitrate sur cuivre semble donc se limiter au schéma réactionnel suivant:

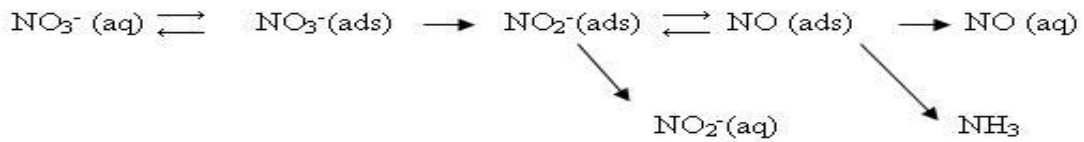
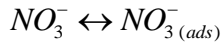


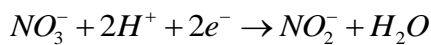
Figure I.5. Schéma réactionnel pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu acide.

La première étape correspond à une faible adsorption des nitrates à la surface du cuivre.

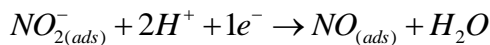


Cette étape est donc rapide et réversible, NO_3^- étant, par suite, faiblement lié à la surface de l'électrode.

La seconde étape illustre la réduction de NO_3^- en NO_2^- .



Dans la troisième étape, une partie des ions nitrite diffuse dans la solution alors que l'autre partie se réduit selon la réaction suivante:



Cette réaction est très rapide car les nitrites sont très instables sur les métaux de transition¹⁷. Une partie de monoxyde d'azote formé se désorbe puis diffuse dans la solution, alors que l'autre partie se réduit en NH_4^+ .

Bien que le schéma réactionnel de la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu acide soit assez documenté, ces études n'expliquent pas la réduction des ions nitrite à des potentiels moins cathodique que celle des ions nitrate. Certaines ambiguïtés restent donc à être levées [37].

I.3.3.2. Réduction des ions nitrate en milieu alcalin :

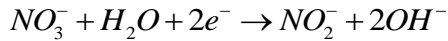
Contrairement à un pH acide qui a pour effet d'augmenter l'activité de la réduction des ions nitrate³⁵, un pH qui tend vers des valeurs basiques défavorise cette réduction et la déplace vers les potentiels cathodiques selon la loi de Nernst.

Les travaux les plus récents ont traité la réduction des nitrates en milieux fortement alcalins en vue de trouver une méthode convenable pour l'élimination des ions nitrate et nitrite des déchets nucléaires.

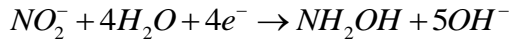
A l'image des milieux acides, la vitesse de la réaction est contrôlée par l'étape de conversion des ions nitrate en nitrite, correspondant à la réaction du premier transfert électronique.

Alors qu'en milieu acide on ne peut observer qu'un seul pic à la suite de l'ajout des nitrates dans la solution, les voltampérogrammes enregistrés par Reyter *et al.* en milieu 1M NaOH en présence de 0,1M NaNO₃ montrent 3 vagues distinctes :

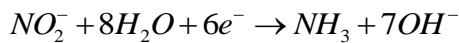
La première, située à $-0,9V$ /Hg/HgO, est attribuée à la réduction des ions nitrate en nitrite selon la réaction suivante [44] :



La seconde vague, dont le courant de pic est deux fois supérieur à celui de la vague précédente, est située à $E = -1,1V$ /Hg/HgO et est attribuée à la réduction des ions nitrite en hydroxylamine :



Enfin, la troisième vague est le résultat de la réduction des ions nitrite en ammoniac, et a lieu à des potentiels encore plus négatifs se situant à l'entour de $-1,3V$ /Hg/HgO :



Les analyses chimiques effectuées à l'aide de la spectroscopie visible ont confirmé la formation des ions nitrite et de l'ammoniac alors que la production de l'hydroxylamine n'a pas pu être démontrée dans le cadre de ce travail.

Suite à cette étude, Reyter. Proposent le mécanisme suivant pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu alcalin (schéma I-5).

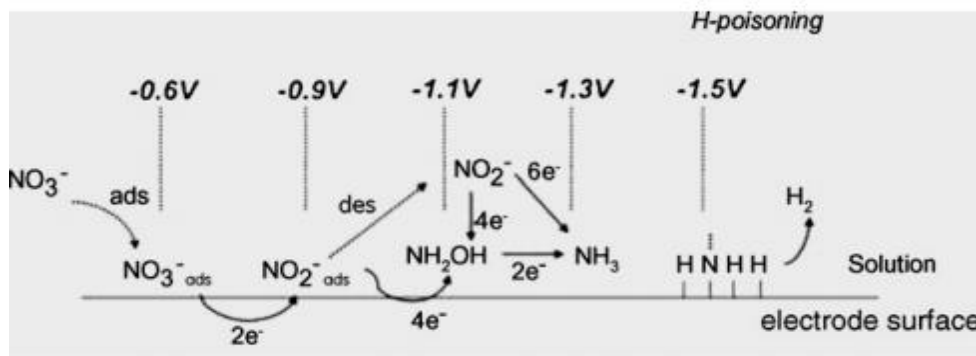


Figure I.6. Schéma réactionnel de la réduction des ions de nitrate sur le cuivre en milieu alcalin

De Vooy et al. [38] qui se sont également penchés sur la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieux alcalins, ont relevé un certain nombre de similarités entre la réduction des ions nitrate en milieu acide et celle en milieu alcalin. Selon eux, le mécanisme de la réduction des ions nitrate sur cuivre, illustré par le schéma V.1, est probablement le même ou possède au moins les mêmes étapes principales pour ces deux milieux [39].

Quant à elle, propose un mécanisme différent pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu NaOH 0,1M, décrit dans le schéma V.1.

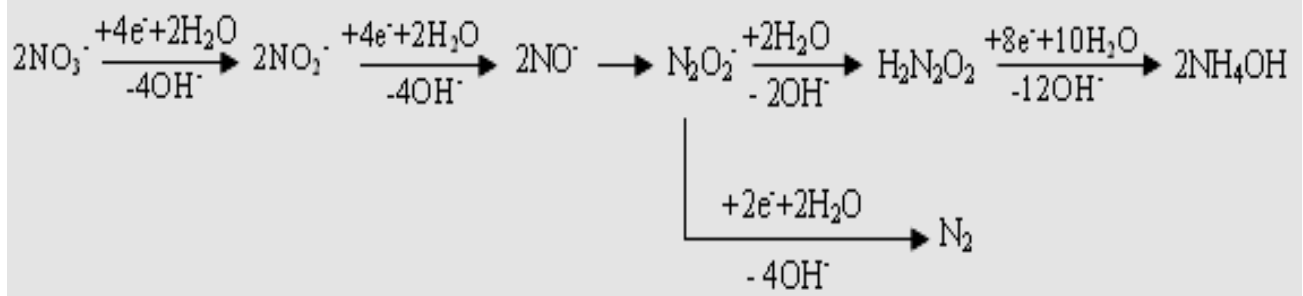


Figure I.7. Schéma réactionnel de la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu alcalin.

Par l'exploitation des résultats voltampérométriques exclusivement, la formation de l'azote moléculaire a lieu à -1,23V /ECS sur cuivre alors qu'à -1,4 V/ECS, les ions nitrate sont réduits en ammoniacque.

I.3.3.3. Réduction des ions nitrate en milieu neutre :

Il n'existe que peu de travaux traitant la réduction des ions nitrate en milieu neutre. Selon Pletcher et Poorabedi [41], le cuivre serait inactif à des pH > 3 et la présence d'un excès de protons dans le milieu serait indispensable pour que la réduction des ions nitrate ait lieu.

D'autre part, De Vooy, estime que dans le cas d'un milieu neutre, la solution doit être tamponnée pour neutraliser les ions hydroxyle et que les ions utilisés à ces fins affecteraient les résultats. Ils ont pu distinguer deux pics cathodiques lors de la réduction de 5 mm de NaNO_3 dans 0,1M NaClO_4 . La réduction de la même quantité de NaNO_2 ne donnant uniquement lieu qu'au second pic, ils ont pu ainsi associer la première vague à la réduction des ions nitrate en nitrite. Dans le cadre de ce même travail, ils ont effectué des électrolyses à différents potentiels et analysé la phase aqueuse à l'aide de la chromatographie ionique et de la spectroscopie UV. Ils ont détecté la présence de nitrite et d'ammoniacque, ce dernier se produisant massivement vers les potentiels les plus cathodiques.

I.4. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

I.4.1. Régimes d'électrolyse

En imposant aux bornes d'une chaîne électrochimique une ddp supérieure à sa f.é.m. à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées à la surface des électrodes de la chaîne qui fonctionne alors en récepteur : il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge. L'électrolyse est une réaction non thermodynamiquement favorable ($\Delta rG > 0$) rendue possible grâce à l'apport, par le générateur, d'énergie extérieure [42].

On utilise un générateur extérieur (redresseur, batterie) pour produire les réactions électrochimiques dans la cellule. Ce générateur oblige le courant à passer de la borne positive à la borne négative en

traversant le circuit électrolytique et dans ce cas, l'électrode positive est le siège d'une oxydation, c'est donc l'anode et l'électrode négative est le siège d'une réduction, c'est donc la cathode [43].

I.4.1.1. Régime galvanostatique

Galvanostatique fait référence à une technique expérimentale dans laquelle une électrode est maintenue à un courant constant dans un électrolyte. Cette technique est utilisée pour mesurer la vitesse de corrosion et les réactions électrochimiques.

Galvanostatique, comme potentiostatique et potentiodynamique, est une technique de polarisation qui permet la polarisation contrôlée des surfaces métalliques dans les électrolytes, afin d'observer directement les comportements cathodiques et anodiques.

Dans les tests galvanostatique, la variation est tracée en potentiel par rapport au temps à courant constant. Un courant continu constant est appliqué au métal d'intérêt pendant qu'il est immergé dans l'électrolyte [44].

I.4.1.2. Régime potentiostatique

Le régime potentiostatique est une méthode électrochimique qui permet de faire des prédictions, et d'étudier les processus de corrosion. anodique dans les expériences Potentiostatique est utilisé pour augmenter le taux de corrosion des métaux. Quand le courant utilisé est utilisé, la vitesse des réactions anodiques et cathodiques se modifie en conséquence.

Rendre la différence de potentiel identique au courant appliqué.

Le potentiel est du potentiel de corrosion naturel fixe à une nouvelle valeur qui est différente des résultats possibles facilite les réactions d'oxydoréductions [45].

I.4.1.3. Régime potentiodynamique

Le régime potentiodynamique est un mode de mesure électrochimique utilisé pour étudier les propriétés de corrosion des matériaux. Dans ce régime, le potentiel appliqué à une électrode est continuellement modifié à un rythme constant, ce qui permet d'obtenir des courbes appelées courbes potentiodynamiques. Ces courbes sont utilisées pour caractériser les performances de résistance à la corrosion des matériaux. Les courbes potentiodynamiques sont obtenues en appliquant un potentiel électrique à une électrode tout en mesurant les variations de courant résultant de l'interaction entre l'électrode et l'environnement corrosif. Les données obtenues permettent de calculer divers paramètres tels que le potentiel de pitting, la densité de courant de corrosion et le taux de corrosion. Le régime potentiodynamique est largement utilisé dans l'industrie pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux utilisés dans les milieux agressifs [46].

I.4.2. Voltamétrie cyclique

Une expérience voltamétrie cyclique où CV consiste à analyser une gamme de tensions potentielles tout en mesurant un courant. Dans une expérience CV, le potentiel d'une électrode fixe immergée est balayé d'un potentiel de départ prédéterminé à une valeur finale (appelée un commutateur possible), puis le balayage inverse est obtenu. Cela donne le balayage "cyclique" sous-jacent, et la courbe actuelle par rapport à la courbe sous-jacente des données est appelée voltammogrammes cyclique. La première onde est appelée "balayage avant" et l'onde de retour est appelée "balayage inverse". Les extrêmes potentiels sont appelés la "fenêtre de numérisation". L'ampleur des courants de réduction et d'oxydation, ainsi que la forme du voltammogrammes, dépendent largement de la concentration de l'analyte, de la vitesse de balayage et des conditions expérimentales. En faisant varier ces facteurs, cv peut fournir des informations sur la stabilité des états d'oxydation des métaux de transition sous des formes complexées, Informations sur la réversibilité et la réactivité des réactions de transfert d'électrons[21].

Chapitre II :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Préparation d'électrolyte

L'électrolyte utilisé pour la réduction de nitrate est une solution de $0.5 \text{ M} + \text{NaNO}_3 \times \text{M}$, x varie entre 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M, obtenue à partir des réactifs suivants :

-NaOH	4 g	pour préparer	0.1 M NaOH.
-NaNO ₃	0.0850 g	pour préparer	0.001 M NaNO ₃ .
- NaNO ₃	0.850g	pour préparer	0.01 M NaNO ₃ .
- NaNO ₃	8.50 g	pour préparer	0.1 M NaNO ₃ .
- NaNO ₃	85 g	pour préparer	1 M NaNO ₃ .

-Eau distillée.

Les solutions sont préparées dans des fioles d'un litre, par dissolution de nitrate de sodium à la concentration choisie dans l'eau distillée contenant la quantité prélevée de la soude. Les fioles sont ajustées jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Les solutions étudiées sont toutes préparées juste avant l'étude, leur pH est de l'ordre 12 dans un milieu alcalin.

Il faut aussi qu'avant la préparation toute la verrerie est nettoyée soigneusement à la soude 1 M, ensuite rincé abondamment à l'eau distillée.

II.2. Préparation d'électrode

Cuivre pur de pureté industrielle 99.9 % utilisé par l'entreprise CYGMA / SONACOM-GUELMA.

Les études électroanalytiques ont montré l'importance de l'état de surface quant à certains mécanismes mis en jeu.

En conséquence, avant chaque électrolyse, un protocole de préparation d'électrolyse qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fines (#400 jusqu'au #1500), suivi d'un nettoyage et dégraissage à l'acétone, puis rincée à l'eau de robinet puis à l'eau distillée ; et en fin d'un séchage sous un flux d'air .Aucune activation électrochimique particulière de la surface de l'électrode n'a été réalisée.

II.3. Dispositif d'électrolyse

Les résultats développés dans cette partie sont obtenus avec cellule d'électrolyse à compartiment unique le montage utilisé pour l'électrolyse est présenté par la Figure II.1.

L'anode est un fil de platine et la cathode une tôle métallique dont la surface géométrique est égale à 50 cm^2 . En effet, les électrolyses sont réalisées pour des conditions expérimentales différentes (densité de courant, nature des électrodes). Les temps d'électrolyse est de deux heure.

Les électrolyses sont effectuées sous température ambiante et une densité de courant de 2 A/dm².

L'agitation de la solution est assurée par un agitateur magnétique.

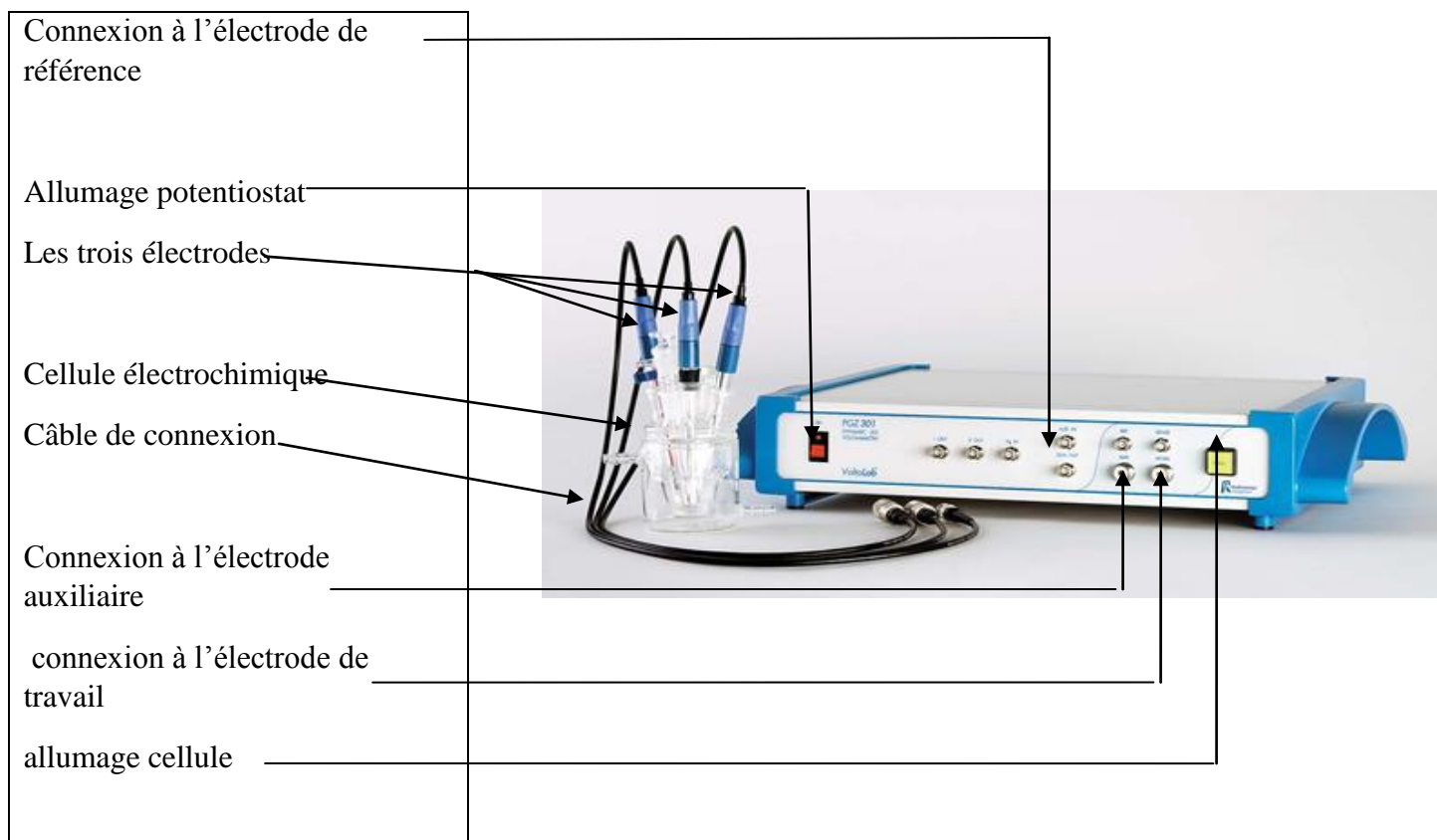


Figure II.1. Schéma du montage des mesures électrochimiques

II.4. CHAÎNE DE MESURES ELECTROCHIMIQUES

La structure de base d'une chaîne de mesure comprend au minimum trois étages :

Un capteur sensible aux variations d'une grandeur physique et qui, à partir de ces variations, délivre un signal.

Un conditionneur de signaux dont le rôle principal est l'amplification du signal délivré par le capteur pour lui donner un niveau compatible avec l'unité de visualisation ou d'utilisation ; cet étage peut parfois intégrer un filtre qui réduit les perturbations présentes sur le signal.

Une unité de visualisation et/ou d'utilisation qui permet de lire la valeur de la grandeur et/ou de l'exploiter dans le cas d'un asservissement, par exemple.

Cette structure de base se rencontre dans toutes les chaînes de mesure et cette, quelle que soit leur complexité et leur nature.

De nos jours, compte tenu des possibilités offertes par l'électronique et l'informatique, les capteurs délivrent un signal électrique et la quasi-totalité des chaînes de mesure sont des chaînes électroniques .

II.5. SPECTROMETRE A TRANSFORME DE FOURIER FTIR

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la matière et les rayonnements électromagnétiques. Historiquement, la spectroscopie provient de l'étude de la lumière visible dispersée par un prisme en fonction de sa longueur d'onde.

La spectroscopie proche IR est basée sur l'absorption de radiations lumineuses par la matière. Le principe de fonctionnement général des appareils peut être décomposé comme suit :

- Le faisceau lumineux issu d'une source proche IR est envoyé sur un disperser, qui fournit le spectre de cette lumière.
- Après la traversée du disperser, il y a irradiation de l'échantillon à analyser.
- 2 modes possibles : réflexion (totale ou atténuée) ou transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon.
- Réception du faisceau réfléchi ou transmis sur des capteurs, conversion en signal : le spectre NIRS est alors obtenu.

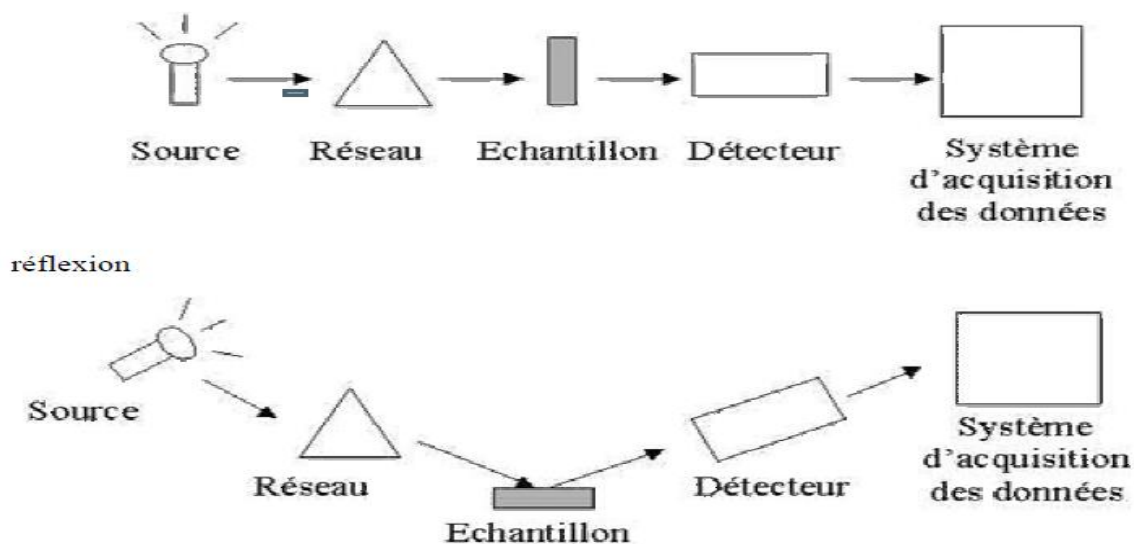


Figure II.2. Principe de la Spectroscopie FTIR

L'infrarouge permet de détecter des objets froids; ces objets émettent la plupart de leur rayonnement dans la gamme infrarouge et leur émission visible est si faible que même les télescopes optiques les plus sensibles ne peuvent les observer.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde.

En réalité au sein d'une molécule toutes les liaisons ne donnent pas lieu à une absorption dans l'infrarouge : il existe une règle de sélection : pour qu'il y ait absorption il faut que le moment dipolaire de la molécule varie lors de la vibration.

II.5.1. Principe

Comparée aux techniques traditionnelles, l'interférométrie est une méthode très compétitive. Toutes les fréquences de la source infrarouge sont traitées ensemble sans sélection préalable, ce qui permet de capter le spectre entier en moins d'une seconde.

Contrairement aux méthodes d'analyse par réaction colorée ou enzymatique qui réagissent avec une molécule donnée, l'analyse par infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Les composés organiques ont en effet la particularité de posséder des liaisons inter-atomiques qui entrent en vibration sous l'action d'un rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques.

Ce phénomène s'accompagne d'une consommation d'énergie lumineuse à la longueur d'onde considérée. L'IRTF permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcool, acides, méthyles, méthylène...) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corrélés à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée.

La longueur d'onde d'absorption va dépendre de la liaison elle-même (C-H, C-O, C-C,...) mais aussi de l'environnement moléculaire dans lequel elle se trouve. Ainsi, une molécule donnée va présenter plusieurs longueurs d'onde d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge. Le spectre infrarouge d'une solution organique comme le vin ou le moût présente donc des absorptions, à certaines longueurs d'onde, caractéristiques des différentes molécules présentes. Cet appareil permet la détection de nombreux paramètres.

En se basant sur le principe des interférences lumineuses, qui modulent l'amplitude d'un signal comme une fonction de la différence de trajet entre deux sources interférentes, un interféromètre enregistre l'intensité de la lumière captée par le détecteur comme une fonction de la différence de trajet générée par le déplacement d'un miroir mobile. La mesure du déplacement minime de ce miroir est effectuée au moyen d'un rayon laser qui suit le même trajet que le rayon infrarouge.

La spectroscopie FTIR permet d'obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. D'un caractère non destructeur, les analyses chimiques par IRTF (FTIR)

mesurent la quantité de lumière absorbée par un échantillon. Et ce en fonction de la longueur d'ondes émises par un faisceau infrarouge.

Cependant, à ce niveau, l'interférogramme se réfère à la position du miroir mobile et non à la longueur d'onde qui est intéressante. Le rayon infrarouge de la source I.R. frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons I.R. se reflètent et se recombinaient avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences I.R. voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre I.R.

La Transformation de Fourier (TF) se base sur le fait que chaque fonction peut être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales, chaque fonction sinusoïdale étant définie par deux valeurs: sa fréquence (longueur d'ondes) et son amplitude (intensité).

La Transformation de Fourier est une procédure mathématique qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales, représentant chacune une onde donnée. La fréquence et l'amplitude de ces ondes sont calculées à partir des données de l'interférogramme. En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon.

A partir de là, nous revenons à la théorie générale de la spectrométrie, de l'intensité lumineuse, de la transmission, de l'absorption et de leur relation avec les éléments constitutifs d'un échantillon spécifique.

Les liaisons chimiques sont détectées selon leurs fréquences (Tableau ...).

Fonction	liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
alcane	C-H (C tétraédrique)	2850–3000	Forte
alcène	C-H (C trigonal)	3010–3100	moyenne
	C=C	1620–1680	variable
alcool	O-H libre	3500–3700	Forte ; fine
	O-H lié	3200–3600	F ; large
aldéhyde	C=O	1650–1730	Forte
	C-H (C trigonal)	2750–2900	moyenne ; 2 pics
cétone	C=O	1650–1730	Forte
acide carboxylique	C=O	1680–1725	Forte
	O-H	2500–3300	F à m ; large
	C-O	1210–1320	Forte
ester	C=O	1700–1740	Forte
	C-O	1000–1300	2 pics ou plus

amine	N-H	3100–3500	m
	N-H	1560–1640	F ou m
Amide	N-H	3100–3500	F
	N-H	1560–1640	F ou m
	C=O	1650–1700	F

Tableau II.1. Spectroscopie infrarouge les liaisons chimiques

Exemples:

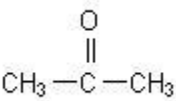
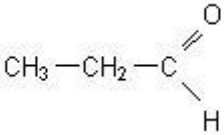
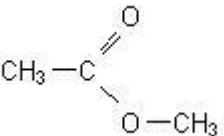
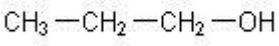
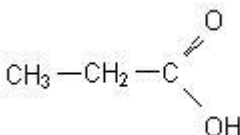
Molécule	Formule semi-développée	Bande caractéristiques σ
propanone « acétone »		$\sigma(\text{C}=\text{O}) = 1715 \text{ cm}^{-1}$; fort ;fine $\sigma(\text{C}-\text{H}) = 3000 \text{ cm}^{-1}$; moyenne, large $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 1220 \text{ cm}^{-1}$;forte, fine
propanal		$\sigma(\text{C}=\text{O}) = 1753 \text{ cm}^{-1}$; fort ;fine $\sigma(\text{C}-\text{H})_{\text{aldehyde}} = 2715 \text{ cm}^{-1}$; moy , fine ; 2810 cm^{-1} (2 pics) $\sigma(\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}) = 3000 \text{ cm}^{-1}$; forte, fine
éthanoate de méthyle « méthyléthanoate »		$\sigma(\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}) = 2950 \text{ cm}^{-1}$; forte, fine $\sigma(\text{C}=\text{O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$; forte, fine $\sigma(\text{C}-\text{O}) = 1030 \text{ cm}^{-1}$; moy, fine 1207 , 1160 cm^{-1} forte,fine (3 pics)
propan-1-ol		$\sigma(\text{O}-\text{H}) = 3350 \text{ cm}^{-1}$; forte, large 3640 (H lié) $\sigma(\text{C}_{\text{tet}}-\text{H}) = 2880 \text{ cm}^{-1}$; forte, fine 2970 cm^{-1}
acide propanoïque.		$\sigma(\text{O}-\text{H}) = 2990 \text{ cm}^{-1}$; moy,large $\sigma(\text{C}-\text{O}) = 1240 \text{ cm}^{-1}$; moy, fine $\sigma(\text{C}=\text{O}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$; forte,fine

Tableau II.2. Spectroscopie infrarouge les liaisons chimiques

II.5.2. Avantages de la spectroscopie FTIR

- Peu ou pas de préparation de l'échantillon.
- Analyse non destructrice.

- Analyse en transmission sur des échantillons relativement épais.
- Analyse en réflexion sans contact (peu d'influence de CO₂ ou de H₂O).
- Analyse rapide multicomposant.
- Coût de l'analyse peu élevé.
- de mesure résistante et assez bon marché (verre ou quartz).
- Cellule.
- Gamme importante d'appareils robustes pour l'analyse en ligne.
- Possibilités d'analyse de produits toxiques ou dangereux à distance (plus de 100 m en utilisant les fibres optiques).
- Amortissement de l'investissement généralement rapide.
- Méthode puissante pour l'étude de la liaison hydrogène.
- Méthode de choix pour le contrôle industriel, analyse et monitoring in situ en temps
- réel.

II.5.3. Inconvénients de la spectroscopie FTIR

- La taille des particules ainsi que l'orientation modifient les spectres (même problème qu'en IR moyen).
- Manque de bibliothèques de spectres diversifiés.
- Comme l'IRTF dans le proche infrarouge, n'est généralement pas une technique d'analyse de traces.
- Analyse longue : 20min par échantillon.

Chapitre III:
RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. COURBES DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE

L'étude du mécanisme et de la cinétique de cette réaction est réalisée par voltamétrie cyclique.

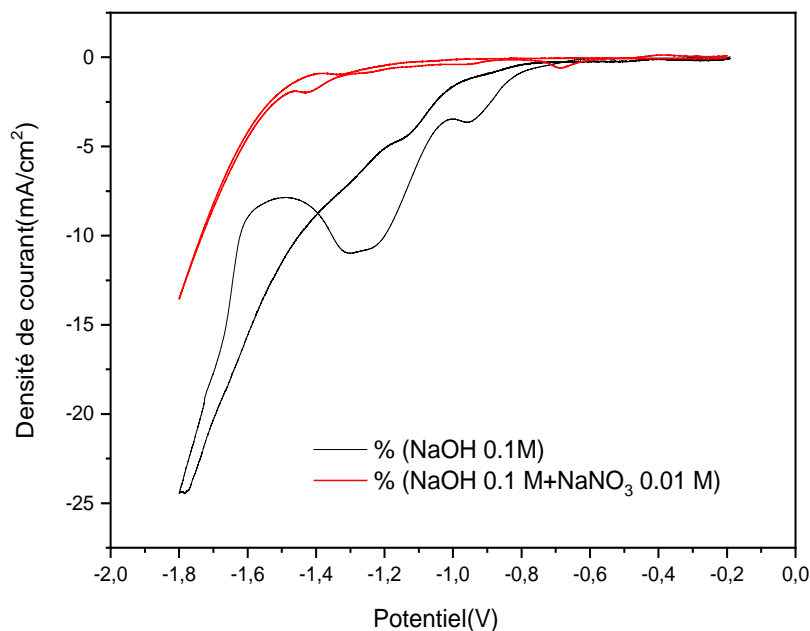


Figure III.1: CV de l'électrode de cuivre dans NaOH 0,1 M sans et avec NaNO₃ 0,01 M à $v=20 \text{ mVs}^{-1}$.

Les courbes CV sont obtenues par balayage cathodique à partir du potentiel stationnaire -200mV jusqu'à -1800mV / Ag/AgCl KCl saturé.

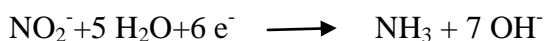
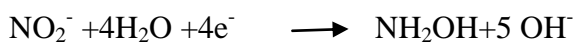
En absence de NO₃⁻ (Figure III.1. courbe rouge) on remarque deux pics situés à -680 et à -1400 mV qui ne peuvent être liés qu'à l'état de surface de l'électrode: des oxydes de cuivre.

L'évolution de l'H₂ débute à partir -1400 mV. Par contre, en présence de NO₃⁻ ; on observe l'apparition de plusieurs pics à différents intervalles de potentiels: 700-750, 900-950 et 1300-1500 mV indiquant la formation de plusieurs produits de réaction.

Lors du balayage retour les pics sont peu exprimés. Ce qui montre que le processus est irréversible.

Ainsi, l'électroréduction d'ions NO₃⁻ est possible en milieu alcalin 0.1M NaOH sur une électrode de cuivre.

Les pics que nous avons obtenus (figure III.1) sont identiques à ceux obtenus par les chercheurs [42,45,50,] lors de la réduction des ions nitrites en milieu alcalin. Ce qui prouve sans aucun doute que ces deux pics correspondent belle et bien à la formation de NO₂⁻ qui à son tour se réduit en NH₂OH et NH₃ selon les réactions suivantes :



III.1.1. Influence de la concentration des nitrates

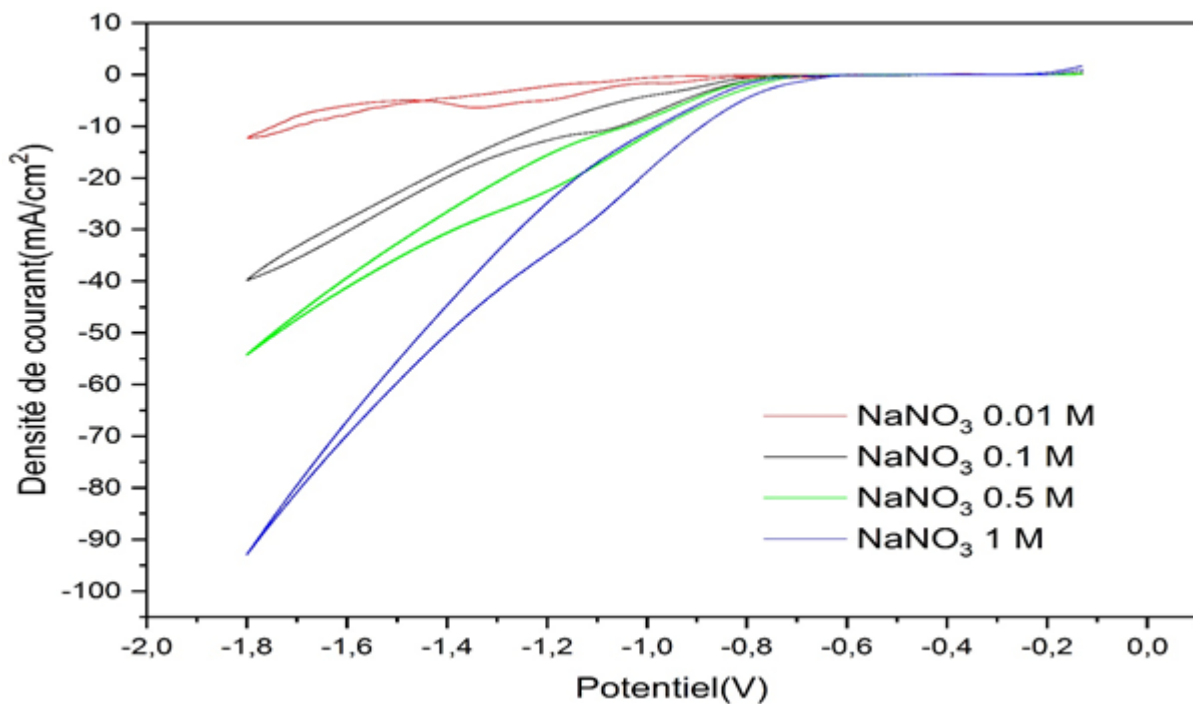


Figure III.2: Influence de la concentration de NaNO_3 sur l'électrode de cuivre dans un milieu alcalin à $v=20\text{mVs}^{-1}$

L'allure des courbes CV est fortement influencée par l'augmentation de la concentration des ions nitrates: les pics et les vagues deviennent peu clairs. Ceci est dû probablement à l'adsorption des ions NO_3^- qui modifie la cinétique électrochimique. Les fortes concentrations ne sont pas d'un intérêt pratique. Donc, pour la suite de notre recherche nous avons choisi la plus petite concentration qui modèle bien les eaux polluées par les nitrates.

III.1.2. Influence de la vitesse de balayage

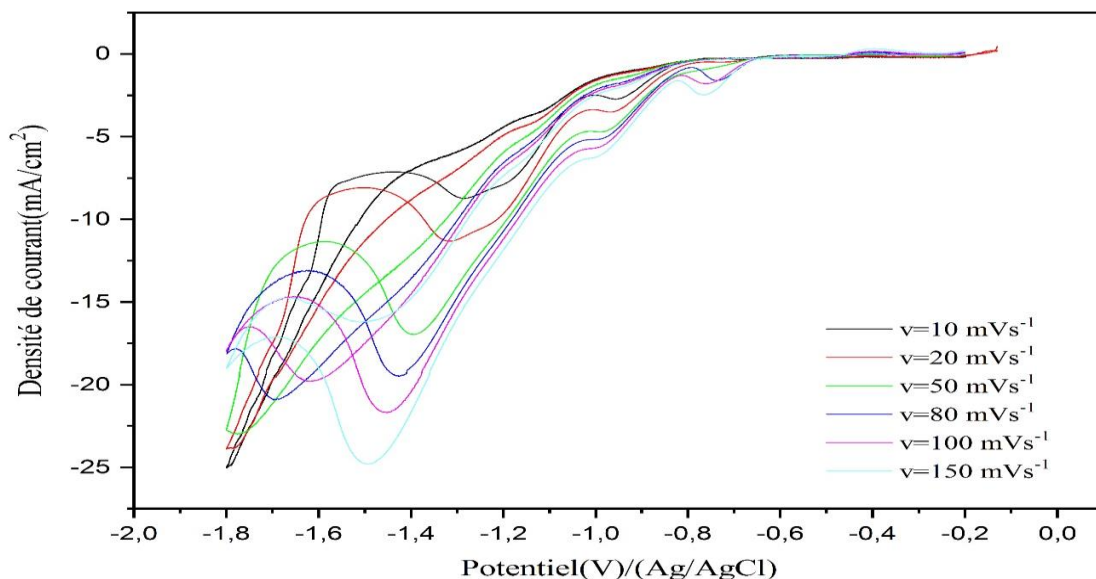


Figure III.3: Influence de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes d'électrode de cuivre dans: NaOH 0,1 M+NaNO₃ 0,01 M.

La variation de la vitesse de balayage a deux effets : d'une part le pic se déplace vers des potentiels plus négatifs et d'autre part le courant de pic devient plus important. Ces deux conditions sont suffisantes pour conclure, que ce processus est irréversible.

Lorsque le processus est contrôlé par la diffusion i_p varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage:

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 \alpha^{1/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2}$$

où i_p - le courant du pic(A) , α - le coefficient de transfert de charge, , D- le coefficient de diffusion de l'espèce ox ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

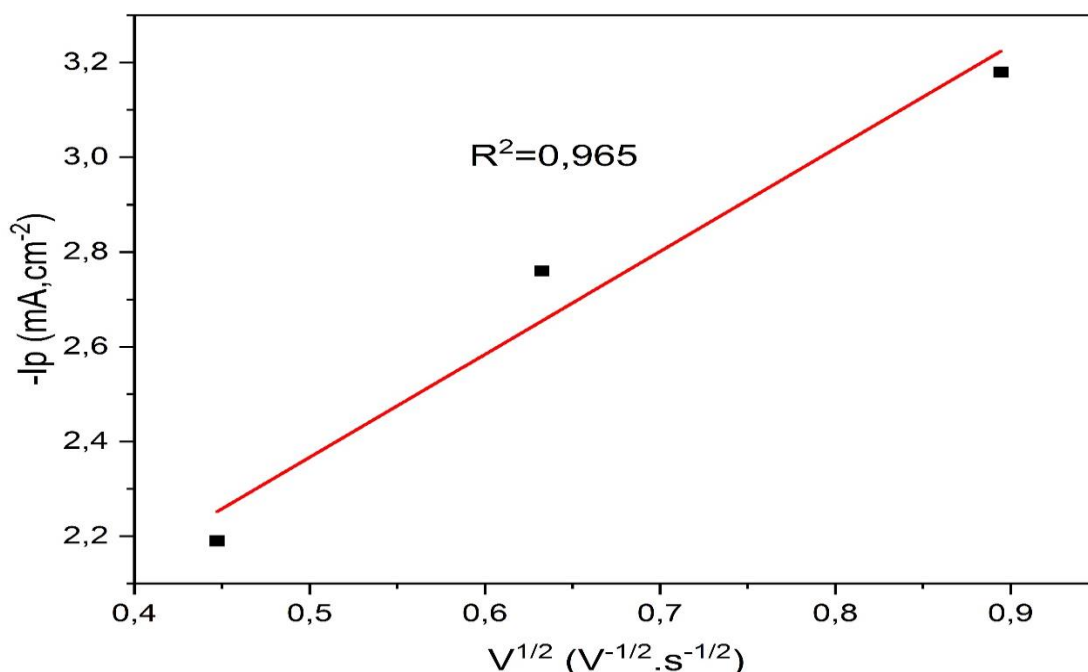


Figure III.3. Variation de l'intensité des pics cathodiques i_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$, sur Cu dans 0.01M NaNO₃ + 0.1 M NaOH; à 25°C.

Nous obtenons une linéarité entre i_p et $v^{1/2}$ (Figure III.3) ; ce qui confirme, encore une fois, que cette réaction est contrôlée par la diffusion.

III.2. Analyse par spectroscopie FTIR

Au cours d'électrolyse, la concentration des nitrates est suivie par FTIR au début et à la fin de l'électrolyse.

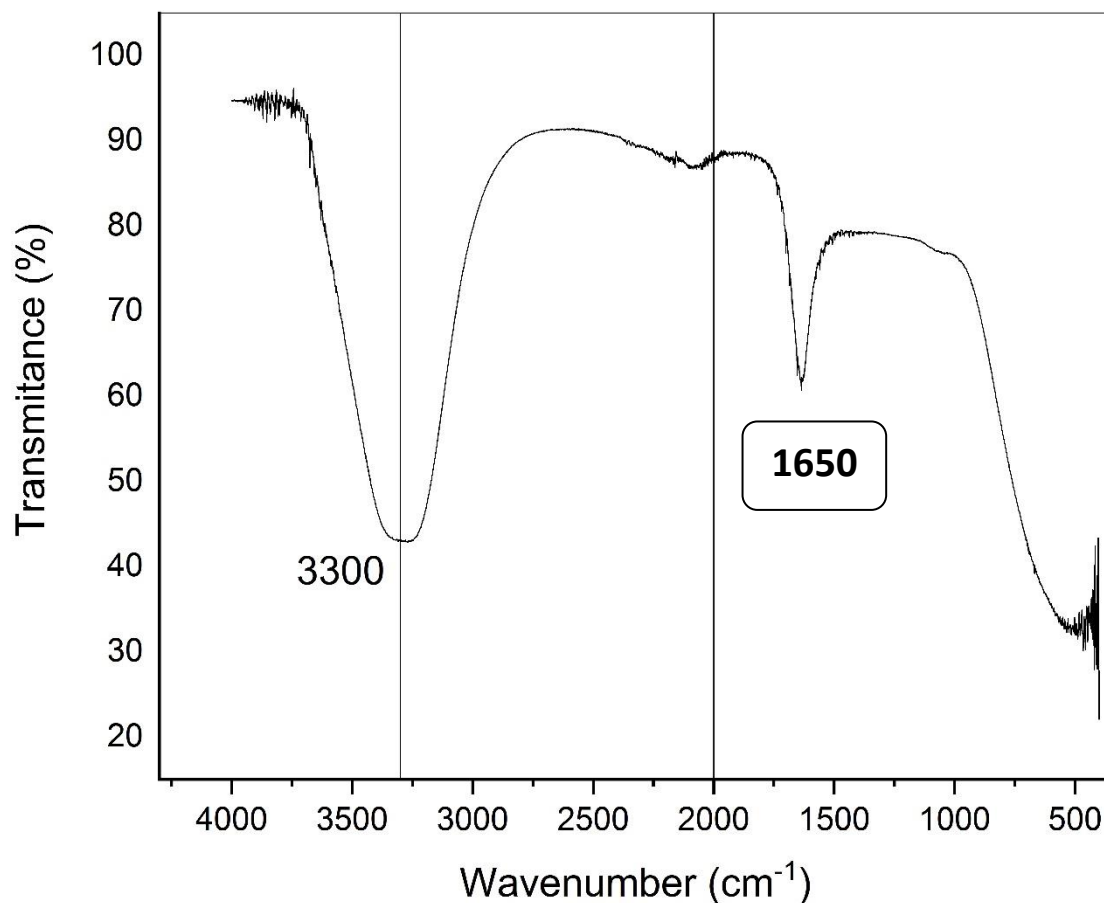


Figure III.4. Spectre FTIR de 0.001M NaNO₃

Le spectre FTIR du nitrate de sodium avant traitement par électrolyse est présenté sur la figure III.4. Le spectre présente un pic de vibration à 3300 cm⁻¹ qui est attribué à l'étirement O-H des molécules H₂O dû à l'absorption de l'eau. Le pic vibrationnel caractéristique pour l'étirement N = O est apparu à 1650 cm⁻¹ dans l'échantillon témoin de nitrate de sodium qui pourra être déplacé à une autre onde d'absorbance après traitement par électrolyse.

CONCLUSION

L'étude par CV de la réduction électrochimique d'ions nitrate à concentration 0.1 M dans NaOH 0.1 M sur l'électrode de cuivre, nous a permis de conclure:

1. La réaction d'électroréduction d'ions NO_3^- est possible dans le milieu: alcalin 0.1M NaOH sur une électrode de cuivre.
2. La présence de plusieurs pics à différents intervalles de potentiels: 700-750, 900-950 et 1300-1500mV indique la formation de plusieurs produits de réaction.
3. Cette réaction est irréversible et limitée par la diffusion des NO_3^- dans la solution. Donc l'agitation de l'électrolyte est indispensable.
4. L'analyse par spectroscopie FTIR après traitement par électrolyse pourrait être d'une grande utilité pour fixer les liaisons formées et confirmer les produits de l'électroréduction des nitrates sur l'électrode de Cu en milieu 0.1M NaOH.

Références :

1. J. Batista, A. Pintar et M. Ceh, *Catalysis Letters*, 43, 79-84. (1997).
2. F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda et J. Barbier, *J.Catal.*, 198, 309-318. (2001).
3. F. Epron, F. Gauthard et J. Barbier, *J.Catal.*, 206, 363-367. (2002).
4. S. Hoerold, K. D. Vorlop, T. Tacke et M. Sell, *Catalysis Today*, 17, 21-30. (1993).
5. S. Hoerold, T. Tacke et K. D. Vorlop, *Environ.Technol.*, 14, 931-939. (1993).
6. U. Prusse et K. D. Vorlop, *J.Mol.Catal.A: Chem.*, 173, 313-328. (2001).
7. T. Tacke et K. D. Vorlop, *DECHEMA Biotechnology Conferences*, 3, 1007-1010. (1989).
8. K. D. Vorlop et U. Prusse, *Catalytic Science Series*, 1, 195-218. (1999).
9. K. D. Vorlop et T. Tacke, *Chemie Ingenieur Technik*, 61, 836-837. (1989).
10. J. Warna, I. Turunen, T. Salmi et T. Maunula, *Chemical Engineering Science*, 49, 5763-5773. (1994).
11. A. Pintar, J. Batista, J. Levec et T. Kajiuichi, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 11, 81-98. (1996).
12. J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
13. Cours d'Electrochimie 3ème Licence Génie des Procédés 2019/2020 de Prof. Salhi R. Chapitre 1 : Rappels sur les solutions électrolytiques.
14. <http://talbourdel.yves.free.fr>. Chapitre 1 - chi 1 diapos chapitre Echi 1 mini, Electrochimie des solutions aqueuses p2.
15. J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).
16. M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars (1963).
17. Jasmine Briones, UC Davis 2012 Source: http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Electrolytic_Cells.
18. É. BARDEZ. Exercices & Problèmes, Chimie générale, Dunod, Paris, 2009.
19. L.J. Puckett, Identifying the major sources of nutrient water pollution, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 408-414.
20. L.J. Puckett, Identifying the major sources of nutrient water pollution, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 408-414.
21. L. Idrissi, Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium, Université Mohammed.
22. A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 493-504.
23. P. Levallois, M. Theriault, J. Rouffignat, S. Tessier, R. Landry, P. Ayotte, et al., Groundwater contamination by nitrates associated with intensive potato culture in Quebec, *Sci. Total Environ.* 217 (1998) 91-101.
24. B. Talhi, Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique, École de technologie supérieure, 2010.
25. W. J. S. Rutten, A. Van Sandwijk et G. Van Weert, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 87-92. (1999).
26. G. E. Dima, A. C. A. de Vooy et M. T. M. Koper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554-555, 15-23. (2003).
27. C. Polatides et G. Kyriacou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 421-427. (2005).
28. J. Vetter, *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 63, 1189-1191. (1959).
29. K. Vetter, *Z.physik.Chem.*, 194, 199-206. (1950).
30. Schmid G. Schmid fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 63, 1192-1196. (1959).
31. Z. Macova et K. Bouzek, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 1203-1211. (2005).
32. A. de Vooy, R. A. van Santen et J. A. R. van Veen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 154, 203-215. (2000).
33. Ghodbane O. Ghodbane, L. Roue et D. Belanger, *Chem.Mater.*, 20, 3495-3504. (2008).
34. O. Ghodbane, L. Roue et D. Belanger, *Chem.Mater.*, 20, 3495-3504. (2008).

35. Kvaratskheliya R. K. Kvaratskheliya, *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzinskoi SSR*, 50, 631-636. (1968) dès 1968.
36. et Z. Poorabedi, *Electrochimica Acta*, 24, 1253-1256. (1979).
37. B. Guenot. *Etude de matériaux catalytique pour la conversion électrochimique de l'énergie*, Chimie. Univ. Montpellier France 2017.
38. Journée « courants pulsées » , CRTI Surface Rhone-Aple, Avril 1990.
39. N. Ibl, *surface technology* (10, 81) 1980 .
40. A. Rodes, R. Gomez, J.M. Perez, J.M. Feliu, A. Aldaz, ' ' Ž. *Electrochim. Acta* 41 1996 729-745.
41. Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de reims champagne-ardenne discipline : chimie spécialité : sciences des matériaux, surfaces et interfaces présentée et soutenue publiquement par Lamia Allam (page 75) le 22 septembre 2021.
42. M. Paidar, K. Bouzek et H. Bergmann, *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)*, 85, 99-109. (2002).
43. J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton et M. F. Cardosi, *Analyst (Cambridge, United Kingdom)*, 125, 737-742. (2000).
44. . A.C.A. de Vooyo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 135 2000 205-220.
45. Badea G. E. Badea et T. Badea, *Scientific Bulletin - University \"Politehnica\" of Bucharest, Series B: Chemistry and Materials Science*, 65, 11-20. (2003).
46. Christophe J. Christophe, V. Tsakova et C. Buess-Herman, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)*, 221, 1123-1136. (2007).
47. Reyter, D., Bélanger, D. & Roué, L. Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution. *Electrochim. Acta* 53, 5977-5984 (2008).
48. Maurice, V., H-H. Strehlow, and P. Marcus. "In situ scanning tunneling microscope study of the passivation of Cu (111)." *Journal of the Electrochemical Society* 146.2 (1999): 524.
49. Nakayama, Shigeyoshi, et al. "Which is easier to reduce, Cu₂O or CuO?." *Journal of the Electrochemical Society* 154.1 (2006): C1.
50. Reyter, David, et al. "Electrochemically activated copper electrodes: surface characterization, electrochemical behavior, and properties for the electroreduction of nitrate." *Journal of the Electrochemical Society* 154.8 (2007): K36.
51. Borthen, Peter, et al. "In situ observation of the potential-dependent chemical state and structure of a Cu monolayer deposited on the surface of carbon-supported platinum clusters." *The Journal of Physical Chemistry B* 104.21 (2000): 5078-5083.
52. Dima, G. E., De Vooyo, A. C. A. & Koper, M. T. M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* 554-555, 15-23 (2003).
53. Reyter, David, et al. "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 596.1 (2006): 13-24.