

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie et Sciences du Vivant / Inorganique et Bio-Inorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**« Juan Francisco RIVERA ZAMBRANO »**

Thèse dirigée par « **Jean-Claude MOUTET** » et  
codirigée par « **Alain FAVRE-REGUILLON** »

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie Inorganique Rédox (CIRE)** du **Le Département de Chimie Moléculaire (DCM)**,  
dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant**

# Développement d'un Procédé d'Élimination de l'Arsenic en Milieu Aqueux, associant Électrocatalyse et Filtration

Thèse soutenue publiquement le **3 décembre 2012**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Jean-Marie HERRMANN**

Directeur de Recherche CNRS, IRCELYON, Rapporteur

**Monsieur Alain PAILLERET**

Maître de Conférences, UPMC Paris VI, Rapporteur

**Monsieur Marian CHATENET**

Professeur, Grenoble-INP, Examineur

**Monsieur Alain FAVRE-REGUILLON**

Maître de Conférences, CNAM-Paris, Directeur de Thèse

**Monsieur Jean-Claude MOUTET**

Professeur, UJF-Grenoble, Directeur de Thèse

*Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France /*

*Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP*



## Tables de Matières

Introduction Générale.....	v
----------------------------	---

### CHAPITRE 1

#### L'arsenic dans les eaux : spéciation, toxicité, distribution et élimination

<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Spéciation de l'arsenic en milieu aqueux.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Toxicité et risques pour la santé.....</b>	<b>4</b>
<b>1.4 Distribution mondiale des hautes concentrations en arsenic dans les eaux souterraines.....</b>	<b>6</b>
1.4.1 L'arsenic dans les zones minières et minéralisées.....	8
1.4.2 L'arsenic dans les eaux géothermiques.....	10
1.4.3 L'arsenic dans aquifères sédimentaires (du quaternaire).....	13
<b>1.5 Mécanismes de libération de l'arsenic.....</b>	<b>17</b>
1.5.1 Oxydation des minéraux sulfurés.....	17
1.5.2 Libération de l'arsenic à partir d'oxydes de fer dans des conditions réductrices.....	17
1.5.3 Libération de l'arsenic à pH élevé.....	19
1.5.4 Impact des activités de l'homme sur la libération de l'arsenic.....	20
<b>1.6 Elimination de l'arsenic(III) et de l'arsenic(V).....</b>	<b>21</b>
1.6.1 Oxydation de l'As(III) en As(V).....	22
1.6.2 Coagulation–Précipitation.....	25
1.6.3 Adsorption.....	25
1.6.4 Echange d'Ions.....	28
1.6.5 Procédés membranaires.....	29
1.6.6 Autres technologies émergentes.....	32
<b>1.7 Conclusion.....</b>	<b>33</b>
<b>1.8 Références.....</b>	<b>35</b>

## CHAPITRE 2

### **Oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposites polymère-oxyde de ruthénium ; couplage avec l'extraction en phase liquide assistée par des polyélectrolytes solubles pour l'élimination de l'arsenic.**

<b>2.1 Introduction</b> .....	43
<b>2.2 Polymères solubles dans l'eau ayant la capacité de complexer l'arsenic</b> .....	44
<b>2.3 Le procédé LPR (Liquid-phase Polymer-based Retention)</b> .....	45
2.3.1 Généralités sur le procédé LPR.....	45
2.3.2 Procédé LPR par lavage.....	47
2.3.3 Procédé LPR par enrichissement .....	48
2.3.4 Élimination de l'arsenic par LPR.....	49
<b>2.4 Electro-oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V) et couplage avec la technique LPR pour éliminer l'arsenic : résultats antérieurs du laboratoire</b> .....	51
2.4.1 Oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) par un matériau nanocomposite polymère-platine .....	51
2.4.2 Couplage de l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur un matériau nanocomposite polymère-Pt <sup>0</sup> avec son extraction par LPR .....	54
2.4.3 Conclusions.....	56
<b>2.5 Electrodes modifiées par des films de nanocomposite polymère-oxyde de ruthénium : synthèse, caractérisation et application en oxydation et élimination de l'arsenic</b> .....	57
2.5.1 Préparation des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly(pyrrole-alkylammonium)-oxyde de ruthénium .....	58
2.5.2 Caractérisation des nanocomposites par microscopie électronique MET .....	61
2.5.3 Caractérisation des nanocomposites par électrochimie .....	63
2.5.4 Oxydation électrocatalytique de As(III) en As(V) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly PN <sup>+</sup> -oxyde de ruthénium.....	65
2.5.5 Élimination de l'arsenic par LPR, combinée avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en arséniate sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -oxyde de ruthénium.....	70

<b>2.6 Conclusion</b> .....	72
<b>2.7 Références</b> .....	74

## **CHAPITRE 3**

### **Electrosynthèse et caractérisation d'électrodes modifiées par des films de nanocomposites polymère-oxyde d'iridium ; application à l'oxydation électrocatalytique de As(III) et à l'élimination de l'arsenic.**

<b>3.1 Introduction</b> .....	77
<b>3.2 Quelques généralités sur les matériaux d'électrode à base d'oxyde d'iridium</b> .....	79
<b>3.3 Electrodes modifiées par des nanocomposites polymère-oxyde d'iridium : synthèse, caractérisation, application en oxydation et élimination de l'arsenic</b> .....	80
3.3.1 Préparation des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -IrO <sub>x</sub> .....	80
3.3.2 Caractérisation des nanocomposites par microscopie électronique à transmission à la haute résolution (HR TEM) .....	84
3.3.3 Caractérisation électrochimique des films de nanocomposites .....	87
3.3.4 Oxydation électrocatalytique de As(III) en As(V) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly PN <sup>+</sup> -oxyde d'iridium .....	91
3.3.5 Élimination de l'arsenic par LPR, combinée avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en arséniate sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -IrO <sub>x</sub> .....	102
<b>3.4 Conclusion</b> .....	105
<b>3.5 Références</b> .....	106

## CHAPITRE 4

### Conclusions et perspectives

<b>4.1 Conclusions</b> .....	109
<b>4.2 Perspectives : application en catalyse d'oxydation de l'eau des nanocomposites polymère-oxyde métallique</b> .....	111
4.2.1 Les oxydes métallique et leurs matériaux dérivés en catalyse d'oxydation de l'eau .....	111
4.2.2 Oxydation électrocatalytique de l'eau sur les films nanocomposites polymère-oxyde d'iridium.....	112
<b>4.3 Références</b> .....	120

## PARTIE EXPERIMENTALE

### I. Réactifs et instrumentation électrochimique

I.1 Produits chimiques et réactifs.....	122
I.2 Électrodes, cellules et instrumentation électrochimique.....	122
I.3 Préparation des électrodes modifiées par des films de nanocomposites.....	123
I.3.1 Nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -RuO <sub>x</sub> .....	123
I.3.2 Nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -IrO <sub>x</sub> .....	124
I.4 Technique LPR .....	125
I.5 Dosage de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique .....	126
I.5.1 Préparation des solutions étalons pour l'analyse de l'arsenic par absorption atomique.....	126
I.6 Microscopie Electronique (MET).....	126
I.7 Références.....	127

# INTRODUCTION GENERALE

Durant les dernières décennies, un grand intérêt a été porté à la recherche sur la présence et le comportement de l'arsenic dans l'environnement en raison des graves problèmes posés par cet élément très toxique, dont l'élimination des milieux pollués est devenu un enjeu mondial de première importance. Ce constat explique le nombre croissant de recherches relatives au développement de nouvelles technologies pour l'extraction de l'arsenic inorganique présent dans les eaux usagées, l'eau potable et les effluents industriels, sous la forme d'espèces oxy-anioniques dans lesquelles l'arsenic est principalement aux degrés d'oxydation +III et +V. Un autre constat est que les espèces de l'arsenic(V), plus fortement chargées que celles de l'arsenic(III), sont moins toxiques et surtout plus faciles à complexer et à éliminer. C'est pour cela qu'une étape de pré-oxydation de As(III) en As(V) est souvent indispensable pour améliorer les divers procédés d'élimination de l'arsenic.

Le premier chapitre de ce mémoire résume les différents aspects relatifs à l'arsenic dans l'environnement, de sa toxicité et des risques sanitaires dont il est responsable aux principales technologies, éprouvées ou émergentes, développées pour son élimination, en passant par les mécanismes de sa libération naturelle ou dus à l'activité humaine.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la synthèse électrochimique et la caractérisation par microscopie électronique haute résolution de matériaux d'électrode du type composite polymère-oxyde de ruthénium, ainsi que leur activité rédox en milieu aqueux. Nous présentons aussi dans ce chapitre l'application de ces matériaux nanocomposites comme matériaux d'électrode pour l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) en arsenic(V) en milieu acide, à l'échelle analytique et préparative. La combinaison de cette oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) avec la technique d'ultrafiltration LPR (Liquid phase Polymer-assisted Retention) nous a permis de confirmer tout l'intérêt de cette approche pour éliminer l'arsenic des milieux aqueux.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse électrochimique de matériaux d'électrode nanostructurés constitués d'une dispersion très homogène de nanoparticules d'oxyde d'iridium dans une matrice polymère. Ces nanocomposites, bien caractérisés par microscopie à balayage à haute résolution, ont également montré une excellente activité rédox en milieu aqueux et une grande activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'arsénite en arséniate. Contrairement aux matériaux d'électrode à base d'oxyde de ruthénium, ces nanocomposites polymère-oxyde d'iridium sont apparus performants pour l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic en milieu neutre ou faiblement basique, donc à des pH compatibles avec une élimination efficace de l'arsenic(V) par LPR.

Enfin, dans un dernier chapitre de conclusions et perspectives nous présentons quelques résultats préliminaires qui démontrent que ces matériaux d'électrode nanocomposites, en particulier ceux à base d'oxyde d'iridium, constituent des anodes stables et efficaces pour l'oxydation catalytique à 4 électrons de l'eau en dioxygène et présentent un fort intérêt potentiel pour l'élaboration de cellules (photo)électrochimique pour la production de "combustibles solaires" (solar fuels).

## **CHAPITRE 1**

**L'arsenic dans les eaux : spéciation, toxicité,  
distribution et élimination.**



## Contenu

CHAPITRE 1 .....	1
1 L'arsenic dans les eaux : Spéciation, toxicité, distribution et élimination. ....	1
1.1 Introduction .....	1
1.2 Spéciation de l'arsenic en milieu aqueux .....	2
1.3 Toxicité et risques pour la santé .....	4
1.4 Distribution mondiale des hautes concentrations en arsenic dans les eaux souterraines.....	6
1.4.1 L'arsenic dans les zones minières et minéralisées.....	8
1.4.2 L'arsenic dans les eaux géothermiques.....	10
1.4.3 L'arsenic dans aquifères sédimentaires (du quaternaire).....	13
1.5 Mécanismes de libération de l'arsenic.....	17
1.5.1 Oxydation des minéraux sulfurés .....	17
1.5.2 Libération de l'arsenic à partir d'oxydes de fer dans des conditions réductrices	17
1.5.3 Libération de l'arsenic à pH élevé .....	19
1.5.4 Impact des activités de l'homme sur la libération de l'arsenic.....	20
1.6 Elimination de l'arsenic(III) et de l'arsenic(V).....	21
1.6.1 Oxydation de l'As(III) en As(V).....	22
1.6.2 Coagulation–Précipitation.....	25
1.6.3 Adsorption.....	25
1.6.4 Echange d'Ions.....	28
1.6.5 Procédés membranaires.....	29
1.6.6 Autres technologies émergentes.....	32
1.7 Conclusion.....	33
1.8 Références .....	35

## Figures

<b>Figure 1-1</b> Diagramme potentiel-pH de l'arsenic 1 mM en milieu aqueux dans un système contenant 0,1 M NaCl, à 20°C et sous 1 bar de pression totale [3, 4].....	2
<b>Figure 1-2</b> Diagramme potentiel-pH d'un système As-Fe incluant l'oxyde ferrique hydraté. L'oxyde ferrique hydraté (HfO: (Fe(OH) <sub>3</sub> ) précipite et adsorbe les espèces As(V) et As(III) ; sous des conditions fortement réductrices HfO ne précipite pas et n'absorbe pas l'arsenic [3].	3
<b>Figure 1-3</b> Régions du monde où sont reconnus des problèmes dûs à une contamination par l'arsenic supérieure à 50 µg/L, dans les eaux souterraines et dans l'environnement[4].....	7
<b>Figure 1-4</b> Distribution de l'arsenic dans les eaux souterraines au Bangladesh [41].....	15
<b>Figure 1-5</b> Processus d'oxydoréduction (a) abiotiques et (b) biotiques qui influent sur le devenir de l'arsenic dans l'environnement [50] .....	18
<b>Figure 1-6</b> Procédé artisanal d'élimination de l'arsenic par oxydation photochimique [67]..	24
<b>Figure 1-7</b> Dispositifs appliqués au Vietnam pour l'élimination de l'arsenic par adsorption sur du sable enrobé de Fe(II) [80]. ; le Fe(II) et l'As(III) dissous sont oxydés et le Fe(III) forme un hydroxyde solide brun, peu soluble, sur lequel d'adsorbe d'arsenic ; les photos montrent une précipitation passive dans un bassin de décantation (en haut) et une unité de filtre à sable (en bas). .....	28
<b>Figure 1-8</b> Schéma d'un processus d'élimination de l'arsenic associant micelles et membrane d'ultrafiltration [102].....	31

## Tables

<b>Tableau 1-1</b> Concentration d'arsenic dans l'urine, les cheveux et les ongles de personnes contaminées, dans diverses régions du monde, par ingestion d'eau potable [28].....	5
<b>Tableau 1-2</b> Concentrations en arsenic dans divers minéraux [4]. .....	9
<b>Tableau 1-3</b> Arsenic d'origine naturelle dans les eaux souterraines dans le monde (dans certains cas d'origine minière) [4]. .....	11
<b>Tableau 1-4</b> Classification des procédés de filtration, par type de membrane [59].....	30

# CHAPITRE 1

## **L'arsenic dans les eaux : spéciation, toxicité, distribution et élimination.**

### ***1.1 Introduction***

Durant les dernières décennies, un grand intérêt a été porté à la recherche sur la présence et le comportement de l'arsenic dans l'environnement. Les problèmes environnementaux posés par l'arsenic ont été reconnus et documentés dans de nombreux pays à travers le monde. L'arsenic peut être mobilisé naturellement dans l'eau et les sols par des processus de météorisation (la météorisation rassemble l'ensemble des processus mécaniques, physico-chimiques ou biologiques de réduction élémentaire des roches et des minéraux à la surface de la Terre) et par l'activité microbienne. La pollution par l'arsenic peut aussi être causée par des activités anthropiques telles que l'extraction des métaux et l'exploitation des eaux souterraines. Dans certains cas elle est due à l'utilisation de pesticides à base d'arsenic dans l'agriculture et pour la préservation des forêts. Les rôles respectifs de ces processus varient d'une région à une autre.

L'eau potable constitue une voie importante de l'exposition à l'arsenic chez les humains. La norme actuelle établie par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, ou WHO) pour l'arsenic dans l'eau potable est de 10 µg/L [1], alors qu'elle était de 50 µg/L en 1993. De son côté l'Agence U.S. de Protection de l'Environnement (EPA) a également établi une nouvelle norme, dans la gamme 2 à 20 ppb [2]. La plupart des pays industrialisés prennent la valeur de 10 ppb établie par l'OMS comme limite légale, mais beaucoup de pays en voie de développement continuent d'utiliser la valeur de 50 µg/L proposée avant 1993 comme norme nationale, en raison des difficultés liées à la détection et à l'élimination de ce polluant.

Les eaux souterraines sont généralement plus vulnérables à la contamination que les eaux de surface, à cause de leur interaction avec les minéraux aquifères qui conduit à la libération d'arsenic dans des conditions physico-chimiques favorables. Au niveau mondial il est reconnu que la plupart de problèmes de la santé dus à l'arsenic sont liés à la consommation à long terme des eaux souterraines. Les cas les plus graves de

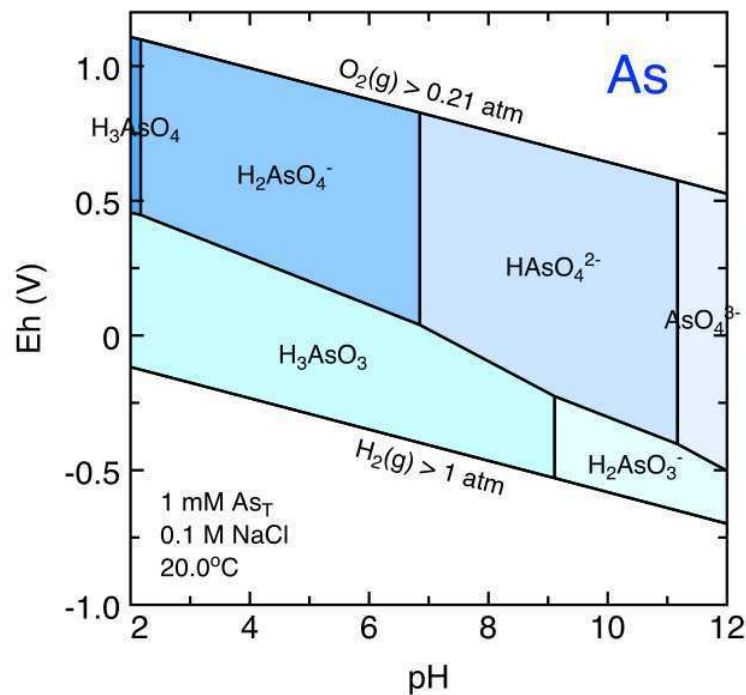
contamination de l'eau souterraine se produisent dans les aquifères d'Asie (en particulier au Bangladesh, en Chine, Inde et Népal) et en Amérique latine (Argentine, Chili, Mexique).

La caractérisation et la spéciation de l'arsenic dans les régions touchées à travers le monde ont été évalués au cours des dernières décennies, ainsi que les processus qui contrôlent la mobilité de l'arsenic dans les eaux souterraines et les aquifères.

## 1.2 Spéciation de l'arsenic en milieu aqueux

Dans l'environnement, l'arsenic est présent principalement sous forme inorganique et dans différents états d'oxydation, mais surtout comment arsénite (état d'oxydation +3) et arséniate (état d'oxydation +5). Les formes organiques de l'arsenic sont rarement présentes en quantités significatives dans les eaux souterraines, mais peuvent devenir plus importantes dans les eaux touchées par la pollution industrielle.

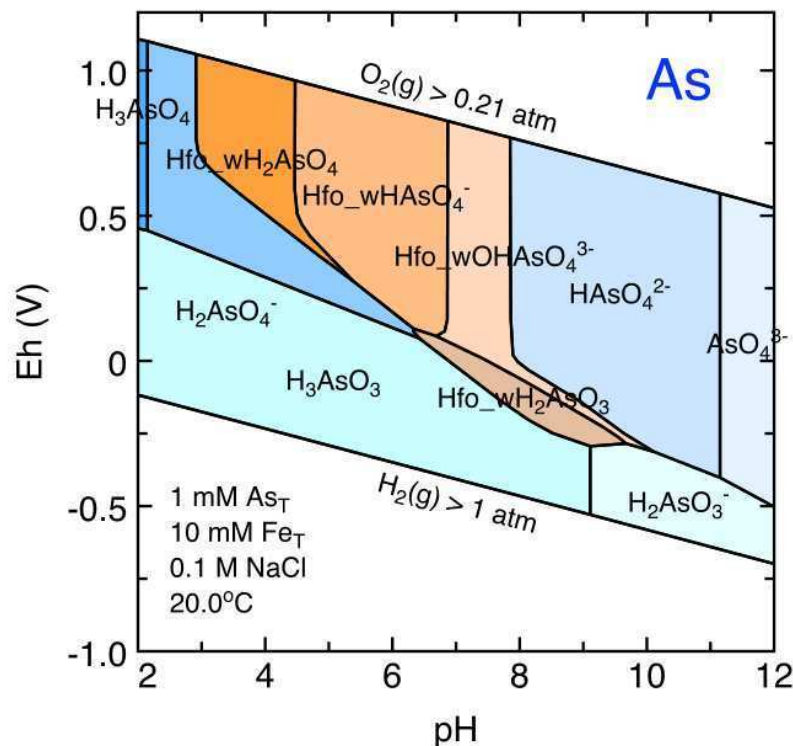
Dans des conditions oxydantes, à l'équilibre thermodynamique l'arsenic inorganique est principalement présent en milieu aqueux sous la forme d'oxyanions arséniate ( $\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^-$  ou  $\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$ , selon le pH). Sous conditions réductrices et sur une large gamme de pH, l'espèce non chargée arsénite  $\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$  prédomine (Figure 1-1).



**Figure 1-1 :** Diagramme potentiel-pH de l'arsenic 1 mM en milieu aqueux dans un système contenant 0,1 M NaCl, à 20°C et sous 1 bar de pression totale [3, 4].

Cependant, l'équilibre thermodynamique dans les systèmes naturels n'est pas toujours réalisé en raison de la cinétique lente de ce processus rédox. Des études récentes suggèrent que la cinétique d'oxydo-réduction peut être accélérée par l'activité microbienne, certaines bactéries anaérobies utilisant l'oxydation de l'arsénite [5, 6] et la réduction de l'arséniate comme «nutriment» [7]. Cependant l'oxydation de l'arsenic(III) est principalement catalysée par des oxydes métalliques, en particulier ceux du manganèse [6, 8]. Les taux d'oxydation de l'arsénite sont dépendants du pH, cette réaction étant plus lente dans des conditions acides [8].

L'adsorption de l'arsenic joue un rôle important dans sa spéciation. Les oxydes de fer amorphes sont connus pour avoir de grande capacité d'adsorption de l'arsenic et donc pour exercer une forte influence sur sa mobilité. La Figure 1-2 montre les espèces prédominantes dans le système As-Fe-H<sub>2</sub>O, où l'adsorption d'espèces de l'arsenic sur l'oxyde ferrique hydraté (Hfo) est prise en considération. Ce diagramme potentiel-pH illustre la forte capacité d'adsorption du Hfo pour l'arsenic (en particulier l'arséniate), principalement à pH presque neutre et dans des conditions oxydantes.



**Figure 1-2 :** Diagramme potentiel-pH d'un système As-Fe incluant l'oxyde ferrique hydraté. L'oxyde ferrique hydraté (Hfo : (Fe(OH)<sub>3</sub>) précipite et adsorbe les espèces As(V) et As(III) ; sous des conditions fortement réductrices Hfo ne précipite pas et n'absorbe pas l'arsenic [3].

La forte tendance à l'adsorption de l'arsenic sur les oxydes de fer à pH presque neutre et dans des conditions oxydantes est un facteur important, qui est responsable de la faible concentration d'arsenic dans la plupart des eaux souterraines naturelles. Par contre, dans des conditions oxydantes les espèces de l'arsenic prédominent en milieu aqueux aussi bien aux pH élevés (en raison de la forte répulsion électrostatique entre ces espèces anioniques et les charges négatives en surface de l'oxyde) qu'aux pH faibles (à cause de l'instabilité et de la dissolution des oxydes de fer en milieu acide). De même, dans des milieux fortement réducteurs l'arsénite prédomine en phase aqueuse, en raison de l'instabilité des oxydes de fer dans ces conditions.

### ***1.3 Toxicité et risques pour la santé***

La contamination de l'eau par l'arsenic est un problème mondial, qui est devenu un enjeu social et technologique important. Depuis les années 1980, les pires problèmes de santé dus à contamination de l'eau par l'arsenic ont été détectés au Bangladesh. Des examens cliniques ont révélé de nombreuses pathologies, telles que hyperpigmentation, kératose, anémie, sensations de brûlure et de sécheresse de la bouche, de la gorge et des yeux, gonflement des jambes, fibrose du foie, maladies pulmonaires chroniques, neuropathies, cancers de la peau, des poumons, de la vessie, du foie et des reins, gangrène des orteils, vomissements et diarrhées [9-13]. Ces problèmes ont également été signalés ces dernières années dans plusieurs parties du monde, comme aux Etats-Unis, en Chine, au Chili, à Taïwan, au Mexique, en Argentine, en Pologne, au Canada, en Hongrie, au Japon et en Inde [14-26].

C'est pour ces raisons que l'OMS et l'EPA ont réduit le taux maximal admissible d'arsenic dans l'eau potable de 50 à 10 µg/L [1, 2], après avoir vérifié le caractère cancérigène de l'arsenic ingéré et son rôle dans des maladies du foie, du poumon et des reins, ainsi que dans d'autres problèmes cutanés [27]. Cependant, il y existe encore de nombreuses oppositions à ces nouvelles normes, car elles posent un sérieux problème technologique et économique.

L'empoisonnement à l'arsenic se produit généralement par ingestion d'aliments ou de boissons contaminées. Le Tableau 1-1 [28] rassemble des données concernant les

concentrations d'arsenic dans l'urine, les cheveux et les ongles, pour des personnes affectées par l'ingestion d'arsenic contenu dans des eaux contaminées, dans différents pays.

**Tableau 1-1 :** Concentration d'arsenic dans l'urine, les cheveux et les ongles de personnes contaminées, dans diverses régions du monde, par ingestion d'eau potable [28].

<b>EMPLACEMENT</b>	<b>Conc. Dans l'urine (mg / l)</b>	<b>Conc. dans les cheveux (mg / kg)</b>	<b>Conc. dans les ongles (mg / kg)</b>
<b>Fairbanks, Alaska</b>	0,178	1,0	4,0
<b>Millard County, Utah (USA)</b>	0,025 à 0,66	0,10 à 4,7	----
<b>Antofagasta, au Chili</b>	0,025 à 0,77	4,0 à 83,4	----
<b>Lassen County, Ca (USA)</b>	----	0,01 à 2,0	----
<b>Taiwan</b>	0,036 à 0,259	----	----
<b>West Bengal, Inde</b>	0,03 à 2,0	1,81 à 31,05	1,47 à 52,03
<b>Bangladesh</b>	0,05 à 9,42	1,1 à 19,84	1.3 à 33.98

La toxicologie de l'arsenic est un phénomène complexe ; généralement il y a quatre étapes reconnues pour l'intoxication chronique par l'arsenic (arsenicosis) [12, 13, 27].

1. Préclinique : aucun symptôme, mais l'arsenic peut être détecté dans des échantillons d'urine ou de tissus corporels.
2. Clinique : le symptôme le plus fréquent est le noircissement de la peau (mélanose), souvent observé sur les paumes, des taches sombres sur la poitrine, le dos, les membres ou les gencives ; des œdèmes (gonflement des mains et des pieds) ont également été signalés. Un symptôme plus grave est la kératose, ou durcissement de la peau dans les nodules, souvent sur la paume des mains et la plante des pieds ; l'OMS estime que cette étape nécessite 5-10 ans d'exposition à l'arsenic.
3. Complications : les symptômes cliniques deviennent plus prononcés et des organes internes sont touchés : des phénomènes d'hypertrophie du foie, des reins et de la rate ont été signalés. Certaines recherches indiquent que la conjonctivite, la bronchite et le diabète peuvent être aussi liées, à ce stade, à l'ingestion d'arsenic.
4. Malignité : les personnes touchées développent gangrène ou cancers de la peau, poumon ou vessie.

De nombreuses maladies causées par empoisonnement à l'arsenic sont signalées dans le monde. En Antofagasta, au Chili, plus de 12% de la population présentent des manifestations dermatologiques liées à la consommation d'eau polluée par l'arsenic [29].

A Taiwan, l'exposition à l'arsenic par l'eau potable (eaux souterraines) a provoqué une grave maladie des vaisseaux sanguins conduisant à la gangrène, connue sous le nom «maladie du pied noir» [21]. Selon certaines estimations, au Bangladesh 6500 personnes meurent d'un cancer chaque année à cause de l'arsenic dans l'eau potable, environ 200000 décès par cancer étant prévus sur une période de 50 ans [12].

### ***1.4 Distribution mondiale des hautes concentrations en arsenic dans les eaux souterraines***

Bien que plusieurs cas de contamination des eaux souterraines aient été signalés, la concentration en arsenic dans les eaux souterraines est généralement faible ou très faible. La plupart des eaux souterraines présentent des concentrations inférieures à la valeur de 10 µg/L recommandée par l'OMS pour l'eau potable. Cependant une étude sur 20000 échantillons d'eaux souterraines provenant de puits d'approvisionnement public aux Etats-Unis a montré que 11% dépassaient 10 µg/L et 2% 50 µg/L, tandis que 55% contenaient 1 µg/L ou même moins[14]. De même, à partir de 1200 analyses des eaux souterraines provenant de différents aquifères en Angleterre et au Pays de Galles [17], il a été montré que 6% présentaient des concentrations excédant 10 µg/L d'arsenic et que 1% en contenait plus de 50 µg/L, tandis que 68% présentaient des concentrations de 1 µg/L ou moins. Cette distribution est due en grande partie aux différences de répartition de l'arsenic dans les minéraux solides, en particulier dans les oxydes de fer, ainsi qu'au pH et au caractère plus ou moins oxydo-réducteur des eaux souterraines.

Les régions contenant des minéraux soufrés sont confrontées à des problèmes de pollution par l'arsenic. Ces minéraux peuvent en effet contenir des concentrations très élevées en arsenic et leur oxydation au cours du processus de météorisation peut conduire à sa libération. Les taux de dissolution des minéraux, donc la contamination par l'arsenic, peuvent augmenter dans ces zones à cause de l'activité minière, particulièrement dans l'eau associée aux résidus miniers.

Une carte de la répartition des cas documentés de contamination par l'arsenic des eaux souterraines et de l'environnement est montrée dans la Figure 1-3. Bon nombre de ces cas sont liés à minéralisation et à l'activité minière associée. Ils concernent plusieurs régions des Etats-Unis et du Canada, le nord du Burkina Faso, la région de Lavrion en Grèce,



Chattisgarh en Inde, la région Zimapán au Mexique, le nord du Chili, le district Ron Phibun en Thaïlande, ainsi que certaines parties du sud-ouest de l'Angleterre [4, 14, 17-23, 29]. Dans certaines zones les fortes concentrations en arsenic sont associées à la présence de fluides géothermiques. C'est par exemple le cas dans certaines régions des États-Unis [5], en Amérique Centrale [24], au Japon et en Nouvelle-Zélande [25]. La contamination des sols et des eaux peuvent être graves dans ces zones, au moins localement, avec un effet négatif sur la santé humaine.

Dans d'autres régions, l'important taux d'arsenic dans les eaux souterraines n'est pas associé à la minéralisation ou l'activité géothermique, mais provient d'aquifères qui sont une source majeure d'eau potable pour les populations locales. Ces aquifères sont touchés par la pollution dans certaines régions de l'Argentine, du Chili, du Mexique, des États-Unis, de la Hongrie, de la Roumanie, du Bangladesh, de l'Inde, du Népal, de la Birmanie, du Cambodge, du Pakistan, de la Chine et du Vietnam [4, 30-32] (Figure 1-3). De fortes concentrations en arsenic dans plusieurs de ces aquifères ont été décelées à partir de l'identification des problèmes de santé. Certaines pollutions ont été récemment mises en évidence grâce à des programmes de dépistage aléatoire de l'arsenic dans des eaux souterraines.



**Figure 1-3 :** Régions du monde où sont reconnus des problèmes dus à une contamination par l'arsenic supérieure à 50 µg/L, dans les eaux souterraines et dans l'environnement[4].

De nombreuses différences existent entre les conditions hydrogéologiques et géochimiques pour ces régions, mais quelques similitudes notables sont apparentes. La plupart de ces régions sont de jeunes sédiments non consolidés, généralement de l'âge quaternaire (12000 ans A.C.). Les aquifères concernés se trouvent principalement dans des bassins intérieurs fermés dans des zones arides ou semi-arides, comme par exemple en Argentine, au Mexique et sud-ouest des Etats-Unis [33, 34], ou dans des plaines alluviales et des deltas, comme par exemple la plaine de la Rivière Jaune, les deltas du Bengale, de l'Irrawaddy, de la Red River, ou la vallée du Mékong [21, 32, 35-37]. Les fortes concentrations en arsenic dans les eaux souterraines se trouvent principalement dans des conditions oxydantes et à pH élevé, ou sous des conditions fortement réductrices. Quelques études bien documentées pour ces types de terrains sont décrites dans les paragraphes suivants.

#### **1.4.1 L'arsenic dans les zones minières et minéralisées**

L'arsenic est présent comme un constituant important dans plus de 200 minéraux, provenant essentiellement de minerais ou de leurs produits de météorisation. Ils comprennent l'arsenic élémentaire, les arséniures, les sulfures, les oxydes, les arsénates et arsénites. Ces minéraux, relativement rares dans la nature, sont concentrés dans certaines zones minières. Les plus abondants minerais d'arsenic sont l'arsénopyrite et de la pyrite arsénienne, combinaisons de l'arsenic avec du fer et du soufre. L'arsenic peut aussi être présent à des concentrations élevées dans tous les minéraux soufrés, le plus abondant étant la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Les concentrations en arsenic dans la pyrite, la chalcopyrite, la galène et la marcassite sont très variables (Tableau 1-2). Des concentrations élevées en arsenic peuvent également être trouvées dans de nombreux minéraux oxydés et dans des oxydes métalliques hydratés (Tableau 1-2), en particulier ceux qui sont formés par la météorisation de minéraux sulfurés primaires. Dans l'ensemble, les sulfures et oxydes de fer constituent les plus importantes sources d'arsenic dans les eaux souterraines et peuvent ultérieurement être la cause de problèmes dans l'environnement. Les régions minières et minéralisées les plus affectées par la contamination par l'arsenic et pour lesquelles cette pollution est la mieux documentée, sont les régions de Ron Phibun en Thaïlande et quelques villages du Burkina Faso.

**Tableau 1-2 : Concentrations en arsenic dans divers minéraux [4].**

<b>MINÉRAUX</b>	<b>Gamme de concentration en As (mg/kg)</b>	<b>MINÉRAUX</b>	<b>Gamme de concentration en As (mg/kg)</b>
<b>Sulphides</b>		<b>Oxydes</b>	
Pyrite	100 – 120,000	Haematite	up to 29,000
Pyrrhotite	5 – 100	Iron(III) oxyhydroxide	up to 76,000
Marcasite	20 – 276,000	Magnetite	2.7–41
Galena	5 – 10,000	Maghemite	up to 186,000
Sphalerite	5 – 17,000		
Chalcopyrite	10 – 5000		
<b>Silicates</b>		<b>Carbonates</b>	
Quartz	0.4 – 1.3	Calcite	1–8
Feldspar	<0.1 – 2.1	Dolomite	<3
Biotite	1.4	Siderite	<3
Amphibole	1.1–2.3		
Olivine	0.08 – 0.17		
Pyroxene	0.05 – 0.8		
<b>Sulphates</b>		<b>Autres</b>	
Gypsum/anhydrite	<1–6	Apatite	<1–1000
Barite	<1–12	Halite	<3–30
Jarosite	34–1000	Fluorite	<2

#### 1.4.1.1 Ron Phibun, Thaïlande

Chez les résidents du district de Ron Phibun, en Thaïlande, les premiers problèmes de santé liés à l'arsenic dans l'eau potable ont été reconnus en 1987 (Figure 1-3). Des troubles de la peau causés par l'arsenic, comme la kératose et la mélanose, ont été diagnostiqués chez plus de 1000 personnes dans la proximité de Ron Phibun. Lorsque ces problèmes ont été mis en évidence pour la première fois, il a été estimé qu'environ 15000 personnes buvaient de l'eau contenant plus de 50 µg/L d'arsenic [23].

La zone touchée se situe dans la ceinture de l'étain, la pollution étant due à minéralisation primaire des composés Sn-W-As et à l'exploitation depuis plus de 100 ans des dépôts d'étain alluvial. Les conséquences des opérations minières étaient l'accumulation de déchets de traitement de minerais riches en arsénopyrite et pyrite, pouvant contenir jusqu'à 30% d'arsenic [22]. Les sols alluviaux pouvaient également contenir jusqu'à 0,5% d'arsenic [23]. De fortes concentrations en arsenic, résultant de l'oxydation naturelle de l'arsénopyrite, ont été trouvées dans les eaux de surface et les eaux

souterraines peu profondes autour de la région minière [23]. Les concentrations en arsenic pouvaient atteindre jusqu'à 5100 µg/L dans les eaux souterraines peu profondes (<15 m de profondeur) et jusqu'à 580 µg/L dans eaux de surface [22]. Dans ces aquifères, qui présentent généralement des propriétés oxydantes, des concentrations en nitrates jusqu'à 8,9 mg/L et de faibles concentrations en fer (<0,4 mg/L), l'arsenic est présent principalement sous forme d'espèces solubles au degré d'oxydation +V. Mais, en raison des problèmes environnementaux et de leur effet négatif sur la santé, l'activité minière dans la région a cessé et des mesures d'assainissement ont été entreprises [23].

#### **1.4.1.2 Burkina Faso**

Bien que des investigations menées dans les années 1970 aient révélé la présence de fortes concentrations en arsenic dans les eaux de trois forages d'un village du centre du Burkina Faso, peu de recherches avaient été conduites dans les eaux souterraines de ce pays [18]. Ces dernières années, de fortes concentrations en arsenic ont été mises en évidence dans des eaux souterraines du nord du Burkina Faso et des recherches intensives sont actuellement menées. Dans les zones minéralisées du Burkina Faso, l'arsenic provient essentiellement des sulfures oxydés. L'arsenic est se trouve en particulier dans des sédiments de roches volcaniques qui contiennent des minerais d'or et des sulfures. Bien qu'encore artisanale, l'extraction de l'or est en pleine expansion depuis les années 80. Les minéraux soufrés présents dans les filons contiennent de la pyrite et de l'arsénopyrite. Une étude des eaux souterraines de la région montre que l'arsenic est présent dans une gamme de concentration comprise entre 0,5 à 1630 µg/L [18]. D'après les données disponibles, l'eau souterraine semble être principalement oxydante, avec de l'oxygène dissous présent dans la plupart des échantillons et des concentrations en nitrates comprises entre 1,1 et 2,1 mg/L. Comme à Ron Phibun en Thaïlande, au Burkina Faso l'arsenic est principalement sous forme As(V).

#### **1.4.2 L'arsenic dans les eaux géothermiques**

Des concentrations élevées d'arsenic sont aussi associées à certaines sources géothermiques. Les systèmes géothermiques se trouvent généralement dans les zones volcaniques. Dans les régions géothermales, les fortes concentrations en arsenic se trouvent dans les eaux de surface [5, 38], bien que certaines eaux souterraines soient fortement affectées [33].

Des concentrations élevées en arsenic ont été trouvées dans les fluides géothermiques en Alaska, au Japon, au Kamtchatka, en Nouvelle-Zélande, aux Philippines [25, 39] et dans certaines sources chaudes continentales, comme par exemple dans le parc national de Yellowstone aux USA où des concentrations en arsenic jusqu'à 7800 µg/L ont été mesurées dans ses sources chaudes et ses geysers [4, 14]. Des concentrations en arsenic jusqu'à 3800 µg/L ont été mises en évidence dans des saumures géothermiques de Wairakei en Nouvelle-Zélande [25]. En revanche, des concentrations de <0,03 à 10 µg/L ont été trouvées dans les eaux géothermiques de l'Islande [40] et de 10-70 µg/L dans celles de Hawaii [14, 39]. Ces larges différences de concentrations en arsenic dans les fluides géothermiques ne sont pas complètement comprises. Elles peuvent être en partie dues au fait que les roches basaltiques, qui constituent la source d'arsenic la plus probable dans les milieux océaniques, contiennent des quantités d'arsenic relativement faibles (environ de 0.05 à 0.2 mg/kg).

**Tableau 1-3** : Arsenic d'origine naturelle dans les eaux souterraines dans le monde (dans certains cas d'origine minière) [4].

Country/ Region	Area (km <sup>2</sup> )	Pop. exposed	Conc. (µg·l <sup>-1</sup> )	Aquifer type	Groundwater conditions
<b>Bangladesh</b>	150000	3x10 <sup>7</sup>	<0.5– 2500	Holocene alluvial/deltaic sediments. Abundance of solid organic matter	Strongly reducing, neutral pH, high alkalinity, slow groundwater flow rates
<b>West Bengal</b>	23000	6x10 <sup>6</sup>	<10–3200	(as in Bangladesh)	(as in Bangladesh)
<b>Taiwan</b>	4000	5.6x10 <sup>6</sup>	10–1820	Sediments, including black shale	Strongly reducing, artesian conditions, some groundwaters contain humic acid
<b>Inner Mongolia (including Huhhot Basin)</b>	30000	10 <sup>5</sup>	<1–2400	Holocene alluvial and lacustrine sediments	Strongly reducing conditions, neutral pH, high alkalinity. Deep groundwaters often artesian, some have high concentrations of humic acid
<b>Xinjiang (Tianshan Plain)</b>	38000	500	40–750	Holocene alluvial plain	Reducing, deep wells (up to 660 m) are artesian
<b>Shanxi Red River delta, Vietnam</b>	1200	>1x10 <sup>6</sup>	1–3050	Alluvial plain Holocene alluvial/deltaic sediments	Reducing, high Fe, Mn, NH <sub>4</sub> , high alkalinity
<b>Hungary, Romania (Danube basin)</b>	110000	29000	<2–176	Quaternary alluvial plain	Reducing groundwater, some artesian. Some high in humic acid

**Tableau 1-3 (continuation)**

Country/ region	Area (km <sup>2</sup> )	Pop. exposed	Conc. (µg l <sup>-1</sup> )	Aquifer type	Groundwater conditions
<b>Argentina (Chaco-Pampean Plain)</b>	1x10 <sup>6</sup>	2x10 <sup>6</sup>	<1–5300	<b>Holocene and earlier loess with rhyolitic volcanic ash</b>	<b>Oxidising, neutral to high pH, high alkalinity. Groundwaters often saline. As mainly present as As(V), accompanied by high B, V, Mo, U. Also high As concentrations in some river waters</b>
<b>Northern Chile (Antofagasta)</b>	125000	500000	100–1000	Quaternary volcanogenic sediment	Generally oxidising. Arid conditions, high salinity, high B. Also high-As river waters
<b>Basin and Range, Arizona USA</b>	200000	3.5x10 <sup>5</sup>	up to 1300	Alluvial basins, some evaporites	Oxidising, high pH. As (mainly As(V)) correlates positively with Mo, Se, V, F
<b>Tulare Basin, California</b>	5000		<1–2600	Holocene and older basin-fill sediments	Internally-drained basin. Mixed redox conditions Proportion of As(III) increases with well depth. High salinity in some shallow groundwaters. High. Se, U, B, Mo
<b>Southern Carson Desert, Nevada</b>	1300		up to 2600	Holocene mixed aeolian, alluvial, lacustrine sediments, some thin volcanic ash bands	Largely reducing, some high pH. Some with high salinity due to evaporation. Associated high U, P, Mn, DOC (Fe to a lesser extent)
<b>Salton Sea Basin</b>					Saline groundwaters, with high U
<b>Mexico (Lagunera)</b>	32000	4x10 <sup>5</sup>	8–620	Volcanic sediments	Oxidising, neutral to high pH, As mainly as As(V)
<b>Thailand (Ron Phibun)</b>	100	15000	1 to 5000	Dredged Quaternary alluvium(some problems in limestone), tailings	Oxidation of disseminated arsenopyrite due to former tin mining, subsequent groundwater rebound
<b>Greece Lavrion</b>				Mine tailings	Mining
<b>Fairbanks, Alaska, USA</b>			up to 10,000	Schist, alluvium, mine tailings	Gold mining, arsenopyrite, possibly scorodite
<b>Moira Lake, Ontario, Canada</b>	100		50–3000	Mine tailings	Ore mining (Au, haematite, magnetite, Pb, Co)
<b>Coeur d’Alene, Idaho, USA</b>			up to 1400	Valley-fill deposits	River water and groundwater affected by Pb-Zn-Ag mining
<b>Lake Oahe, South Dakota, USA</b>			up to 2000	Lake sediments	Arsenic in sediment porewaters from Au mining in the Black Hills
<b>Bowen Is, British Colombia</b>	50		0.5–580	Sulphide mineral veins in volcanic country rocks	Neutral to high-pH groundwaters (up to 8.9), As correlated with B, F
<b>Northern Bavaria, Germany</b>	2500		<10–150	Upper Triassic Keuper Sandstone with mineralisation (uncharacterized)	Variable SO <sub>4</sub> concentrations, usually low NO <sub>3</sub> , low dissolved O <sub>2</sub> concentrations

### **1.4.3 L'arsenic dans aquifères sédimentaires (du quaternaire)**

Des études montrent que la contamination par l'arsenic de certaines eaux souterraines ne provient pas de la minéralisation ou de l'activité géothermique. C'est la principale raison pour laquelle les problèmes de pollution dans des régions comme le bassin du Bengale n'ont été reconnus que plus récemment. Les sédiments qui composent ces aquifères ne contiennent pas des concentrations anormalement élevées en arsenic. La concentration moyenne en arsenic dans ces types de sols et sédiments est de 5 à 10 mg/kg, avec par exemple des concentrations variant entre 1 à 15 mg/kg dans les sédiments du bassin du Bengale [41], de 3 à 29 mg/kg dans le bassin de Hohhot en Chine [32] et de 0,6 à 33 mg/kg dans le bassin de la rivière Rouge au Vietnam [35]. Cependant dans toutes ces zones les eaux souterraines contiennent des concentrations élevées en arsenic. La présence d'arsenic dans ces eaux souterraines à une concentration élevée est probablement due à une combinaison spéciale de conditions géochimiques et hydrogéologiques, plutôt qu'à des sources riches en arsenic.

De nombreux minéraux peuvent être impliqués dans la libération d'arsenic dans les eaux souterraines et il est souvent très difficile d'en distinguer les principales sources. Il y a aussi un problème dans la distinction entre sources primaires et secondaires. Cependant, il est reconnu que les oxydes métalliques, en particulier les oxydes de fer, jouent un rôle important dans le cycle de l'arsenic dans les aquifères sédimentaires. La libération de l'arsenic à partir d'oxydes de fer dans des conditions réductrices est bien documentée [18, 38, 39]. Dans les aquifères sédimentaires jeunes, elle se produit le plus souvent dans des conditions fortement réductrices. Mais des recherches récentes ont montré que la libération d'arsenic à des concentrations importantes peut aussi se produire dans des conditions oxydantes, lorsque le pH est suffisamment élevé pour favoriser la désorption de l'arsenic(V) de la surface des oxydes métalliques.

#### *1.4.3.1 Les aquifères dans des conditions réductrices*

##### **1.4.3.1.1 Bangladesh**

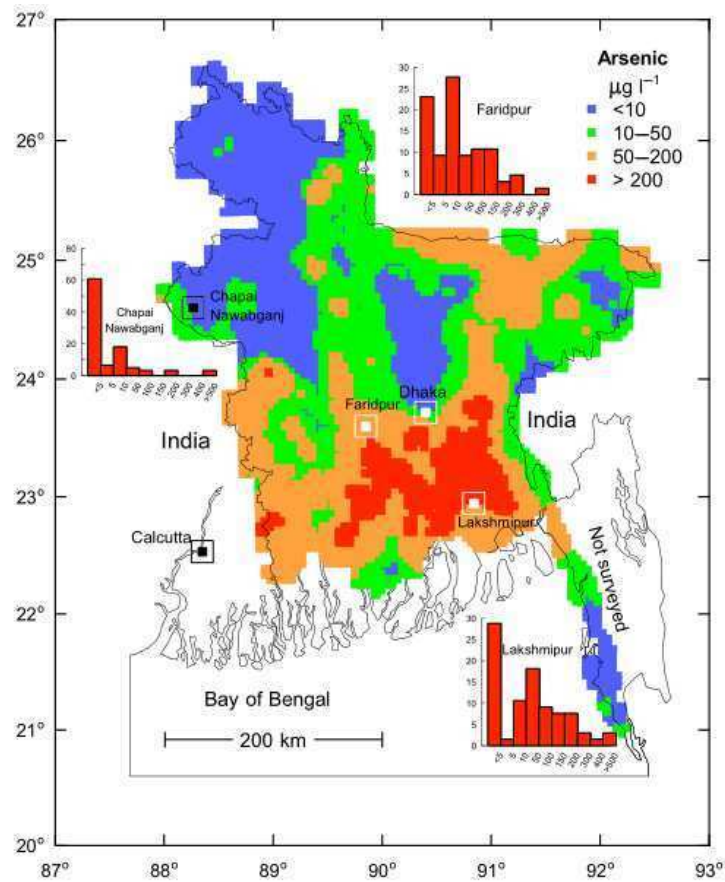
Le plus grave problème lié à la présence d'arsenic dans les eaux souterraines se trouve au Bangladesh. Ce problème a été reconnu en 1993 et cette région a fait l'objet de nombreuses études. Les eaux souterraines contenant de fortes concentrations en arsenic

proviennent principalement des sables aquifères non consolidés, des limons et argiles déposés sous forme de sédiments dans les rivières comme le Gange, le Brahmapoutre et le Meghna. Les sédiments proviennent des hautes terres de l'Himalaya et du sous-sol du Bengale occidental. De nombreuses études montrent que au Bangladesh des concentrations en arsenic supérieures à 500 µg/L sont présentes dans les aquifères peu profonds (à des profondeurs de 15 à 50 m) [16, 42-44].

Au Bangladesh, le programme de diminution de l'arsenic et d'approvisionnement en eau (Bangladesh Arsenic Mitigation and Water Supply Program, 2005) a montré que pour 5 millions de tests de forage, 30% présentaient des concentrations d'arsenic supérieures à 50 µg/L et 46% dépassaient 10 µg/L [41]. Les données pour les eaux souterraines du Bangladesh montrent une répartition très variable de l'arsenic à travers le pays, les plus grandes concentrations se trouvant dans les eaux souterraines du sud et du sud-est (**Figure 1-4**). Il est estimé que jusqu'à 35 millions de personnes boivent de l'eau contenant des concentrations en arsenic supérieures à 50 µg/L, 57 millions de personnes buvant de l'eau en contenant plus de 10 µg/L. Dans les régions les plus affectées, les efforts sont centrés sur la réduction de l'exposition à l'arsenic, bien que la croissance démographique rapide et l'installation continue de nouveaux forages qui y est associée limite l'application de ces plans [41]. Dans cette région, la combinaison de sédiments peu perméables et de matières organiques abondantes génère des conditions fortement réductrices dans de nombreux aquifères. Les eaux souterraines de la région ont généralement de fortes concentrations en fer, manganèse, hydrogénocarbonate, ammonium et substances carbonées, ainsi que de faibles concentrations en sulfate et nitrate [16, 37, 41, 42]. L'arsenic (V) domine largement (70%) lorsque la concentration en arsenic est élevée [44].

L'arsenic a été trouvé dans les sédiments associés aux oxydes de fer mixtes Fe (II)-Fe (III), aux phyllosilicates et aux minéraux sulfurés [41, 42, 45-48]. Il n'y a pas encore de consensus global sur les mécanismes impliqués dans la mobilisation d'arsenic dans les aquifères du Bangladesh, bien qu'il soit généralement admis que les oxydes de fer exercent un contrôle important sur le processus. Dans les conditions locales fortement réductrices, il est peu probable que la dissolution des minéraux sulfurés soit le principal mécanisme de dissolution d'arsenic dans cette région.





**Figure 1-4 :** Distribution de l'arsenic dans les eaux souterraines au Bangladesh [41]. Cette figure montre les emplacements des zones d'étude spécifiques et les histogrammes de concentration en arsenic dans chaque domaine, obtenus à partir de 3208 échantillons d'eau souterraine de l'aquifère peu profond (<150 m).

#### 1.4.3.1.2 Bassin de Hohhot, en Mongolie, Chine

Des problèmes dus à la présence d'arsenic dans l'eau potable ont été reconnus dans plusieurs parties du nord de la Chine et un certain nombre d'études ont montré des symptômes d'arsenicose parmi les populations résidentes [49]. En Mongolie, des concentrations élevées en arsenic ont été trouvées dans les eaux souterraines de la région du bassin de Hohhot [15]. Les résidents de cette région dépendent en grande partie des eaux souterraines pour l'approvisionnement domestique et l'agriculture. Il a été constaté que les eaux souterraines de cette région contiennent de l'arsenic dans une large gamme de concentrations, de 1 µg/L à 1480 µg/L dans l'aquifère peu profond et de 1 µg/L à 308 µg/L dans l'aquifère profond [32]. 25% des sources peu profondes et 57% des sources profondes contiennent des concentrations en arsenic supérieures à 50 µg/L. Contrairement au cas du Bangladesh, l'aquifère profond est plus touché que l'aquifère peu profond [15]. Les eaux

souterraines oxydantes contenant les dépôts de plus grande granulométrie contiennent normalement de faibles concentrations d'arsenic dissous, alors que les fortes concentrations d'arsenic se trouvent les eaux souterraines aux propriétés fortement réductrices et où les sédiments sont plus fins [32]. Comme en Bangladesh, les eaux souterraines avec des concentrations élevées en arsenic contiennent aussi des concentrations élevées en fer, manganèse, hydrogénocarbonate, ammonium, phosphore et substances carbonées, ainsi que de faibles concentrations en sulfate et nitrate. Les sédiments dans le bassin de Hohhot ont été moins bien étudiés que ceux du Bangladesh, mais les preuves disponibles suggèrent que, là aussi, les oxydes de fer et la matière organique jouèrent un rôle important dans le cycle de l'arsenic dans les aquifères [32].

### *1.4.3.2 Les aquifères dans des conditions oxydantes alcalines*

#### *1.4.3.2.1 Chaco-La Pampa, Argentine*

La plaine du Chaco couvre une vaste zone d'environ 1 million de km<sup>2</sup> dans le centre de l'Argentine et représente le plus grand aquifère contaminé à l'arsenic connu. Les recherches effectuées dans les provinces de Córdoba, de La Pampa et de Santiago del Estero, ont montré que les eaux souterraines des aquifères contiennent non seulement des concentrations élevées en arsenic, mais aussi un certain nombre d'autres d'éléments potentiellement toxiques, comme le fluor, le vanadium, le bore, l'uranium, le sélénium et le molybdène. La salinité est élevée dans la plupart de ces eaux souterraines [31, 34] en raison de l'évaporation due aux conditions climatiques semi-arides, le pH élevé et l'acalinité du milieu étant eux liés à l'érosion des silicates.

Les eaux souterraines de la province de La Pampa sont oxydantes et ont un pH neutre à alcalin (7,0 à 8,7) [34]. Les eaux contenant de fortes concentrations en arsenic, de l'ordre de 5400 µg/L [31] et présent essentiellement sous forme As(V), sont généralement les eaux carbonatées.

Les concentrations en arsenic dans les sédiments sont dans la gamme de 5,51 à 37,3 mg/kg pour la région de Córdoba, 3 à 18 mg/kg pour la province de La Pampa et 2.5 à 7.3 mg/kg pour la région de Santiago del Estero [31, 34]. La présence de cendres volcaniques et d'oxydes de fer et de manganèse dans les dépôts peut constituer une source importante d'arsenic et de traces d'autres éléments associés dans les eaux souterraines [34].

L'adsorption des espèces de l'arsenic(V) et des autres espèces oxy-anioniques sur les oxydes de fer est susceptible de jouer un rôle important à pH neutre, mais son importance est moins forte dans des conditions alcalines (pH > 8) [34]. Par conséquent, une augmentation du pH peut conduire à la libération dans les eaux souterraines d'arsenic et d'autres espèces anioniques co-adsorbées.

## ***1.5 Mécanismes de libération de l'arsenic***

Après avoir vu la distribution de l'arsenic dans les zones minières et dans les eaux souterraines, nous allons brièvement expliquer de quelles manières s'effectue ce rejet d'arsenic d'origine naturel et anthropique dans l'environnement.

### **1.5.1 Oxydation des minéraux sulfurés**

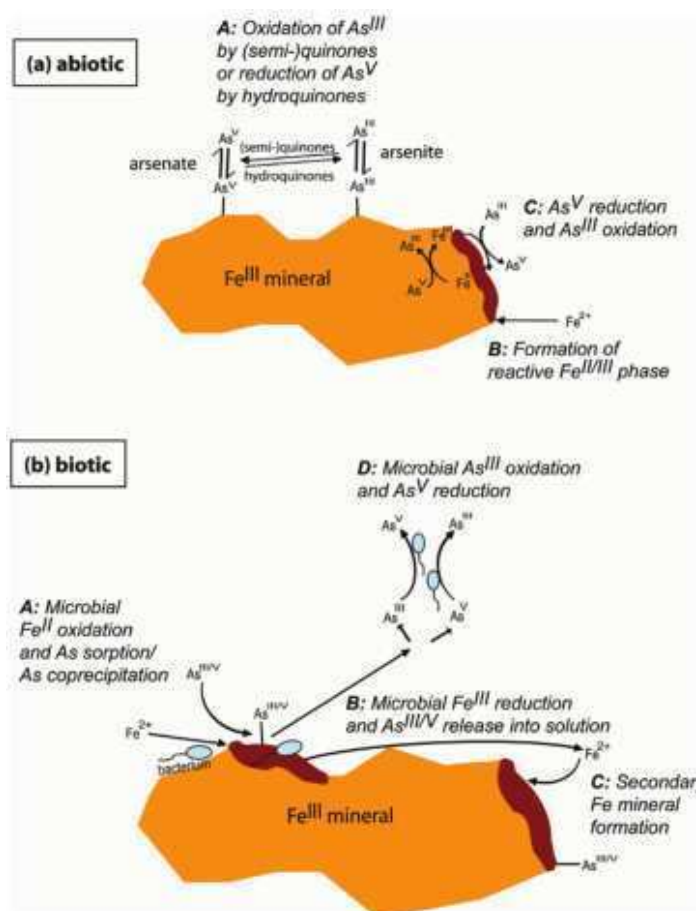
Dans les zones minéralisées, de nombreux minéraux sont des sulfures métalliques, essentiellement des sulfures de fer, mais aussi des sulfures complexes de cuivre et d'arsenic. La dissolution de ces minéraux a été reconnue comme une des causes des concentrations élevées en arsenic dans de nombreux domaines minéralisés du monde. Tous ces minéraux s'oxydent facilement au contact de l'atmosphère, libérant de l'arsenic et des traces d'autres éléments potentiellement toxiques. Les réactions d'oxydation peuvent conduire à une grave dégradation de la qualité de l'eau, en particulier dans les zones fortement touchées par l'activité minière. Cependant, la présence d'arsenic aqueux peut être fortement atténuée par son adsorption sur des oxydes de fer, en particulier dans les conditions acides et oxydantes qui dominent dans le voisinage des transformations minérales. Les fortes concentrations en arsenic dans les eaux de surface et les eaux souterraines sont donc généralement localisées.

### **1.5.2 Libération de l'arsenic à partir d'oxydes de fer dans des conditions réductrices**

Dans de nombreux aquifères, les conditions réductrices jouent un rôle crucial pour la libération de l'arsenic. La présence de matières organiques est responsable de réactions rédox complexes, car elles occasionnent une diminution progressive de l'oxygène dissous, la production de CO<sub>2</sub> par oxydation de la matière organique carbonée, la réduction des nitrates et des sulfates, du manganèse(IV) et du fer(III) et, éventuellement, la production de

méthane. Ces conditions sont favorables pour la réduction de l'arsenic(V) en arsenic(III) dont les espèces, moins anioniques, sont moins fortement adsorbées sur les oxydes de Fe Figure 1-2.

En présence de fer, différents processus d'oxydoréduction influent sur la libération de l'arsenic (Figure 1-5). Les processus abiotiques (Figure 1-5 [a]) comprennent l'oxydation de l'As(III) et la réduction de l'As(V) (dissous ou lié à une surface) respectivement par des semiquinones et des hydroquinones présentes dans les substances humiques. Les processus biotiques concernent essentiellement l'oxydation ou la réduction microbienne de l'arsenic, qui peuvent être catalysées par les sels de fer (Figure 1-5 [b]).



**Figure 1-5 :** Processus d'oxydoréduction (a) abiotiques et (b) biotiques qui influent sur le devenir de l'arsenic dans l'environnement [50]

Un autre processus qui se produit dans les sédiments est la diagénèse des oxydes de fer eux-mêmes, qui peut impliquer un changement dans la structure et l'état d'oxydation de ces oxydes. Un changement dans des conditions réductrices peut entraîner la transformation

des oxydes de fer(III) en oxydes à valence mixte Fe(II)-Fe(III) tels que la magnétite ou la rouille verte, comme cela a été mis en évidence au Bangladesh et dans d'autres régions du monde [41, 46].

Le rôle de l'adsorption compétitive d'autres espèces a été souligné par de nombreuses études. Le phosphate, concurrent bien connu pour l'arséniate sur les sites d'oxyde de fer, est souvent présent dans des eaux souterraines réductrices contenant des concentrations élevées en arsenic, comme au Bangladesh [41], dans l'Ouest Bengale [51] et en certaines régions de Chine [32]. D'autres concurrents potentiels pour l'adsorption de l'arsenic sont le bicarbonate et la silice [52].

### **1.5.3 Libération de l'arsenic à pH élevé**

En conditions aérobies et à pH presque neutre, les concentrations d'arsenic dans les aquifères aqueuses sont généralement faibles en raison de l'adsorption de l'arsenic sous forme d'arséniate sur les oxydes de Fe. Cependant, à un pH élevé la capacité d'adsorption de l'arsenic(V) est réduite. Les changements de pH peuvent être causés par l'absorption de protons durant le processus de météorisation des minéraux, à des réactions d'échange d'ions, à l'évaporation et à des apports provenant de sources géothermiques.

La génération d'un pH élevé dans les eaux souterraines conduit à la libération de l'arsenic(V) préalablement adsorbé sur les oxydes de fer (Figure 1-2). Ces processus sont probablement responsables du maintien de concentrations élevées en arsenic des eaux souterraines oxydantes dans les bassins aquifères intérieurs semi-arides de l'Argentine [4], le sud-ouest Etats-Unis [14, 33] et le Mexique [53]. Dans certaines régions une augmentation du pH entraîne aussi la désorption d'une grande variété d'oxy-anions, tels que ceux du vanadium, de l'uranium, du phosphore et du molybdène [4, 31]. En revanche, certains cations, en raison de leur charge positive, peuvent favoriser l'adsorption de l'arséniate de charge négative [54]. Le calcium est susceptible d'être le cation le plus important à cet égard en raison de son abondance dans les eaux naturelles. Les oxydes d'aluminium et de manganèse peuvent également adsorber d'arsenic dans une certaine mesure.

## **1.5.4 Impact des activités de l'homme sur la libération de l'arsenic**

### *1.5.4.1 Pollution causée par l'extraction minière*

Dans certaines zones minières contenant des sulfures, l'homme a clairement eu un impact majeur en extrayant les minerais, à cause de l'accumulation et de la redistribution des déchets et des effluents de pompage. C'est particulièrement le cas dans les régions où l'activité minière est à grande échelle et à long terme. Toutefois cet impact est susceptible d'être beaucoup moins important dans les zones où l'activité minière est réalisée à petite échelle ou de façon artisanale. Par exemple, une région affectée de façon significative par l'activité minière est le nord du Burkina Faso, où il n'y avait aucune preuve de concentrations élevées d'arsenic des eaux souterraines [17, 18].

L'impact de l'activité anthropique sur les aquifères sédimentaires est assez mal défini. Le pompage des eaux souterraines est la cause de certaines modifications dans les systèmes aquifères à moyen et à long terme. L'apport de carbone et de phosphore organique d'origine anthropique peut aussi être responsable d'une accumulation saisonnière d'arsenic dans les sols cultivés. L'importance de ces processus est difficile à quantifier pour chaque région. Des études conduites dans le bassin du Bengale au cours des années 90 ont permis de conclure que la pollution des eaux souterraines par de fortes concentrations d'arsenic était le résultat du sur-pompage des eaux souterraines pour l'irrigation du riz [55]. Beaucoup de ces études ont attribué les transformations rédox des aquifères du Bengale à des réactions avec le carbone organique, sur des périodes de plusieurs milliers d'années [41, 51].

### *1.5.4.2 Nord de Chili*

Le Chili est le premier producteur mondial du cuivre. Son extraction libère grandes quantités d'arsenic dans l'environnement, ce qui en fait le polluant le plus nocif de l'environnement dans la région du nord du Chili. La présence d'arsenic est due à l'activité volcanique durant le quaternaire dans cette région de l'océan Pacifique, appelée aussi ceinture de feu.

Cette activité minière a pollué l'eau, mais aussi le sol, l'air, et la neige de les Andes. Dans les rivières la concentration peut atteindre jusqu'à 1000µg/L [4, 56]. Cela peut avoir des impacts conséquents sur la santé de la population exposée à l'arsenic [29]. Certains

rapports indiquent qu'à Antofagasta, la deuxième région du Chili, qui a une grande pollution de l'eau naturelle provoquée par l'arsenic, l'espérance de vie est inférieure à la nationale moyenne. Dans cette région une augmentation du taux de mortalité infantile, des problèmes de peau, des maladies respiratoires et cardio-vasculaires et des décès dus au cancer du poumon ont été mis en évidence depuis les années 60 [56].

Jusqu'en 2004, la norme chilienne 409 permettait une concentration maximale de 50 µg/L d'arsenic dans l'eau potable. Actuellement, cette règle a été modifiée et l'objectif est d'atteindre une concentration de 30 µg/L en 2010 et 10 µg/L en 2015 [56].

Depuis 1969, des usines de traitement d'arsenic ont été installés dans les villes d'Antofagasta et Calama. Aujourd'hui, les populations urbaines de la majeure villes sont alimentées en eau traitée à partir des rivières Toconce et Loa [29]. Toutefois, les communautés rurales continuent encore largement à s'approvisionner en eaux non traitées qui contiennent de l'arsenic [4].

## ***1.6 Elimination de l'arsenic(III) et de l'arsenic(V)***

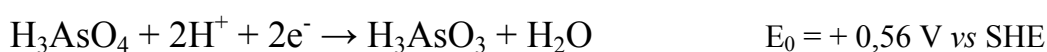
Parmi les technologies disponibles pour l'élimination de l'arsenic, on peut nommer la filtration, la coagulation-précipitation, l'absorption sur différents solides, l'échange ionique, les procédés membranaires, et l'électrocoagulation [57]. Le choix d'une technique dépend de sa simplicité d'utilisation, de son efficacité, mais également la composition de l'eau à dépolluer et des quantités à traiter, du respect de l'environnement et de la viabilité économique du procédé.

L'arsenic est essentiellement présent dans les eaux souterraines sous les formes As(III) et As(V), dans des différentes proportions. La plupart des méthodes de traitement sont surtout efficaces pour éliminer l'arsenic pentavalent parce qu'il existe sous des formes oxy-anioniques plus fortement chargées que les espèces de l'arsenic (III), qui interagissent et/ou s'adsorbent plus fortement sur différents matériaux et supports tels que des membranes, des hydroxydes métalliques, des résines ou des polymères. C'est la raison pour laquelle la plupart des méthodes de traitement de l'arsenic nécessitent une étape préalable d'oxydation.

Dans les paragraphes suivants, nous allons résumer les principales méthodes pour l'oxydation de l'As(III) et les technologies applicables pour l'élimination de l'arsenic dans le traitement des eaux potables. Il faut noter que l'oxydation de l'arsenic(III) par voie électrochimique et sa combinaison avec des techniques d'extraction, est une approche encore très peu développée. Les résultats de la littérature concernant ce sujet seront décrits dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

### 1.6.1 Oxydation de l'As(III) en As(V)

Le système redox As(III)/As(V) peut être écrit comme suit:



Le potentiel standard pour l'oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V) est inférieur à celui pour l'oxydation du fer(II) en fer(III). Il est connu que l'oxydation de Fe(II) se fait rapidement dans la présence d'air alors que la réaction d'oxydation de As(III) par l'oxygène est très lente [4-6, 8]. Toutefois, un certain nombre de composés, comme le chlore gazeux, l'ion hypochlorite, l'ozone, le permanganate, le peroxyde d'hydrogène, des oxydes de manganèse et le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) peuvent être utilisés pour accélérer cette oxydation.

#### 1.6.1.1 Oxydation par l'air et l'oxygène pur

Quelques études ont montré que l'oxydation d'As (III) par l'air ou le dioxygène pur est lente. A titre d'exemple, une solution d'arsenic(III) à de 200 µg/L n'est oxydée sous air qu'à 25% en cinq jours. Sous atmosphère d'oxygène pur le taux d'oxydation de cette solution n'atteint que 50 %. Cette oxydation est décrite par une cinétique d'ordre 1 [58].

#### 1.6.1.2 Oxydation par l'ozone et chlore

Les taux d'oxydation des solutions d'arsenic(III) augmentent en présence d'oxydants tels que l'ozone, chlore, l'hypochlorite, ou le dioxyde de chlore. Une eau souterraine contenant 40 µg/L d'As(III) est complètement oxydé en 20 minutes en présence d'ozone [58]. Cependant, l'oxydation de l'arsenic(III) par l'ozone est trop coûteuse pour être utilisée dans les pays en voie de développement [57].



### *1.6.1.3 Oxydation par le charbon actif (CA)*

L'arsenic(III) peut être oxydé catalytiquement en présence de charbon actif et d'oxygène. 90% d'une solution à 40 µg/L d'As(III) est oxydé en 20 à 30 min avec 10 g/L de charbon actif. Néanmoins, il se produit éventuellement une lixiviation naturelle de l'arsenic sur charbon actif [59]. Le carbone biologique Activé (BAC) est une unité de filtration biologiquement active. Ce système, qui combine les propriétés d'oxydation par les bactéries et le charbon actif, est utilisé généralement dans les régions rurales [60].

### *1.6.1.4 Oxydation par le fer et du manganèse*

L'arsenic(III) est oxydé en arsenic(V) par le bioxyde de manganèse ou le permanganate.  $MnO_2$  est réduit par As(III) en ions  $Mn^{2+}$ . Le bioxyde de manganèse provoquant l'oxydation de l'arsenic(III) et adsorbant l'arsenic(V), l'arsenic peut être éliminé par des filtres au  $MnO_2$ . D'autre part, la teneur en arsenic d'une eau contenant 200 µg/L d'As(III) a été réduite à 25µg/L d'As(III) avec du  $KMnO_4$  enrobé dans du sable [59].

Les oxydes de fer amorphes sont connus pour leur grande capacité d'adsorption de l'arsenic et donc exercent une forte influence sur sa mobilité. Cependant la vitesse d'oxydation de l'arsenic(III) est beaucoup plus faible avec  $Fe(OH)_3$  qu'avec  $MnO_2$  [52, 59, 61].

### *1.6.1.5 Oxydation microbiologique*

Deux principaux types d'interactions métal-bactérie peuvent être potentiellement utilisés pour l'élimination de l'arsenic : l'oxydation microbienne de l'arsenic(III) en arsenic(V) pour faciliter son enlèvement par des procédés classiques, ainsi que la bioaccumulation de l'arsenic par la biomasse microbienne [6, 7]. Si Fe(II) et Mn(II) sont présents dans les eaux souterraines, As(III) est souvent oxydé et isolé sans nécessiter d'étape de traitement supplémentaire grâce à la présence de bactéries. Il existe aussi des bactéries capables d'oxyder l'arsenic(III) en présence d'au moins 1 mg/L d' $O_2$  [59].

### *1.6.1.6 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton*

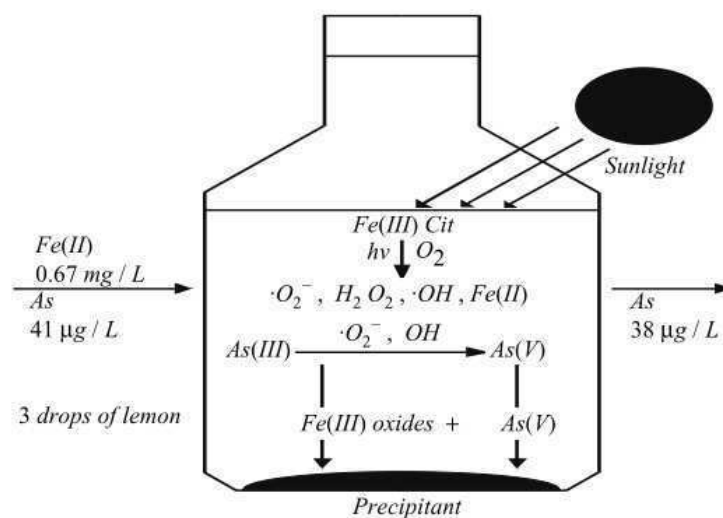
Une solution de 40 mg/L d'As(III) est oxydée à 50% par  $H_2O_2$  présent en concentration équimolaire. Le taux de conversion en arsenic(V) atteint 100% lorsque le rapport As(III):

$H_2O_2$  est de 1 pour 4. Cette réaction dépend du pH, l'acide *o*-arsénieux ( $H_3AsO_3$ ) n'étant pas oxydé par  $H_2O_2$ .

Le réactif de Fenton, solution de peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur au fer ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ), est en particulier utilisé pour oxyder les contaminants ou les eaux résiduares. Un rapport de concentrations molaire de 1:2 a été recommandé pour l'oxydation de l'arsenic(III) avec le réactif de Fenton [59, 62, 63].

### 1.6.1.7 Oxydation photochimique

Le taux d'oxydation de l'arsenic(III) en présence d'oxygène, fer, soufre ou dioxyde de titane augmente sous irradiation UV. Des études ont montré qu'une solution d'arsenic(III) à 40  $\mu g/L$  est oxydée à 90% en 90 secondes sous irradiation UV ( $190\text{ nm} \leq \lambda \leq 254\text{ nm}$ ) [59, 64, 65]. Une méthode à faible coût, utilisant la lumière solaire, a été développée pour l'élimination de l'As(III) de l'eau (Figure 1-6). Dans ce processus, des bouteilles en PET sont remplies par une solution aqueuse contenant de l'arsenic(III), à laquelle a été ajoutée un sel de fer(II) et de l'acide citrique. Le fer(III), formé par oxydation du fer(II) par l'air, est complexé par le citrate et sous irradiation par la lumière solaire ce complexe catalyse la formation d'espèces oxydantes telles que le peroxyde d'hydrogène, ou des radicaux superoxyde ou hydroxyle. En présence de Fe(II), ces espèces oxydent As(III) en As(V), qui est ensuite éliminé par co-précipitation avec  $Fe(OH)_3$  [66].



**Figure 1-6 :** Procédé artisanal d'élimination de l'arsenic par oxydation photochimique [67].

D'autre part, la photocatalyse hétérogène sur TiO<sub>2</sub> est particulièrement bien adaptée à la dépollution de l'eau et de l'air [68]. Bien que cette technique ait été essentiellement appliquée à la destruction de polluants organiques, des réactions photocatalytiques avec des composés inorganiques ont également été développées [69], en particulier pour l'oxydation sous UV de l'arsenic(III) en arsenic(V) en présence de TiO<sub>2</sub> [70]. Le mécanisme de cette oxydation photocatalytique est très efficace sous oxygène, l'ion superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup> étant probablement la principale espèce oxydante impliquée dans ce processus [71].

### 1.6.2 Coagulation–précipitation

Dans le processus de coagulation des particules entrent en collision pour former des particules plus grosses. La coagulation se produit suite à la déstabilisation des colloïdes, en raison d'une diminution des forces de répulsion électrostatiques. Les coagulants cationiques apportent les charges électriques positives qui permettent de réduire la charge négative des colloïdes, provoquant la coagulation. La sédimentation, suivie par une filtration, est ensuite utilisée pour éliminer le précipité.

La co-précipitation avec des cations métalliques tels que Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> est la technique de traitement la plus courante pour éliminer l'arsenic de l'eau. La coagulation avec des sels de fer (FeCl<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•7H<sub>2</sub>O), d'aluminium (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•18H<sub>2</sub>O), ainsi que l'adoucissement à la chaux, sont les traitements les plus efficaces. Il existe aussi des procédés utilisant CaCO<sub>3</sub> et Mg(OH)<sub>2</sub> [59, 72-74].

Dans le cas de la coagulation avec le Fe<sup>3+</sup>, le rapport Fe:As doit être de 20 pour 1 pour avoir une bonne efficacité d'élimination. Toutefois, des niveaux élevés en matière organique, en phosphates et en silicates, affaiblissent l'efficacité de l'élimination de l'arsenic à cause de leur adsorption concurrentielle sur le précipité d'hydroxyde de fer [3, 4, 59].

### 1.6.3 Adsorption

L'adsorption est moins fréquemment appliquée que les technologies de coagulation-précipitation. Elle est cependant largement utilisée pour traiter les eaux souterraines et l'eau potable qui contient de l'arsenic. Ce processus comporte le passage de l'eau à travers un lit

de contact où l'arsenic est éliminé par des réactions chimiques de surface. Lorsque les sites d'adsorption sont saturés, l'adsorbant doit être régénéré, ou éliminé et remplacé. Ce procédé est d'un fonctionnement simple, l'entretien est faible et aucun dosage des produits chimiques n'est nécessaire.

L'alumine activée, le charbon actif, les oxydes de fer enrobés ou déposés sur des milieux filtrants sont utilisés dans ce processus. D'autres adsorbants, moins fréquemment utilisés, sont du sable enrobé de sels de fer ou de manganèse, l'argile kaolinite, l'oxyde ferrique hydraté, la bauxite activée, l'oxyde de titane et l'oxyde de silicium, naturels ou synthétiques.

Parmi les matériaux adsorbants à faible coût, on peut citer le minerai de manganèse ferrugineux, les zéolithes naturelles, activées, hydrogénées, ou modifiées avec du fer, ainsi que la pierre volcanique [59, 75].

#### *1.6.3.1 Alumine activée (AA)*

L'alumine activée (AA) est une matière granulaire poreuse ayant de bonnes propriétés d'adsorption. L'arsenic est adsorbé jusqu'à saturation de la surface d'alumine. La capacité d'adsorption est de 3 à 112 mg d'arsenic/g AA. Il devient alors nécessaire de régénérer l'alumine par un bain caustique. L'alumine est ensuite neutralisée avec un rinçage de l'acide sulfurique, puis remise en service. Sa régénération n'est pas complète, l'alumine perdant environ 30-40% de sa capacité à chaque régénération et devant être remplacée après seulement trois ou quatre usages. Mais son faible coût et sa capacité d'absorption relativement élevée maintiennent le coût de cette technique à un niveau acceptable. Cependant sa capacité d'absorption diminue en présence de sulfate, phosphate, fluorure et chlorure, à cause de leur adsorption compétitive [57, 76, 77].

Les aluminés activés modifiés, dans lesquelles l'alumine est mélangée avec d'autres substances, comme le fer et le soufre, ont de plus grandes capacités d'adsorption et une meilleure sélectivité vis-à-vis de l'arsenic, ce qui les rend plus rentables [57, 72].

### 1.6.3.2 Charbon actif (CA)

Le charbon actif est couramment utilisé pour éliminer des contaminants organiques et de métaux de l'eau et des eaux usées. La capacité d'adsorption de l'arsenic sur le charbon actif (CA) est de 20 mg d'As(V) par gramme de CA. L'arsenic(III) n'est pas efficacement éliminé par du charbon actif. Cependant, le charbon actif imprégné de métaux comme le cuivre et le fer ferreux, ont une capacité d'adsorption plus élevée : 48 mg d'As(III)/g avec le CA imprégné de Cu et 200 mg d'As(III)/g de CA imprégné de fer [57, 78, 79].

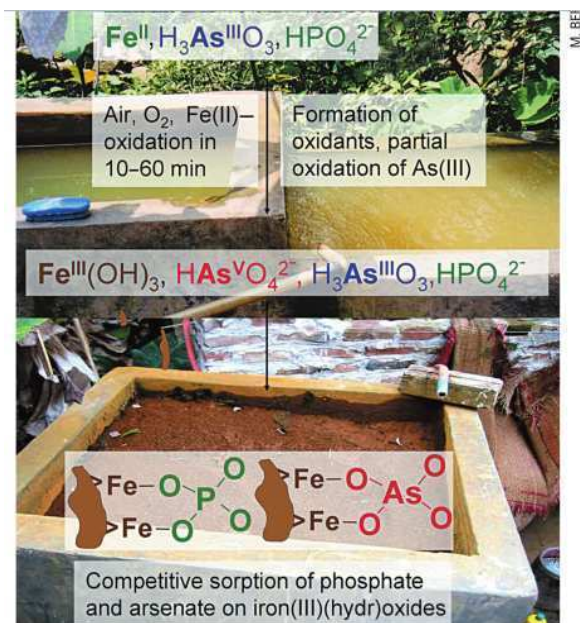
Les systèmes à charbon actif sont généralement régénérés en utilisant des techniques thermiques, qui désorbent et volatilisent les contaminants. Cependant, cette régénération n'est pas envisageable pour l'élimination de l'arsenic de l'eau, l'arsenic ne pouvant pas être volatilisé à des hautes températures.

### 1.6.3.3 Adsorbant à base de fer (IBS, Iron Based Sorbents)

L'adsorption sur IBS (adsorbant à base de fer) est une technique de traitement émergente pour éliminer l'arsenic. Les exemples d'IBS disponibles actuellement sur le marché comprennent l'hydroxyde ferrique granulaire (HFG), le sable enrobé de fer (Iron Coated Sand), les composés fer/soufre et l'oxyde de fer. Un exemple de dispositif d'élimination de l'arsenic par ces matériaux est montré dans la **Figure 1-7**.

Le processus d'adsorption est généralement considéré comme irréversible. Il peut être appliqué dans les colonnes fixes [57, 59, 61]. Le processus utilisant le HFG nécessite des temps de contact entre 3 min et 10 min, les capacités de traitement sont de 250000 volumes de lit et ne nécessite pas d'addition de réactif chimique et de correction de pH [59]. Le phosphate est un concurrent de l'arsenic(V) sur les sites d'adsorption. Chaque addition de 0,5 mg/L de phosphate réduit la capacité d'adsorption de l'arsenic d'environ 30%. Les IBS épuisés peuvent être éliminés dans une décharge de déchets solides [32, 52].

Le fer de valence zéro est aussi un IBS efficace pour l'élimination de l'arsenic. L'arsenic(V) est adsorbé sur les oxydes ferriques hydratés (Hfo) résultant de l'oxydation du fer. Les particules de rouille contenant l'arsenic, formées pendant le processus, sont éliminées par filtration [3, 4, 54, 61].



**Figure 1-7 :** Dispositifs appliqués au Vietnam pour l'élimination de l'arsenic par adsorption sur du sable enrobé de Fe(II) [80]. ; le Fe(II) et l'As(III) dissous sont oxydés et le Fe(III) forme un hydroxyde solide brun, peu soluble, sur lequel s'adsorbent l'arsenic et le phosphate ; les photos montrent une précipitation passive dans un bassin de décantation (en haut) et une unité de filtre à sable (en bas).

#### 1.6.3.4 Autres adsorbants

Différents matériaux adsorbants similaires ont également été utilisés, y compris l'hydroxyde de fer amorphe et l'hydroxyde ferrique [54, 59]. D'autres types de produits, tels que l'oxyde d'aluminium [81, 82], le sulfate d'aluminium [72], les zéolithes à fer naturelles [83], le sable contenant du fer [61, 84], des minéraux comme la muscovite, la biotite et la manganite [85-88], des nanoparticules d'oxyde de fer ou cuivre [89, 90], des oxydes de titane [91-93], des matrices chargées en dioxyde de manganèse ou en oxyde de fer [78, 94-98], sont également utilisés dans le traitement d'arsenic.

#### 1.6.4 Echange d'ions

Le processus d'échange d'ions est largement utilisé depuis de nombreuses années pour adoucir l'eau, déminéraliser l'eau, éliminer les nitrates et pour d'autres applications dans le traitement de l'eau. Les résines échangeuses d'ions sont composées généralement d'un réseau hydrocarboné tridimensionnel, contenant un grand nombre de groupes ionisables. Pour éliminer l'arsenic, on utilise une résine échangeuse d'anions habituellement chargée avec des ions chlorure ou hydroxyde. L'eau contaminée passe à travers la résine, où les oxo-anions de l'arsenic s'échangent avec les ions chlorure ou hydroxyde [76, 77].

L'efficacité du processus d'échange d'ions est dépendant du pH et de la pré-oxydation de As(III) en As(V), mais l'excès d'oxydant doit être enlevé avant l'échange d'ions afin d'éviter une dégradation de la résine. L'efficacité du processus dépend également de la présence d'autres anions, spécialement les sulfates, les nitrates, et chlorures. De plus les déchets liquides produits au cours de la régénération, riches en sels et en arsenic, nécessitent un traitement spécial [99, 100]. Des tests ont montré que partant d'une concentration initiale en arsenic de 600 µg/L, plus de 99% de l'arsenic peut être éliminé par des résines, les eaux usées de régénération contenant entre 6.4 et 9.5 mg/L d'arsenic [59].

Par comparaison avec les résines traditionnelles, les fibres échangeuses d'ions présentent de nombreux avantages tels que une plus importante surface spécifique et une meilleure élasticité, ce qui permet un meilleur contact avec les milieux à dépolluer et améliore la vitesse de réaction. Ces matériaux, qui peuvent être produits sous la forme de filaments et autres articles textiles, peuvent être régénérés et réutilisés [101].

Les progrès de la science des polymères a aussi permis le développement de polymères qui sont de bons complexants de cations, sels et complexes métalliques, qui peuvent être considérés comme une nouvelle génération de matériaux avec des domaines d'application potentiellement larges [101]. Ce sujet sera détaillé dans le deuxième chapitre.

### **1.6.5 Procédés membranaires**

La séparation par membrane est un processus de filtration fonctionnant sous pression. La classification des différents procédés de filtration est généralement basée sur la taille des particules qui peuvent passer au travers des membranes, ou sur la taille des pores de la membrane (**Tableau 1-4**). On distingue ainsi la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF), l'osmose inverse (RO) et l'électrodialyse inverse (EDR) ([59, 76, 77]).

Pour le traitement par des techniques membranaires, l'eau contaminée par l'arsenic doit être exempte de matières en suspension et l'arsenic dans l'eau doit être préférentiellement sous forme pentavalente. Cependant la plupart des membranes ne résistent pas aux agents oxydants qui doivent être utilisés pour la pré-oxydation de l'arsenic. De plus, les processus par membrane produisent également un grand volume de résidus et tendent à être plus

coûteux que les autres technologies de traitement d'arsenic. Par conséquent, ce procédé est utilisé moins fréquemment que la co-précipitation, l'adsorption et l'échange d'ions.

**Tableau 1-4** Classification des procédés de filtration, par type de membrane [59].

<b>MEMBRANE</b>	<b>TALLE DE PORES</b>	<b>UTILISATION</b>
<b>Microfiltration (MF)</b>	0,1 à 1 microns	élimination de bactéries et de solides en suspension
<b>Ultrafiltration (UF)</b>	0,003 à 0,1 microns.	élimination de colloïdes, virus et protéines
<b>Nanofiltration (NF)</b>	0,001 à 0,003 microns	élimination de sels et de sucres, DOC (Dissolved organic carbon)
<b>Osmose inverse (RO)</b>	0,0005 microns	dessalement, élimination d'ions métalliques
<b>Electrodialyse inverse (EDR)</b>		élimination de solides totalement dissous

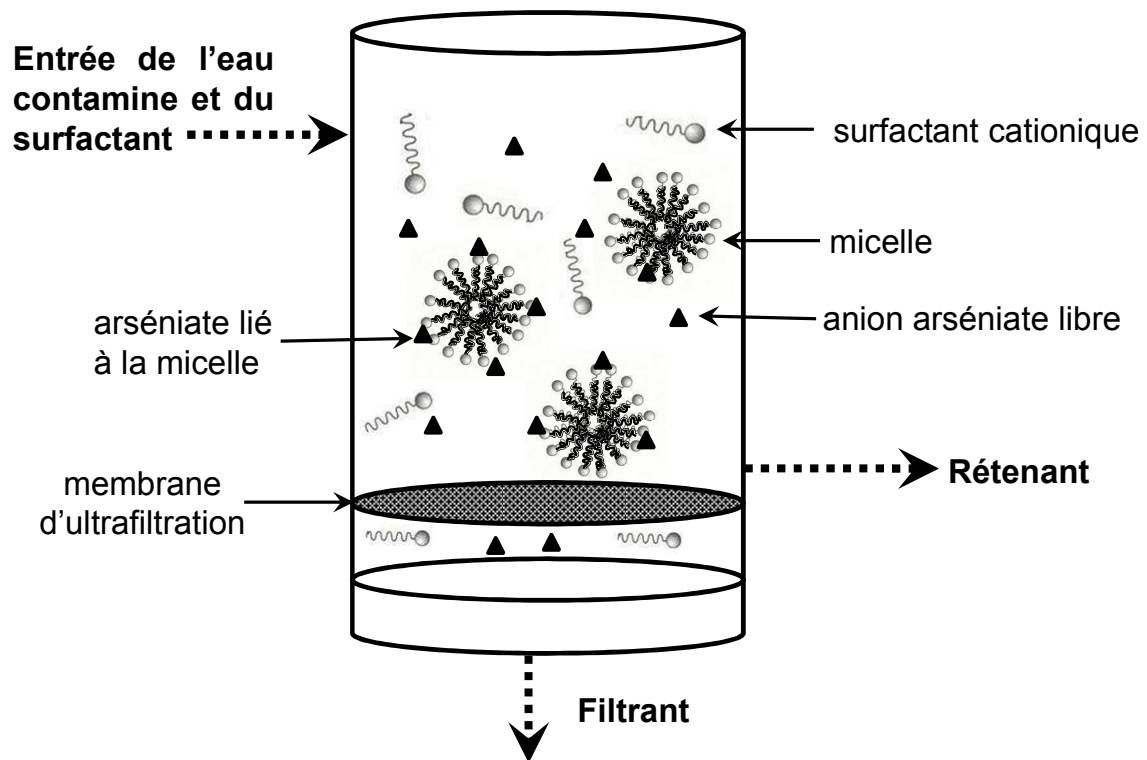
Bien que les espèces de l'arsenic soient de très faible taille, l'arsenic dissous peut être traité efficacement par nanofiltration et par osmose inverse [76, 77]. Mais ces procédés ne sont pas utilisables dans les pays en développement en raison de leur coût élevé [57]. Dans la pratique, la coagulation réalisée *in situ* avant un traitement sur membrane de micro- ou ultrafiltration donne de très bons résultats. Le coagulant joue le rôle d'adsorbant et la membrane joue le rôle de séparateur physique [59].

#### 1.6.5.1 Ultrafiltration

L'ultrafiltration, comme le microfiltration, est une technique qui permet un grand débit à basse pression, mais qui est peu efficace pour l'élimination de l'arsenic, avec un taux d'élimination d'environ 50%) [102]. L'efficacité de l'ultrafiltration peut être largement améliorée suite à la complexation de l'arsenic, pour former des agrégats de plus grande taille. La Figure 1-8 montre un exemple où l'arsenic est éliminé par ultrafiltration, suite à son inclusion dans des micelles formées par un surfactant cationique.

De nouvelles recherches sur l'ultrafiltration, utilisant des polyélectrolytes solubles pouvant complexer l'arsenic pour améliorer l'efficacité de son élimination, sont en train de se développer [103, 104]. Cette technique efficace, connue sous le nom de LPR (Liquid phase Polymer-assisted Retention), sera expliquée plus en détails dans le chapitre suivant.





**Figure 1-8** Schéma d'un processus d'élimination de l'arsenic associant micelles et membrane d'ultrafiltration [102].

### 1.6.5.2 Osmose inverse

L'osmose inverse fonctionne à des pressions élevées, entre 100 et 350 psi, avec un plus grand rejet de tous les solides dissous. Le processus d'osmose inverse permet ainsi d'éliminer l'arsenic et plusieurs autres constituants de l'eau, y compris le carbone organique, les sels et les minéraux dissous. Ce procédé de traitement est relativement insensible au pH [59, 105].

Un taux d'élimination de l'arsenic(V) de plus de 97% a été rapporté [106]. Il convient de noter que les agents oxydants, sont en général nuisibles aux membranes pour osmose inverse, dont la durée de vie de ces membranes est considérablement raccourcie en présence de ces réactifs [107].

### 1.6.5.3 Electrodialyse inverse

L'électrodialyse (ED) est un processus dans lequel les ions sont transférés à travers des membranes persélectives vis-à-vis de cations ou d'anions, sous l'influence d'un courant électrique continu. En fait, le mécanisme de séparation est un processus d'échange d'ions. Le processus d'électrodialyse inverse (EDR) est un processus d'électrodialyse avec

inversion périodique de la direction de déplacement des ions, par inversion de la polarité des électrodes. L'avantage est une diminution de la surtension due à l'encrassement des membranes.

L'EDR permet d'atteindre des taux élevés (environ 70% à 80 %) d'élimination des solides dissous. Très peu d'études ont été menées pour évaluer ce processus pour l'élimination de l'arsenic. Une étude faite à San Ysidro, au Nouveau-Mexique, a montré que par ce processus permettait une élimination globale de l'arsenic de l'ordre de 70% [76].

#### *1.6.5.4 Autres procédés de filtration sur membrane*

Parmi les dernières avancées dans la technologie des procédés membranaires pour élimination de l'arsenic, citons l'électro-ultrafiltration (EUF), qui présente un grand potentiel pour traiter les eaux contaminées par l'arsenic. Une membrane d'ultrafiltration traditionnelle (100 kDa) est incapable d'éliminer As(III) ou As(V) de l'eau. Après application d'électricité, la membrane d'ultrafiltration rejette l'arsenic(V) de façon considérable. Les mécanismes d'élimination de As(V) sont associés à la force électrophorétique et sa réduction électrochimique [59, 105].

### **1.6.6 Autres technologies émergentes**

Les technologies telles que les barrières réactives perméables, la phytoremédiation, les traitements biologiques et électrocinétiques, sont également utilisés pour traiter les eaux contaminées par l'arsenic. Toutefois, seuls quelques rares exemples d'application de ces technologies à l'échelle complète sont disponibles dans la littérature. Une brève description de ces technologies est donnée ci-dessous.

#### *1.6.6.1 phytoremédiation*

Certaines plantes aquatiques ont la capacité d'accumuler l'arsenic [7]. Parmi ces plantes aquatiques, Azolla et Spirodella (lentilles d'eau) sont les espèces qui montrent la plus grande efficacité d'absorption de l'arsenic. Elle peuvent a priori accumuler environ 175 g d'arsenic par hectare et par jour [108].

### **1.6.6.2 Barrières réactives perméables**

Les barrières réactives perméables (BPR) sont des parois actives qui sont installés sur le trajet de l'eau. La barrière permet d'éliminer les contaminants par précipitation, adsorption ou échange d'ions. Les BRP sont utilisées pour traiter in situ les eaux souterraines. Cette technologie a des coûts d'exploitation et d'entretien moins élevés que les technologies ex situ. Les composants actifs les plus couramment utilisés sont le fer de valence zéro, la chaux hydratée, des scories d'acier, des oxydes de calcium et de fer, des résines d'échange d'ions et des bactéries [108].

### **1.6.6.3 Le traitement électrocinétique**

Le traitement électrocinétique est une méthode conçue pour éliminer les contaminants métalliques lourds du sol et des eaux souterraines. Dans l'électrodialyse un courant électrique est appliqué pour attirer les ions à travers la membrane, laissant l'eau pure de l'autre côté de la membrane. Les anions, tels que les oxy-anions de l'arsenic, sont ensuite attirés par une électrode chargée positivement. Les composés arrivant à l'électrode peuvent être éliminés par galvanoplastie ou électrodéposition, précipitation ou coprécipitation, adsorption, ou complexation avec des résines échangeuses d'ions [76, 77, 108].

## **1.7 Conclusion**

A la lumière des résultats résumés dans ce chapitre d'introduction bibliographique, il apparaît clairement que l'élimination de l'arsenic des eaux polluées est un problème mondial de première importance. Ce constat explique le nombre croissant de recherches relatives au développement de nouvelles technologies pour l'extraction de l'arsenic présent dans les eaux usagées, l'eau potable et les effluents industriels, sous la forme d'espèces oxy-anioniques dans lesquelles l'arsenic est principalement aux degrés d'oxydation +III et +V. Un autre constat est que les espèces de l'arsenic(V), plus fortement chargées que celles de l'arsenic(III), sont moins toxiques et surtout plus faciles à complexer et éliminer que l'arsenic(III). C'est pour cela qu'une étape de pré-oxydation de As(III) en As(V) est souvent nécessaire pour améliorer les divers procédés d'élimination de l'arsenic.

Dans les chapitres suivant, nous présenterons la synthèse électrochimique et la caractérisation de matériaux d'électrode à propriétés catalytiques, du type composite polymère-oxyde métallique, basés sur des oxydes de ruthénium (Chapitre 2) et d'iridium

(Chapitre 3). Nous présenterons aussi dans ces chapitres l'application de ces matériaux nanocomposites à l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) en arsenic(V), à l'échelle analytique puis préparative. Enfin nous montrerons que la combinaison de cette oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) avec la technique d'ultrafiltration LPR (Liquid phase Polymer-assisted Retention) est une approche très intéressante et efficace pour éliminer l'arsenic dans des eaux polluées.

Dans un dernier chapitre, nous présenterons quelques résultats préliminaires qui démontrent que ces matériaux nanocomposites, en particulier ceux à base d'oxyde d'iridium, constituent des anodes stables et efficaces pour l'oxydation catalytique à 4 électrons de l'eau en dioxygène et présentent un fort intérêt potentiel dans le contexte des cellules (photo)électrochimique pour la production de "combustibles solaires" (solar fuels).

## 1.8 Références

1. World Health Organization. website: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/index.html).
2. U.S. Environmental protection Agency, website: [www.epa.gov/safewater/arsenic.html](http://www.epa.gov/safewater/arsenic.html).
3. D.G. Kinniburgh, D.M. Cooper, *Predominance and Mineral Stability Diagrams Revisited*. Environ. Sci. Technol., 38 (2004) 3641-3648.
4. P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Appl. Geochem., 17 (2002) 517-568.
5. J.A. Wilkie, J.G. Hering, *Rapid Oxidation of Geothermal Arsenic(III) in Streamwaters of the Eastern Sierra Nevada*. Environ. Sci. Technol., 32 (1998) 657-662.
6. I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis, M. Jekel, *Kinetics of Bacterial As(III) Oxidation and Subsequent As(V) Removal by Sorption onto Biogenic Manganese Oxides during Groundwater Treatment*. Ind. Eng. Chem. Res., 43 (2003) 486-493.
7. S. Olemund, J.F. Stolz, *The Ecology of Arsenic*. Science, 300 (2003) 936-944.
8. A. Amirbahman, D.B. Kent, G.P. Curtis, J.A. Davis, *Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials*. Geochim. Cosmochim. Acta, 70 (2006) 533-547.
9. J.C. Ng, J. Wang, A. Shraim, *A global health problem caused by arsenic from natural sources*. Chemosphere, 52 (2003) 1353-1359.
10. E. Amster, A. Tiwary, M.B. Schenker, *Case Report: Potential Arsenic Toxicosis Secondary to Herbal Kelp Supplement*. Environ. Health Perspect., 115 (2007) 606-608.
11. S.K. Wadhwa, T.G. Kazi, A.A. Chandio, H.I. Afridi, N.F. Kolachi, S. Khan, G.A. Kandhro, S. Nasreen, A.Q. Shah, J.A. Baig, *Comparative Study of Liver Cancer Patients in Arsenic Exposed and Non-exposed Areas of Pakistan*. Biol. Trace Elem. Res., 144(2011) 86-96.
12. G. Mazumder, *Chronic Arsenic Toxicity: Clinical Features, Epidemiology, and Treatment: Experience in West Bengal*. J. Environ. Sci. Health., Part A-Toxic/Haz. Sub. Environ. Eng., 38 (2003) 141-163.
13. C.K. Jain, I. Ali, *Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques*. Water Res., 34 (2000) 4304-4312.
14. M.J. Focazio, A.H. Welch, S.A. Watkins, D.R. Helsel, M.A. Horn, *A retrospective analysis of the occurrence of arsenic in groundwater resources of the United States and limitations in drinking water supply characterizations*, in *Water-Resources Investigation Report 99-4279*, U.S. Geological Survey, Editor. 2000.
15. Z. Ning, D.T. Lobdell, R.K. Kwok, Z. Liu, S. Zhang, C. Ma, M. Riediker, J.L. Mumford, *Residential exposure to drinking water arsenic in Inner Mongolia, China*. Toxicol. Appl. Pharmacol., 222 (2007) 351-356.

16. F. Ahmed, M.H. Bibi, H. Ishiga, T. Fukushima, T. Maruoka, *Geochemical study of arsenic and other trace elements in groundwater and sediments of the Old Brahmaputra River Plain, Bangladesh*. Environ. Earth Sci., 60 (2010) 1303–1316.
17. P. Shand, W.M. Edmunds, A.R. Lawrence, P.L. Smedley, S. Burke, *The natural (baseline) quality of groundwater in England and Wales*. British Geological Survey (RESEARCH REPORT RR/07/06) & Environment Agency (TECHNICAL REPORT NC/99/74/24), 2007.
18. P.L. Smedley, J. Knudsen, D. Maiga, *Arsenic in groundwater from mineralised Proterozoic basement rocks of Burkina Faso*, Appl. Geochem., 22 (2007) 1074-1092.
19. K. Komnitsas, A. Xenidis, K. Adam, *Oxidation of pyrite and arsenopyrite in sulphidic spoils in Lavrion*, Miner. Eng., 8 (1995) 1443-1454.
20. D. Chakraborti, B.K. Biswas, T.R. Chowdhury, G.K. Basu, B.K. Mandal, U.K. Chowdhury, S.C. Mukherjee, J.P. Gupta, S.R. Chowdhury, K.C. Rathore, *Arsenic groundwater contamination and sufferings of people in Rajnandgaon district, Madhya Pradesh, India*. Current Science, 77 (1999) 502-504.
21. P.K. Pandey, S. Yadav, S. Nair, A. Bhui, *Arsenic contamination of the environment: A new perspective from central-east India*. Environment International, 28 (2002) 235-245.
22. M. Williams, F. Fordyce, A. Paijitprapapon, P. Charoenchaisri, *Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand*. Environ. Geol., 27 (1996) 16-33.
23. K. Wattanasen, S. Elming, W. Lohawijarn, T. Bhongsuwan, *An integrated geophysical study of arsenic contaminated area in the peninsular Thailand*. Environ. Geol., 51 (2006) 595-608.
24. A. Criaud, C. Fouillac, *The distribution of arsenic (III) and arsenic (V) in geothermal waters: Examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, U.S.A., and southwest Bulgaria*. Chem. Geol., 76 (1989) 259-269.
25. B. Robinson, B. Clothier, N.S. Bolan, S. Mahimairaja, M. Greven, C. Moni, M. Marchetti, C. van den Dijssell, G. Milne, *Arsenic in the New Zealand environment*. 2004, SuperSoil 2004, 3rd Australian New Zealand Soils Conference, University of Sydney, Australia.
26. D. Das, G. Samanta, B.K. Mandal, T.R. Chowdhury, C.R. Chanda, P.P. Chowdhury, G.K. Basu, D. Chakraborti, *Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India*. Environ. Geochem. Health, 18 (1996) 5-15.
27. G. Badalians Gholikandi, M. Sadrzadeh Ardebili, R. Riahi & H.R. Orumieh, Brebbia, C.A., *Arsenic polluted groundwater: epidemiological study and efficient removal method*. Environmental Health Risk V, WIT Transactions on Biomedicine and Health, 14 (2009) 134-136.
28. M.D.M. Karim, *Arsenic in Groundwater and Health Problems in Bangladesh*. Water Res., 34 (2000) 304-310.

29. S. Karcher, L. Cáceres, M. Jekel, R. Contreras, *Arsenic Removal from Water Supplies in Northern Chile Using Ferric Chloride Coagulation*. Water and Environment Journal, 13 (1999) 164-169.
30. J.M. McArthur, P. Ravenscroft, S. Safiullah, M.F. Thirlwall, *Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh*. Water Resour. Res., 37 (2001) 109-117.
31. P. Bhattacharya, M. Claesson, J. Bundschuh, O. Sracek, J. Fagerberg, G. Jacks, R.A. Martin, A.R. Storniolo, J.M. Thir, *Distribution and mobility of arsenic in the Rio Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina*. Sci. Total Environ., 358 (2006) 97-120.
32. P.L. Smedley, M. Zhang, G. Zhang, Z. Luo, *Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia*. Applied Geochemistry, 18 (2003) 1453-1477.
33. A. Welch, D.B. Westjohn, D.R. Helsel, R.B. Wanty, *Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry*. Ground Water, 38 (2000) 589-604.
34. P.L. Smedley, H.B. Nicolli, D.M.J. Macdonald, A.J. Barros, J.O. Tullio, *Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina*. Appl. Geochem., 17 (2002) 259-284.
35. M Berg, H.C. Tran, T.C. Nguyen, H.V. Pham, R. Schertenleib, W. Gigier, *Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat*. Environmental Science & Technology, 35 (2001) 2621-2626.
36. D.A. Polya, A.G. Gault, N. Diebe, *Arsenic hazard in shallow Cambodian groundwaters*. Mineral. Mag., 69 (2005) 807-823.
37. A. van Geen, Y. Zheng, R. Versteeg, M. Stute, A. Horneman, R. Dhar, M. Steckler, A. Gelman, C. Small, H. Ahsan, J. H. Graziano, I. Hussain, and K. M. Ahmed, *Spatial variability of arsenic in 6000 tube wells in a 25 km<sup>2</sup> area of Bangladesh*. Water Resour. Res., 39 (2003), No 5, 1140.
38. D.A. Nimick, J.N. Moore, C.E. Dalby, M.W. Savka, *The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming*. Water Resour. Res., 34 (1998) 3051-3067.
39. K. Nordstrom, *Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water*. Science, 296 (2002) 2143-2144.
40. S. Arnórsson, *Arsenic in surface- and up to 90°C ground waters in a basalt area, N-Iceland: processes controlling its mobility*. Appl. Geochem., 18 (2003) 1297-1312.
41. BGS and DPHE. *Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh (four volumes)*. British Geological Survey 2001 [cited 2012 [www.bgs.ac.uk/Arsenic/Bangladesh](http://www.bgs.ac.uk/Arsenic/Bangladesh)].
42. C.F. Harvey, C.H. Swartz, A.B.M. Badruzzaman, N. Keon-Blute, W. Yu, M. Ashraf Ali, J. Jay, R. Beckie, V. Niedan, D. Brabander, P.M. Oates, K.N. Ashfaq, S. Islam, H.F. Hemond, M. Feroze Ahmed, *Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh*. Science, 298 (2002) 1602-1606.

43. S. Klump, R. Kipfer, O.A. Cripka, C.F. Harvey, M.S. Brennwald, K.N. Ashfaq, A.B.M. Badruzzaman, S.J. Hug, D.M. Imboden, *Groundwater Dynamics and Arsenic Mobilization in Bangladesh Assessed Using Noble Gases and Tritium*. Environ. Sci. Technol., 40 (2006) 243-250.
44. Y. Zheng, A. van Geen, M. Stute, R. Dhar, Z. Mo, Z. Cheng, A. Horneman, I. Gavrieli, H.J. Simpson, R. Versteeg, M. Steckler, A. Grazioli-Venier, S. Goodbred, M. Shahnewaz, M. Shamsudduha, M.A. Hoque, K.M. Ahmed, *Geochemical and hydrogeological contrasts between shallow and deeper aquifers in two villages of Araihasar, Bangladesh: Implications for deeper aquifers as drinking water sources*. Geochim. Cosmochim. Acta, 69 (2005) 5203-5218.
45. C.H. Swartz, N.K. Blute, B. Badruzzaman, A. Ali, D. Brabander, J. Jay, J. Besancon, S. Islam, H.F. Hemond, C.F. Harvey, *Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization*. Geochim. Cosmochim. Acta, 68 (2004) 4539-4557.
46. A. Horneman, A. van Geen, D.V. Kent, P.E. Mathe, Y. Zheng, R.K. Dhar, S. O'Connell, M.A. Hoque, Z. Aziz, M. Shamsudduha, A.A. Seddique, K.M. Ahmed, *Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part I: Evidence from sediment profiles*. Geochim. Cosmochim. Acta, 68 (2004) 3459-3473.
47. M.L. Polizzotto, C.F. Harvey, G. Li, B. Badruzzaman, A. Alic, M. Newville, S. Sutton, S. Fendorf, *Solid-phases and desorption processes of arsenic within Bangladesh sediments*. Chem. Geol., 228 (2006) 97-111.
48. R.T. Nickson, J.M. McArthur, P. Ravenscroft, W.G. Burgess, K.M. Ahmed, *Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal*. Appl. Geochem., 15 (2000) 403-413.
49. G.Q. Yu, D.J. Sun, Y. Zheng, *Health Effects of Exposure to Natural Arsenic in Groundwater and Coal in China: An Overview of Occurrence*. Environ. Health Perspect., 115 (2007) 636-642.
50. J.M. McArthur, D.M. Banerjee, K.A. Hudson-Edwards, R. Mishra, R. Purohit, P. Ravenscroft, A. Cronin, R.J. Howarth, A. Chatterjee, T. Talukder, D. Lowry, S. Houghton, D.K. Chadha, *Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications*. Appl. Geochem., 19 (2004) 1255-1293.
51. C.A.J. Appelo, M.J.J. van der Weiden, C. Tournassat, L. Charlet, *Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic*. Environ. Sci. Technol., 36 (2002) 3096-3103.
52. T. Borch, R. Kretzschmar, A. Kappler, P. van Cappellen, M. Ginder-Vogel, A. Voegelin, K. Campbell, *Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics*. Environ. Sci. Technol., 44 (2010) 15-23.
53. I. Rosas, R. Belmonti, A. Armienta, A. Baez, *Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico*. Water Air and Soil Pollution, 112 (1999) 133-149.



54. J.A. Wilkie, J.G. Hering, *Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 107 (1996) 97-110.
55. G.M. Panaullah, T. Alam, M.B. Hossain, R.H. Loeppert, J.G. Lauren, C.A. Meisner, Z.U. Ahmed, J.M. Duxbury, *Arsenic toxicity to rice (Oryza sativa L.) in Bangladesh*. Plant Soil, 317 (2009) 31–39.
56. C. Ferreccio, A.M. Sancha, *Arsenic Exposure and Its Impact on Health in Chile*. J Health Popul. Nutr., 24 (2006) 164-175.
57. J.Q. Jiang, *Removing arsenic from groundwater for the developing world: a review*, Water Sci. Technol., 44 (2001) 89-98.
58. M.J. Kim, J. Nriagu, *Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen*. Sci. Total Environ., 247 (1999) 71-79.
59. M. Bissen, F.H. Frimme, *Arsenic – a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment*. Acta Hydroch. Hydrob., 31 (2003) 97-107.
60. D. Pokhrel, T. Viraraghavan, L. Brault, *Evaluation of Treatment Systems for the Removal of Arsenic from Groundwater*. Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage., 9 (2005) 152-157.
61. M. Berg, S. Luzi, P.T. Kim Trang, P.H. Viet, W. Giger, D. Stüben, *Arsenic Removal from Groundwater by Household Sand Filters: Comparative Field Study, Model Calculations, and Health Benefits*. Environ. Sci. Technol., 40 (2006) 5567-5573.
62. A. Voegelin, S.J. Hug, *Catalyzed Oxidation of Arsenic (III) by Hydrogen Peroxide on the Surface of Ferrihydrite: An in situ ATR -FTIR Study*. Environ. Sci. Technol., 37 (2003) 972-978.
63. I.A. Katsoyiannis, T. Ruettimann, S.J. Hug, *pH Dependence of Fenton Reagent Generation and As(III) Oxidation and Removal by Corrosion of Zero Valent Iron in Aerated Water*. Environ. Sci. Technol., 42 (2008) 7424-7430.
64. M.T. Emmett, G.H. Khoe, *Photochemical Oxidation of Arsenic by Oxygen and Iron in Acid Solutions*. Water Res., 35 (2001) 649–656.
65. F.A. Frame, T.K. Townsend, R.L. Chamousis, E.M. Sabio, Th. Dittrich, N.D. Browning, F.E. Osterloh, *Photocatalytic Water Oxidation with Nonsensitized IrO<sub>2</sub> Nanocrystals under Visible and UV Light*. J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 7264-7267.
66. S.J. Hug, L. Canonica, M. Wegelin, D. Gechter, U. von Gunten, *Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters*. Environ. Sci. Technol., 35 (2001) 2114-2121.
67. E. Awuah, R.T. Morris, P.A. Owusu, R. Sundell, J. Lindstrom, *Evaluation of simple methods of arsenic removal from domestic water supplies in rural communities*. Desalination, 248 (2009) 42-47.
68. J.-M. Herrmann, M. Lacroix, *Environmental photocatalysis in action for green chemistry*. Kinet. Catal., 51 (2010) 793-800.
69. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental*

- Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev., 95 (1995) 69-96.
70. H. Yang, W.Y. Lin, K. Rajeshwar, *Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 123 (1999) 137-143.
  71. H. Lee, W. Choi, *Photocatalytic Oxidation of Arsenite in TiO<sub>2</sub> Suspension: Kinetics and Mechanisms*. Environ. Sci. Technol., 36 (2002) 3872-3878.
  72. M.B. Baskan, A. Pala, *A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate*. 254 (2010) 42-48.
  73. H. Soner Altundoğan, S. Altundoğan, F. Tümen, M. Bildik, *Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud*. Waste Manage. (Oxford), 20 (2000) 761-767.
  74. S.R. Wickramasinghe, B. Han, J. Zimbron, Z. Shen, M.N. Karim, *Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh*. Desalination, 169 (2004) 231-244.
  75. M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, W.D. Einicke, R. Wennrich, *Sorption on natural solids for arsenic removal*. Chem. Eng. J., 81 (2001) 187-195.
  76. EPA, *Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, U.S. EPA, EPA 815R00028 U.S., Prepared by Malcolm Pirnie, Inc. under contract 68C60039 for EPA ORD, December 2000*. [http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments\\_and\\_costs.pdf](http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments_and_costs.pdf). 2000.
  77. EPA, *Regulations on the Disposal of Arsenic Residuals from Drinking Water Treatment Plants, Office of Research and Development, U.S. EPA, EPA/600/R-00/025. May 2000*. <http://www.epa.gov/ORD/WebPubs/residuals/index.htm>. 2000.
  78. G.T. Schmidt, N. Vlasova, D. Zuzaan, M. Kersten, B. Daus, *Adsorption mechanism of arsenate by zirconyl-functionalized activated carbon*. J. Colloid Interface Sci., 317 (2008) 228-234.
  79. B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss, *Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study*. Water Res., 38 (2004) 2948-2954.
  80. S.J. Hug, O.X. Leupin, M. Berg, *Bangladesh and Vietnam: Different Groundwater Compositions Require Different Approaches to Arsenic Mitigation*. Environ. Sci. Technol., 42 (2008) 6318-6323.
  81. Y. Arai, E.J. Elzinga, D.L. Sparks, *X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxide–Water Interface*. J. Colloid Interface Sci., 235 (2001) 80-88.
  82. J.Z. Hlavay, K.R. Polyák, *Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water*. J. Colloid Interface Sci., 284 (2005) 71-77.
  83. M.B. Baskan, A. Pala, *Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite*. Desalination, 281 (2011) 396-403.
  84. V.K. Gupta, V.K. Saini, N. Jain, *Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand*. J. Colloid Interface Sci., 288 (2005) 55-60.
  85. S. Chakraborty, M. Wolthers, D. Chatterjee, L. Charlet, *Adsorption of arsenite and*

- arsenate onto muscovite and biotite mica*. J. Colloid Interface Sci., 309 (2007) 392-401.
86. V.Q. Chiu, J.G. Hering, *Arsenic Adsorption and Oxidation at Manganite Surfaces. I. Method for Simultaneous Determination of Adsorbed and Dissolved Arsenic Species*. Environ. Sci. Technol., 34 (2000) 2029-2034.
  87. D.L. Guerra, A.C. Batista, P.C. Corrêa da Costa, R.R. Viana, C. Airoidi, *Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation*. J. Colloid Interface Sci., 346 (2010) 178-187.
  88. H. Guo, D. Stüben, Z. Berner, *Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent*. J. Colloid Interface Sci., 315 (2007) 47-53.
  89. R. Chen, C. Zhi, H. Yang, Y. Bando, Z. Zhang, N. Sugiur, D. Golberg, *Arsenic (V) adsorption on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-coated boron nitride nanotubes*. J. Colloid Interface Sci., 359 (2011) 261-268.
  90. A. Goswami, P.K. Raul, M.K. Purkait, *Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles*. Chem. Eng. Res. Des., 90 (2012) 1387-1396.
  91. M. D'Arcy, D. Weiss, M. Bluck, R. Vilar, *Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bi-composite*. J. Colloid Interface Sci., 364 (2011) 205-212.
  92. P.K. Dutta, A.K. Ray, V.K. Sharma, F.J. Millero, *Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions*. J. Colloid Interface Sci., 278 (2004) 270-275.
  93. M. Pirilä, M. Martikainen, K. Ainassaari, T. Kuokkanen, R.L. Keiski, *Removal of aqueous As(III) and As(V) by hydrous titanium dioxide*. J. Colloid Interface Sci., 353 (2011) 257-262.
  94. P. Lakshmiathiraj, B.R.V. Narasimhan, S. Prabhakar, G.B. Raju, *Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide*. J. Colloid Interface Sci., 304 (2006) 317-322.
  95. V. Lenoble, C. Chabrouillet, R.al Shukry, B. Serpaud, V. Deluchat, J-C. Bollinger, *Dynamic arsenic removal on a MnO<sub>2</sub>-loaded resin*. J. Colloid Interface Sci., 280 (2004) 62-67.
  96. Y. Zhao, M. Huang, W. Wu, W. Jin, *Synthesis of the cotton cellulose based Fe(III)-loaded adsorbent for arsenic(V) removal from drinking water*. Desalination, 249 (2009) 1006-1011.
  97. G. Zhang, H. Liu, J. Qu, W. Jefferson, *Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe-Mn binary oxides: Influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca<sup>2+</sup>, and humic acid*. J. Colloid Interface Sci., 366 (2012) 141-146
  98. Y.-T. Wei, Y.-M. Zheng, J.P. Chen, *Enhanced adsorption of arsenate onto a natural polymer-based sorbent by surface atom transfer radical polymerization*. J. Colloid Interface Sci., 256 (2011) 234-239.

99. E. Korngold, N. Belayev, L. Aronov, *Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers*. Desalination, 141 (2001) 81-84.
100. M. Szlachta, V. Gerda, N. Chubar, *Adsorption of arsenite and selenite using an inorganic ion exchanger based on Fe–Mn hydrous oxide*. J. Colloid Interface Sci., 365 (2012) 213-221.
101. B.L. Rivas, E.D. Pereira, M. Palencia, J. Sánchez, *Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions*. Prog. Polym. Sci., 36 (2011) 294–322.
102. E. Ergican, H. Gecol, A. Fuchs, *The effect of co-occurring inorganic solutes on the removal of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and an ultrafiltration membrane*. Desalination, 181 (2005) 9-26.
103. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, C. Bucher, G. Royal, D. Limosin, E.Saint-Aman, J.-C. Moutet, *Off-line coupled electrocatalytic oxidation and liquid phase polymer based retention (EO-LPR) techniques to remove arsenic from aqueous solutions*. Water Res., 43 (2009) 515-521.
104. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, *Retention properties of arsenate anions of water-soluble polymers by a liquid-phase polymer-based retention technique*. J. Appl. Polym. Sci., 102 (2006) 2677-2684.
105. T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, I. Azni, *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*. Desalination, 217 (2007) 139-166.
106. T. Geucke, S.A. Deowan, J. Hoinkis, Ch. Pätzold, *Performance of a small-scale RO desalinator for arsenic removal*. Desalination, 239 (2009) 198-206.
107. R.Y. Ning, *Arsenic removal by reverse osmosis*. Desalination, 143 (2002) 237-241.
108. L. Feenstra, J. van Erkel, L. Vasak, *Arsenic in groundwater: Overview and evaluation of removal methods*. INGRA International Groundwater Resources Assessment Centre Utrecht (Netherlands) December 2007. Report nr. SP 2007-2

## **CHAPITRE 2**

**Oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposites polymère-oxyde de ruthénium ; couplage avec l'extraction en phase liquide assistée par des polyélectrolytes solubles pour l'élimination de l'arsenic.**

## Contenu

CHAPITRE 2 .....	43
2 Oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposites polymère-oxyde de ruthénium ; couplage avec l'extraction en phase liquide assistée par des polyélectrolytes solubles pour l'élimination de l'arsenic. ....	43
2.1 Introduction .....	43
2.2 Polymères solubles dans l'eau ayant la capacité de complexer l'arsenic .....	44
2.3 Le procédé LPR (Liquid-phase Polymer-based Retention).....	45
2.3.1 Généralités sur le procédé LPR.....	45
2.3.2 Procédé LPR par lavage .....	47
2.3.3 Procédé LPR par enrichissement.....	48
2.3.4 Élimination de l'arsenic par LPR.....	49
2.4 Électro-oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V) et couplage avec la technique LPR pour éliminer l'arsenic : résultats antérieurs du laboratoire.....	51
2.4.1 Oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) par un matériau nanocomposite polymère-platine.....	51
2.4.2 Couplage de l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur un matériau nanocomposite polymère-Pt <sup>0</sup> avec son extraction par LPR .....	54
2.4.3 Conclusions .....	56
2.5 Electrode modifiées par des films de nanocomposite polymère-oxyde de ruthénium : synthèse, caractérisation et application en oxydation et élimination de l'arsenic .....	57
2.5.1 Préparation des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly(pyrrole-alkylammonium)-oxyde de ruthénium.....	58
2.5.2 Caractérisation des nanocomposites par microscopie électronique à transmission .....	61
2.5.3 Caractérisation des nanocomposites par électrochimie.....	63
2.5.4 Oxydation électrocatalytique de As(III) en As(V) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly PN <sup>+</sup> -oxyde de ruthénium .....	65
2.5.5 Élimination de l'arsenic par LPR, combinée avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en arséniate sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -oxyde de ruthénium.....	70

2.6	Conclusion.....	72
2.7	References .....	74

## Figures

**Figure 2-1 :** Interaction électrostatique des groupements ammonium quaternaire de polyélectrolytes cationiques avec les oxy-anions arséniate [3]..... 45

**Figure 2-2 :** Principe de la technique LPR [2] ..... 46

**Figure 2-3 :** (1) Cellule d'ultrafiltration contenant une solution de polymère et d'ions métalliques ; (2) membrane ; (3) agitateur magnétique ; (4) piège de pression; (5) commutateur de sélection ; (6) réservoir de solution [2]..... 47

**Figure 2-4 :** Représentation schématique d'un procédé LPR par lavage à force ionique constante (voie a) ou par enrichissement(voie b) [2]. ..... 48

**Figure 2-5 :** Profils de rétention obtenu par LPR (méthode par lavage) pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$  complexés par le polystyrène sulfonate (◆) et les ions  $\text{Ni}^{2+}$  complexés par la poly(allylamine) (■) [2]..... 49

**Figure 2-6 :** Polyélectrolytes commerciaux ou synthétisés [3, 11] pour la complexation de As(V)..... 50

**Figure 2-7 :** Profils de rétention de l'arsenic(V) en présence du chlorure de poly(2-acryloyloxy)éthyl)triméthyl ammonium, P(CIAETA) ; rapport polymère/arsenic 20 : 1 [8].. 50

**Figure 2-8 :** Monomère électropolymérisable pyrrole-alkylammonium..... 52

**Figure 2-9:** Voltampérogrammes enregistrés dans 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ). (A) Electrode C|poly $\text{PN}^+$  (3 mm de diamètre; courbes a et c ;  $\Gamma_{\text{N}^+} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , courbes b et d ;  $\Gamma_{\text{N}^+} = 4,2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) et électrode de carbone nue (3 mm de diamètre; courbes e et f), en absence (courbes a, b, e) et en présence (courbes c, d, f) de  $\text{NaAsO}_2$  1 mM ;  $S = 0,5 \mu\text{A}$ . (B) Voltammogrammes tracés en présence de 1 mM  $\text{NaAsO}_2$  sur des électrodes : (a) C|poly  $\text{PN}^+$ -Pt<sup>0</sup> (3 mm de diamètre,  $\Gamma_{\text{N}^+} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 0,5  $\mu\text{g}$  de Pt) et (b) C|poly  $\text{PN}^+$ -Pd<sup>0</sup> (3 mm de diamètre,  $\Gamma_{\text{N}^+} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 0,27  $\mu\text{g}$  de Pd), échelle  $s = 1 \mu\text{A}$  ; la courbe c (ligne pointillée) est enregistrée dans les mêmes conditions sur un disque de platine (diamètre 5 mm),  $S = 3 \mu\text{A}$  [20]. ..... 53

**Figure 2-10:** (A) Voltammogrammes tracés dans 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur une électrode C|poly $\text{PN}^+$ -Pt<sup>0</sup> (3 mm de diamètre,  $\Gamma_{\text{N}^+} = 2,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 0,5  $\mu\text{g}$  de Pt), en présence de quantités croissantes de  $\text{NaAsO}_2$ , de 0,1 mM (courbe a) à 5.75 mM (courbe b) ; vitesse de balayage 10  $\text{mV s}^{-1}$ . (B) Courant du principal pic d'oxydation en fonction de la concentration en As(III) [20]. ..... 54

**Figure 2-11 :** (A) Courbes de voltammétrie cyclique ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) enregistrées sur électrode C|polyPN<sup>+</sup>-Pt<sup>0</sup> (3 mm de diamètre;  $\Gamma_{\text{N}^+} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 0,5  $\mu\text{g}$  de Pt) au cours de l'électrolyse ( $E_{\text{app}} = 0,6 \text{ V}$ ) sur une macroélectrode de feutre de carbone modifiée par du polyPN<sup>+</sup>-Pt<sup>0</sup> (9  $\mu\text{mol}$  de groupes ammonium, 25  $\mu\text{mol}$  de Pt) d'une solution 3 mM en NaAsO<sub>2</sub> (35 mL ; tampon phosphate, pH 8) ; (a) courbe initiale, (b) courbe enregistrée après passage d'une charge de 20 C. (B) Courant d'oxydation de As(III) en fonction de la charge consommée..... 55

**Figure 2-12 :** Courbe a (▲) : profil de rétention (tracé à pH 8) de l'arsenic, suite à la conversion totale d'une solution d'arsénite (35 mL, [As(III)] = 0,75 mM) en arséniate par oxydation ( $E_{\text{app}} = 0,7 \text{ V}$ ) sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de nanocomposite poly(pyrrole-ammonium)-platine (9  $\mu\text{mol}$  de groupes ammonium, 25  $\mu\text{mol}$  de Pt) ; P(CIDDA) a été utilisé à la fois comme électrolyte support et comme agent complexant, le rapport polyélectrolyte/As(III) étant de 20 pour 1. La courbe b (●) représente le profil de rétention, tracé dans les mêmes conditions, d'une solution d'arsenic(III) qui n'a pas été oxydée..... 56

**Figure 2-13 :** Représentation schématique de la synthèse et de l'activité rédox des électrodes modifiées par des films de polypyrrole-oxyde de ruthénium..... 59

**Figure 2-14:** Courbe de voltammétrie cyclique pour le monomère PN<sup>+</sup>  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  dans CH<sub>3</sub>CN + 0,1 M TBAP ; électrode de carbone vitreux (disque de diamètre 3 mm) ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 60

**Figure 2-15:** Electropolymérisation du monomère PN<sup>+</sup>  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  dans CH<sub>3</sub>CN + 0,1 M TBAP par des balayages répétitifs (courbe a : 1er balayage, courbe b : 25ème balayage) sur une électrode de carbone (disque de diamètre 3 mm). Courbe c : électrode modifiée après transfert dans CH<sub>3</sub>CN + 0,1 M TBAP.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 61

**Figure 2-16 :** (A) Image TEM d'une vue d'une coupe transversale d'un film de polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium ; agrandissement observé en champ sombre (B) et en champ clair (C). (D) analyse par spectrométrie X de différentes zones du film composite (les signaux du cuivre et de l'aluminium sont dû à la grille supportant l'échantillon). ..... 62

**Figure 2-17:** Courbes de voltammétrie cyclique d'une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium enregistrées dans une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2,5) de 0 V à 0,6 V (courbe a) et de 0 V à 1,1 V (courbe b) ;  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 64

**Figure 2-18:** Effet du pH sur le comportement du système rédox O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub> dans un film de poly PN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium ( $\Gamma_{\text{N}^+} = 3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\text{RuO}_2} = 2,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) : pH = 2, 3, 5 et 7 pour respectivement les courbes a, b, c et d ; voltammogrammes enregistrées en tampon phosphate ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 65

**Figure 2-19:** (A) Courbes voltampérométrie cyclique pour une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium (3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{\text{N}^+} = 3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\text{RuO}_2} = 1,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) enregistrées en milieu tampon phosphate (pH 2) en présence de quantités



croissantes de NaAsO<sub>2</sub>, de 0 mM (courbe a) à 3 mM (courbe b) ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Courant catalytique ( $I_{\text{CAT}} = I_{\text{pa}} ([\text{AsIII}] \neq 0) - I_{\text{pa}} ([\text{AsIII}] = 0)$ ) en fonction de la concentration en As(III)..... 66

**Figure 2-20:** (A) Courbes voltammétrie cyclique pour une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium (3 mm de diamètre;  $\Gamma_{\text{N}^+} = 3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\text{RuO}_2} = 2,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) enregistrées en milieu tampon phosphate (pH 2) en présence de quantités croissantes d'As(III), de 0 (courbe a) à 3 mM (courbe b);  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 67

**Figure 2-21:** Effet du pH sur le courant catalytique pour l'oxydation de As(III) 1 mM, de pH 2 (courbe a) à pH 7 (courbe b, sur une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium ; mêmes autres conditions que dans la Figure 2-20..... 68

**Figure 2-22:** Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées in situ avec une microélectrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium, au cours de l'électrolyse d'une solution 3 mM en NaAsO<sub>2</sub> + 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $E_{\text{app}} = 0.4 \text{ V}$ ) sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium ; courbes enregistrées après le passage de (a) 0 C, (b) 1 C, (c) 2 C, et (d) 3,8 C ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 69

**Figure 2-23:** Courbes a et b : profils de rétention de l'arsenic après conversion complète de As(III) en As(V), par oxydation à 0,5 V sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium, d'une solution (pH 2,5) 0,75 mM en NaAsO<sub>2</sub> et 15 mM en P(CIDDA) ; profils de rétention obtenus à pH 8,5 (courbe a, ●) et pH 2,5 (courbe b, ○) ; "blanc" (courbe c, □) : profil de rétention de l'arsenic obtenu avec une solution similaire (pH 8,5) d'As(III) qui n'a pas été oxydée..... 71

## CHAPITRE 2

# **Oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposites polymère-oxyde de ruthénium; couplage avec l'extraction en phase liquide assistée par des polyélectrolytes solubles pour l'élimination de l'arsenic.**

### ***2.1 Introduction***

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le développement de méthodes appropriées pour l'élimination de l'arsenic intéresse à la fois la science et la technologie en raison de l'énorme impact environnemental de cet élément toxique. L'extraction de l'arsenic de l'eau potable, des eaux usées et des effluents industriels en vue d'obtenir des niveaux acceptables de pollution par l'arsenic, reste un véritable défi. Les technologies efficaces actuellement développées sont basées sur des processus tels que l'échange d'ions, l'adsorption, la coagulation et des procédés de séparation sur membrane, utilisés seuls ou en combinaison [1].

Le développement de polymères échangeurs d'anions est important dans le traitement de l'eau. Les méthodes conventionnelles utilisent des résines organiques [2] et des polymères insolubles dans l'eau [3]. Dans les résines et matériaux échangeurs d'ions, les groupements ammonium sont préférentiellement utilisés pour complexer et éliminer l'arsenic [1]. Avec ces matériaux, la suppression de l'arsenic(V) est efficace, les effluents contenant moins de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  du l'arsenic. Cependant l'arsenic(III) n'est pas retenu par ces résines et une étape préalable d'oxydation est nécessaire [1].

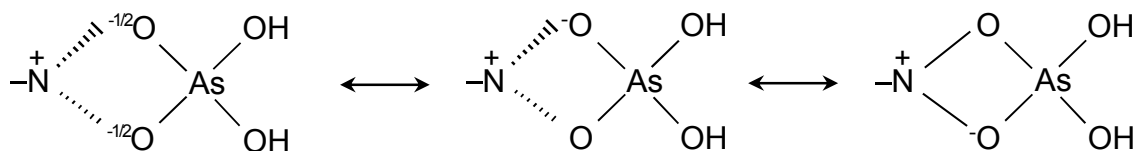
Les polyélectrolytes cationiques solubles dans l'eau sont de nouveaux matériaux récemment développés pour éliminer l'arsenic. Combinés avec des membranes d'ultrafiltration, ils permettent d'éliminer les arsénates partir de solutions aqueuses. Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps ces polymères et leur application

pour l'élimination de l'arsenic par la technique de rétention assistée par des polymères solubles **LPR** (**L**iquid phase **P**olymer-assisted **R**etention). Nous verrons ensuite les résultats récents de notre laboratoire, obtenus en collaboration avec le groupe de B. Rivas au Département des Polymères de l'Université de Concepción au Chili, montrant que cette technique LPR peut être couplée à l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) en arsenic(V) pour améliorer l'élimination de l'arsenic inorganique. Enfin nous présenterons les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, relatifs à l'électrosynthèse et à la caractérisation de matériaux nanocomposites d'électrode du type polymère-oxyde de ruthénium, puis à leur application à l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en arséniate couplée à l'élimination de l'arséniate par la technique LPR.

## ***2.2 Polymères solubles dans l'eau ayant la capacité de complexer l'arsenic***

Un polymère soluble dans l'eau est généralement un polymère contenant des groupes polaires, chargés ou non. Ces polymères hydrosolubles sont disponibles commercialement, ou peuvent être synthétisés à façon [3]. Pour des applications dans les procédés d'extractions de métaux, les caractéristiques les plus importantes que doivent présenter ces polymères sont une grande solubilité dans l'eau, une synthèse simple, un poids moléculaire suffisant et régulier et, surtout, une grande stabilité et une bonne sélectivité vis-à-vis de l'ion métallique ciblé.

Un polyélectrolyte est un polymère ionique comportant un grand nombre de groupes facilement ionisables en solution aqueuse, ce qui rend ces polymères chargés et leurs solutions électriquement conductrices. La charge est dépendante des groupements chimiques présents et parfois du pH de la solution. Généralement la synthèse d'un polyélectrolyte, qui peut être un homopolymère ou un copolymère, est réalisée par polymérisation radicalaire. En utilisant des monomères appropriés, le polymère présentera différentes caractéristiques, incluant une grande solubilité dans l'eau, la capacité à former des liaisons ioniques et une bonne sélectivité vis-à-vis de la complexation de différents ions [4]. Les groupes fonctionnels les plus utilisés dans les polyélectrolytes sont les amines, les acides carboxyliques, les acides sulfoniques, les amides, les alcools et les acides aminés [5].



**Figure 2-1** : Interaction électrostatique des groupements ammonium quaternaire de polyélectrolytes cationiques avec les oxy-anions arséniate [3].

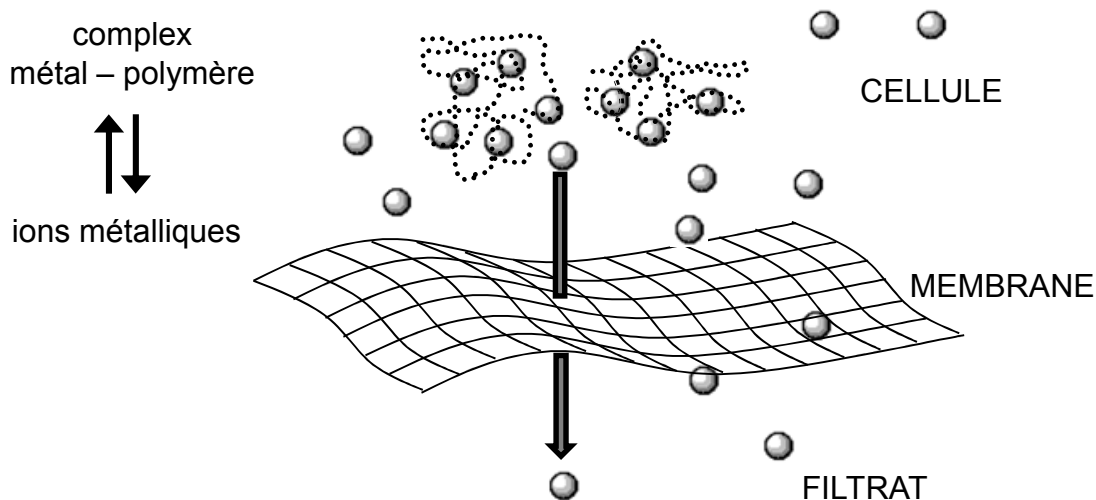
Les polyélectrolytes cationiques contenant des groupes ammonium quaternaire ont une forte capacité à se lier aux oxy-anions arséniate. Cette interaction se produit entre l'azote du groupe ammonium chargé positivement et l'oxygène de l'anion arséniate, formant ainsi un dipôle comme le montre la **Figure 2-1** [3].

## 2.3 Le procédé LPR (*Liquid-phase Polymer-based Retention*)

### 2.3.1 Généralités sur le procédé LPR

De nombreux polymères fonctionnels hydrosolubles ont la capacité de complexer des ions en solution, favorisant ainsi leur séparation par filtration sur membrane. Ce procédé de rétention assistée par des polymères solubles est appelé couramment LPR (*Liquid phase Polymer-assisted Retention*) (**Figure 2-2**) [2, 6]. Il implique l'utilisation d'une membrane d'ultrafiltration qui permet de séparer des espèces ioniques interagissant fortement avec les groupes fonctionnels de polymères hydrosolubles de haut poids moléculaire. Les espèces ioniques ne passent donc pas à travers la membrane d'ultrafiltration, car les ions métalliques liés au polymère forment des macromolécules polymère-métal qui sont retenues sur la membrane essentiellement par d'exclusion de taille. Par contre les espèces non liées, de diamètre plus petit que les pores de la membrane, passent dans le filtrat [1].

Dans un procédé d'ultrafiltration classique, les espèces retenues sont celles dont le diamètre est plus grand que celui des pores de la membrane. Par contre, avec la technique LPR la rétention des espèces est indépendante de leur taille et dépend essentiellement de leur interaction avec le polymère. Contrairement aux techniques de séparation utilisant des résines ou des polymères insolubles, le grand avantage de la méthode LPR est qu'elle est conduite en milieu homogène, limitant ainsi les problèmes de transfert de masse et de diffusion rencontrés dans les méthodes hétérogènes.



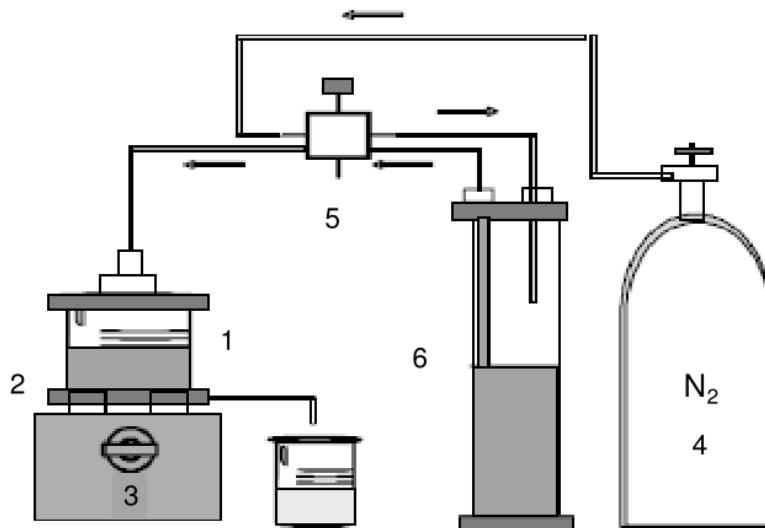
**Figure 2-2** : Principe de la technique LPR [2] .

Pour que le polymère ne passe pas à travers la membrane et reste dans la phase d'alimentation, on utilise des polymères de haut poids moléculaire et des membranes dont le seuil de coupure est inférieur à la masse moléculaire de ces polymères. Par conséquent, avant d'être utilisés les polymères sont fractionnés et purifiés par ultrafiltration sur différentes membranes, puis lyophilisés et caractérisés [1, 6, 7].

Le système d'ultrafiltration se compose essentiellement d'une cellule d'ultrafiltration munie d'une membrane et d'un réservoir sous pression (**Figure 2-3**).

Les membranes les plus courantes ont un seuil de coupure compris entre 1000 et 300000 Da. Une limite d'exclusion de 10000 Da est bien appropriée pour des polymères ayant une masse moléculaire comprise entre 30 et 50  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  [2].

Différents types de technique de séparation LPR peuvent être utilisés afin d'éliminer les espèces inorganiques. Les méthodes les plus classiques sont le lavage et l'enrichissement, la première technique étant la plus couramment utilisée pour l'élimination de l'arsenic.



**Figure 2-3 :** (1) Cellule d'ultrafiltration contenant une solution de polymère et d'ions métalliques ; (2) membrane ; (3) agitateur magnétique ; (4) piège de pression; (5) commutateur de sélection ; (6) réservoir de solution [2].

### 2.3.2 Procédé LPR par lavage

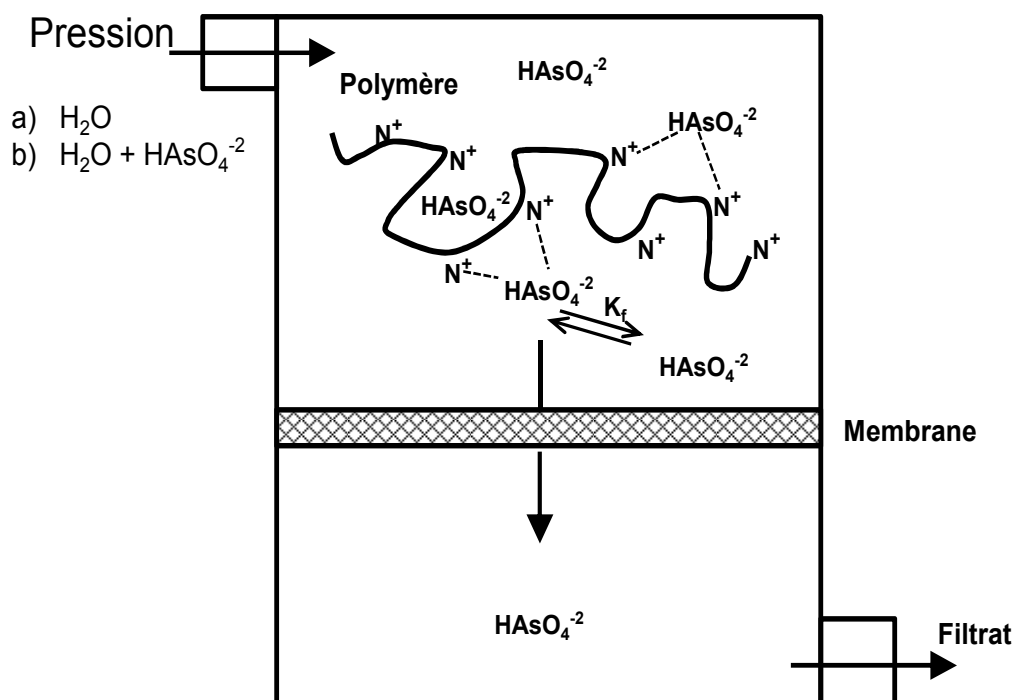
Ce procédé est un processus de filtration en continu, dans lequel une solution contenant le polymère est mise en contact avec une solution d'ions métalliques à l'intérieur de la cellule de filtration, à pH et la force ionique donnés. La solution contenue dans la cellule est lavée en continu *via* un réservoir contenant une solution de même pH et un même volume de solution, le filtrat, passe à travers la membrane ; le volume de solution dans la cellule est donc maintenu constant (Figure 2-4, voie (a)) [1, 6, 7].

Afin évaluer les interactions entre le polymère et les ions en solution, deux facteurs sont définis: la rétention et le facteur de filtration. La rétention (**R**) est la fraction d'ions restant dans la cellule. Selon l'équation (1), **R** est le rapport entre la quantité totale d'ions  $M_z^c$  restant dans la cellule d'ultrafiltration et la quantité totale d'ions  $M_z^{init}$  introduits dans la cellule en début d'expérience. L'indice  $z$  se réfère à charge de l'ion.

$$R = M_z^c / M_z^{init} \quad (\text{équation 1})$$

Le facteur de filtration **Z** (équation (2)) est le rapport entre le volume total de filtrat et le volume de la cellule d'ultrafiltration, ce dernier étant maintenu constant.

$$Z = V_f / V_o \quad (\text{équation 2})$$

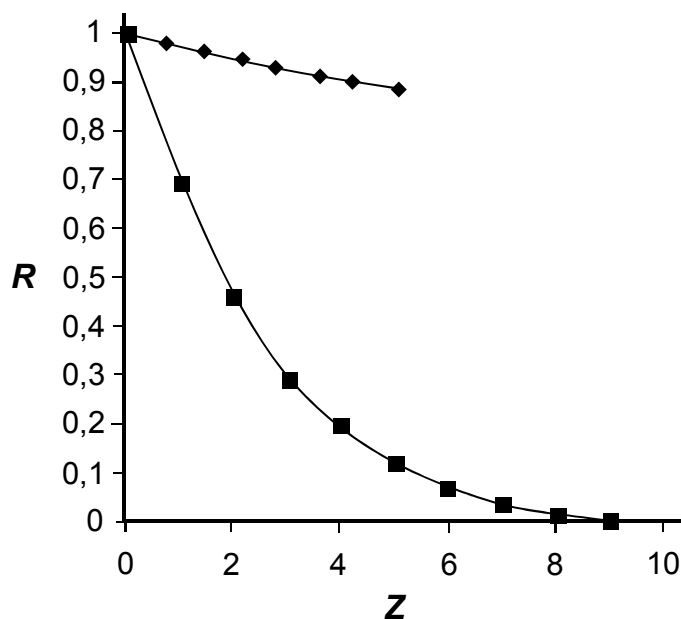


**Figure 2-4 :** Représentation schématique d'un procédé LPR par lavage à force ionique constante (voie a) ou par enrichissement (voie b) [2].

A titre d'exemple, le **Figure 2-5** montre les profils de rétention obtenus avec différents ions métalliques et polymères. Ces profils de rétention tendent vers zéro à des vitesses différentes. Le taux de décroissance donne une idée de la force de l'interaction entre les ions métalliques et les polymères, la décroissance de **R** étant d'autant plus faible que cette interaction est forte.

### 2.3.3 Procédé LPR par enrichissement

Dans ce procédé une solution diluée d'ions métalliques, dans des conditions appropriées de pH et de force ionique, est injectée à partir du réservoir dans la cellule de filtration qui contient une solution du polymère hydrosoluble (Figure 2-4, voie (b)) [2, 7]. Le volume et la pression dans la cellule doivent rester constants. Cette méthode de concentration (méthode d'enrichissement) est tout particulièrement bien adaptée pour la récupération des métaux à partir de solutions diluées, ainsi que pour une pré-concentration en chimie analytique.



**Figure 2-5 :** Profils de rétention LPR (méthode par lavage) pour les ions  $Cd^{2+}$  complexés par le polystyrène sulfonate (◆) et les ions  $Ni^{2+}$  complexés par la poly(allylamine) (■) [2].

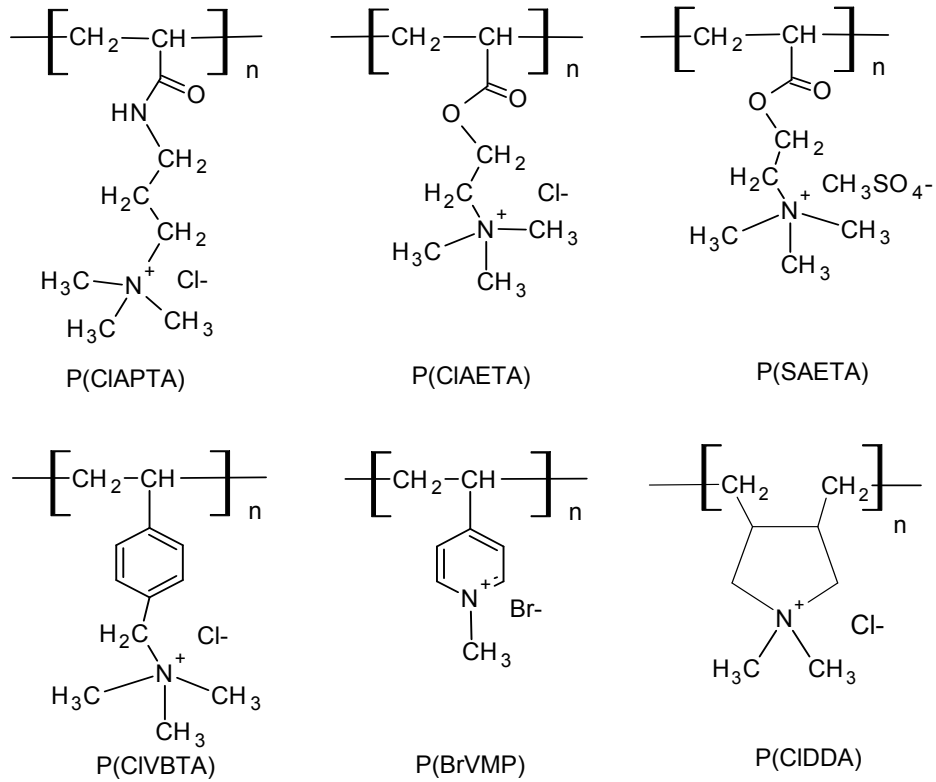
### 2.3.4 Elimination de l'arsenic par LPR

Au cours des dernières années la capacité de certains polyélectrolytes, contenant de sels d'ammonium quaternaires, à éliminer par la technique de LPR l'arsenic(V) a été démontrée par le groupe de B. Rivas à l'Université de Concepción [3, 8-10]. Les polymères utilisés pour la complexation des oxy-anions de l'arsenic(V) sont des fractions à haut poids moléculaire (>100000 Da) de polyélectrolytes cationiques (**Figure 2-6**). Les membranes de poly(éther sulfone) utilisées pour l'ultrafiltration ont une limite d'exclusion de 10000 Da, ce qui correspond à un poids moléculaire nettement inférieur à celui des polyélectrolytes. La solution de polymère contenant également l'arséniate est placée dans la cellule qui est lavée avec de l'eau, à volume et pH constant (procédé LPR par lavage).

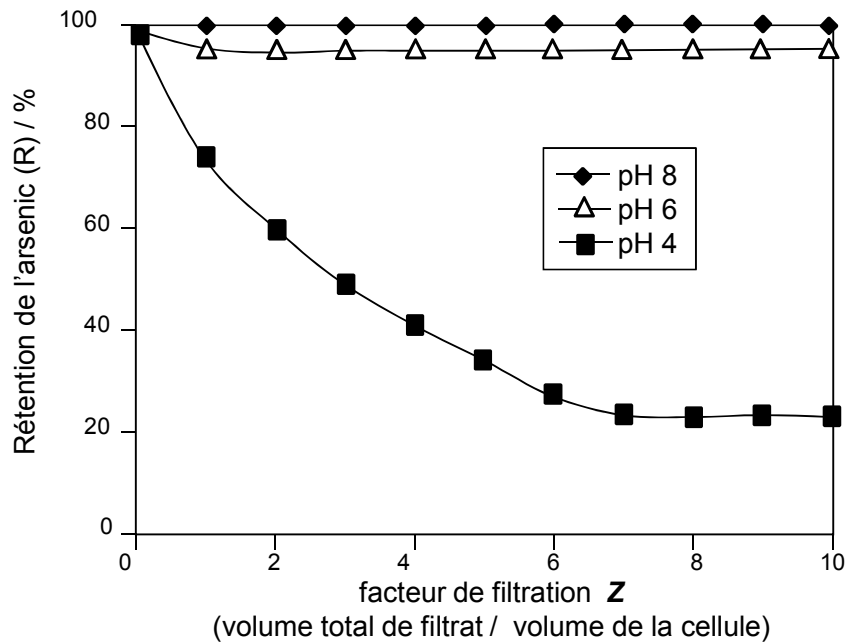
Le contre-ion du groupe ammonium quaternaire influant sur la rétention de l'arsenic, des polyélectrolytes cationiques solubles dans l'eau associés à différents contre-ions, tels que les anions méthylsulfate, le chlorure, le bromure, et l'hydroxyde, ont été synthétisés et étudiés (**Figure 2-6**) [3, 8-10]. Tous ces polymères sont particulièrement efficaces pour complexer et éliminer l'arséniate à pH basique (pH 8), dans la mesure où les espèces de l'arsenic(V) sont fortement chargées négativement à ces pH. L'influence du pH sur la rétention de l'arsenic est clairement montré dans la **Figure 2-7**, qui présente les profils de rétention obtenus par LPR pour l'arsenic(V) en présence du chlorure de poly(2-



acryloyloxy)éthyl)triméthyl ammonium (P(CIAETA) et à différents pH [8]. En effet la rétention de l'arsenic, qui n'est que de 20% à pH 4, est proche de 100% à pH 8.



**Figure 2-6** : Polyélectrolytes commerciaux ou synthétisés [3, 11] pour la complexation de  $As(V)$ .



**Figure 2-7** : Profils de rétention à différents pH de l'arsenic(V), en présence de chlorure de poly(2-acryloyloxy)éthyl)triméthyl ammonium, P(CIAETA) ; rapport polymère/arsenic 20 : 1 [8].

## ***2.4 Électro-oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V) et couplage avec la technique LPR pour éliminer l'arsenic : résultats antérieurs du laboratoire***

Les méthodes électrochimiques sont largement utilisées pour la détermination de l'arsenic dans les eaux contaminées. De nombreuses études concernent la détection et le dosage de l'arsenic par les techniques voltampérométriques, principalement par redissolution anodique ou cathodique sur différents matériaux d'électrode [11, 12]. L'oxydation directe de As(III) en As(V) sur électrode de platine a également été utilisée pour la détection de l'arsenic (III) [13, 14].

En revanche, l'oxydation électrochimique de l'arsénite en arséniate comme préalable à l'élimination de l'arsenic reste limitée à de rares exemples [4, 15-20], relatifs en particulier aux procédés d'électrocoagulation au cours desquels une oxydation électrochimique partielle ou totale de l'arsénite en arséniate est combinée avec l'élimination de l'arsenic par coagulation [17-19].

Notre laboratoire a récemment démontré que l'oxydation électrochimique de l'arsénite combinée avec le procédé LPR [15, 16, 20] est une stratégie efficace pour éliminer l'arsenic de solutions aqueuses contaminées. Avant le traitement par LPR, les solutions aqueuses d'arsénite ont été oxydées en arséniate sur électrode de platine massif [15], ainsi que sur des électrodes modifiées par des films d'oxyde d'iridium [16]. L'efficacité du processus d'élimination de l'arsenic par LPR est directement liée à l'oxydation de l'arsenic(III) en espèces de l'arsenic(V), qui sont plus efficacement complexées par un polymère cationique hydrosoluble, puis éliminées par ultrafiltration. Dans ces expériences il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres espèces chimiques, oxydant chimique et électrolyte support, dans la mesure les polyélectrolytes cationiques solubles sont utilisés à la fois comme agents complexant et extracteur de l'As(V), ainsi que comme électrolyte support pour l'oxydation électrocatalytique.

### **2.4.1 Oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) par un matériau nanocomposite polymère-platine**

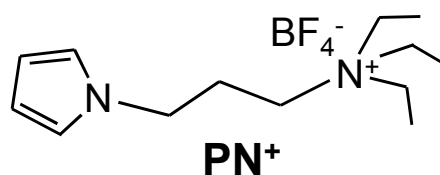
Notre laboratoire a également récemment montré que l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) en l'arsenic (V) peut être réalisée très efficacement sur des électrodes

modifiées par des films de matériaux composites polymères-nanoparticules de métaux nobles [20]. Il est en effet maintenant bien établi que les micro et nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques dispersées dans des films polymères fonctionnalisés et/ou conducteurs sont de bon matériaux électrodes pour de nombreuses applications catalytiques et électrocatalytiques [21-24]. La raison principale pour l'emploi de tels matériaux composites est leur excellente activité électrocatalytique, qui peut dépasser celle des catalyseurs massifs, tout en utilisant une quantité de catalyseur relativement faible.

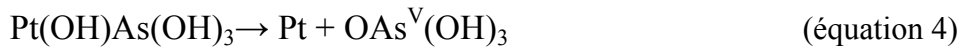
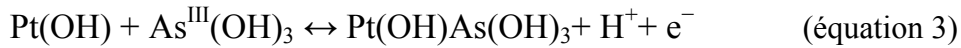
En particulier, des d'électrodes modifiées obtenues par dispersion de nanoparticules Pt, Pd et Rh dans des films poly(pyrrole-alkylammonium) déposés sur des électrodes de carbone [25] ont été récemment appliquées pour l'oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V), aussi bien pour son analyse que pour son élimination par traitement LPR [20]. Les films de poly(pyrrole-alkylammonium), notées polyPN<sup>+</sup>, sont obtenus par électropolymérisation du monomère PN<sup>+</sup> (**Figure 2-14**).

Une étude par voltammétrie cyclique (**Figure 2-9**) a montré que l'oxydation de l'arsénite est inefficace sur une électrode de carbone vitreux nue, ne donnant que de faibles courants anodiques au dessus de 1 V (**Figure 2-9A**, courbe f). La modification de la surface de carbone par un film poly PN<sup>+</sup> conduit à l'observation d'un petite vague d'oxydation à environ 0,9 V (**Figure 2-9A**, courbe c). Cette augmentation du courant anodique peut s'expliquer par la concentration, par interaction électrostatique, des oxy-anions de l'arsenic dans le film polyammonium déposé à la surface de l'électrode de carbone [20].

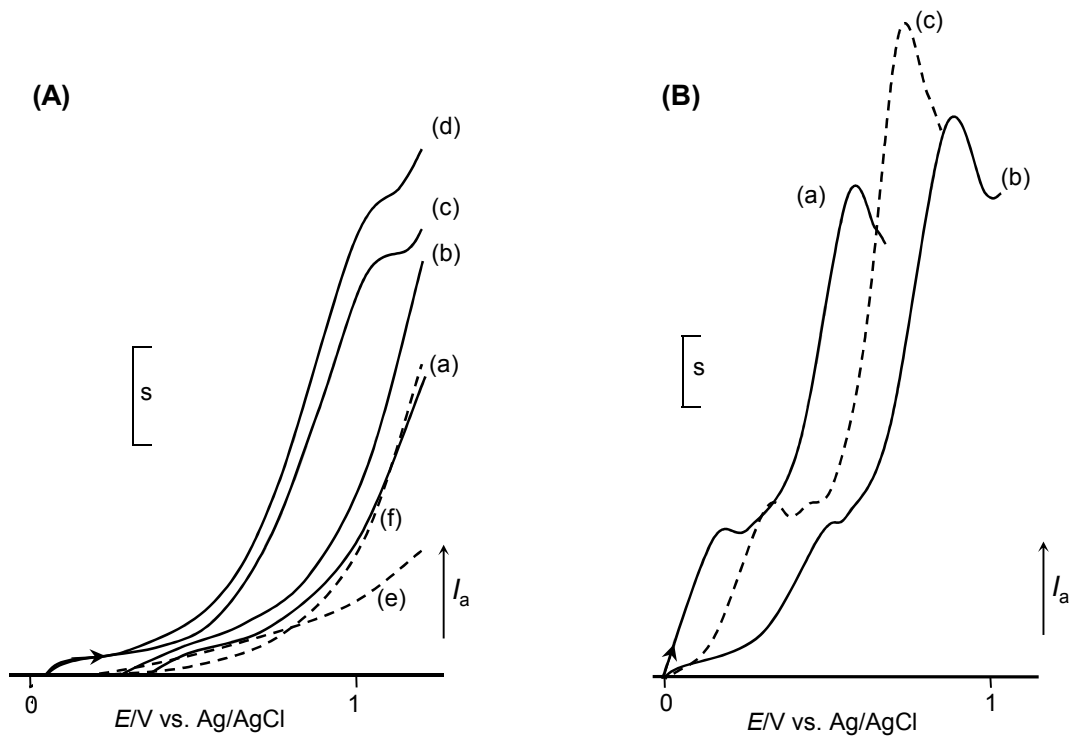
En revanche, la courbe (a) de la **Figure 2-9 B** montre la forte activité catalytique pour l'oxydation de As(III) provoquée par l'inclusion d'une petite quantité de platine dans un film poly PN<sup>+</sup>, comme le prouve l'apparition d'un pic d'oxydation important à 0,52 V. Il a été proposé que l'oxydation de l'arsenic(III) sur platine est catalysé par les oxydes de surface (équations (3) et (4)) [13, 14].



**Figure 2-8** : Monomère électropolymérisable pyrrole-alkylammonium

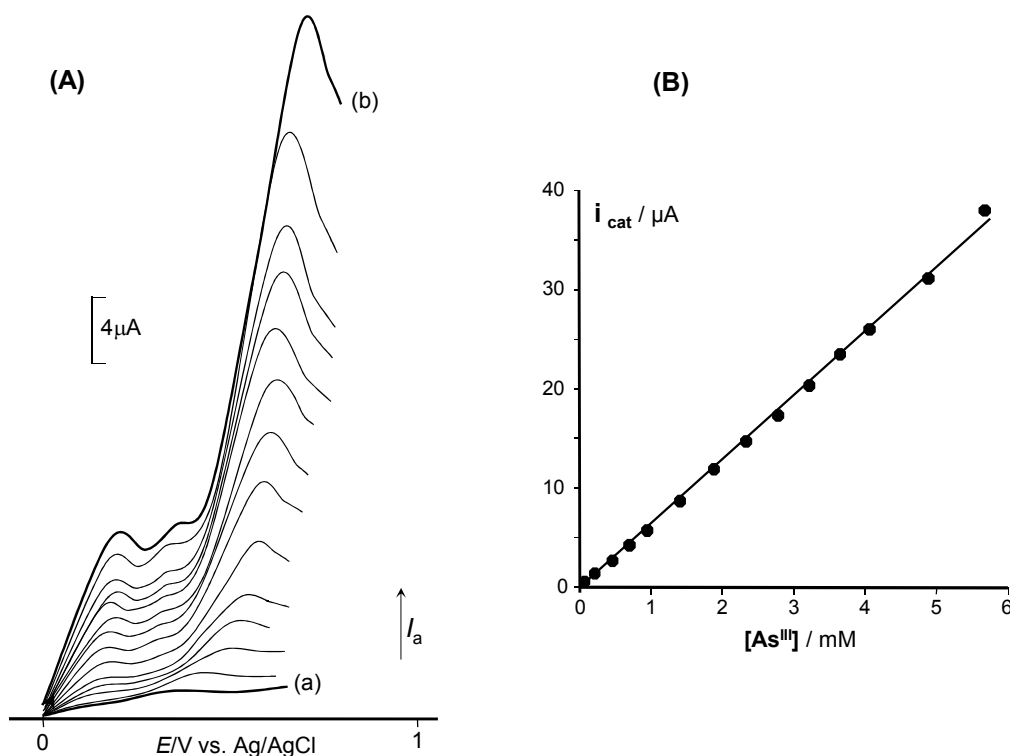


Une comparaison avec l'oxydation de l'arsénite sur un disque de platine (**Figure 2-9B**, courbe c) montre que l'utilisation du matériau nanocomposite à base de platine diminue nettement la surtension pour cette réaction d'oxydation arsénite, en dépit de la petite quantité de catalyseur métallique électro-précipité dans le film polymère, probablement en raison de l'importante surface active de platine dans le matériau nanocomposite. En outre, l'accumulation par échange d'ions des espèces oxo-anioniques de l'arsenic dans la matrice polymère cationique poly  $\text{PN}^+$  peut jouer un rôle important dans l'amélioration des propriétés catalytiques du nanocomposite.



**Figure 2-9 :** Voltampérogrammes enregistrés dans 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ). (A) Electrode C|poly $\text{PN}^+$  (3 mm de diamètre; courbes a et c ;  $\Gamma_{\text{N}^+} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , courbes b et d ;  $\Gamma_{\text{N}^+} = 4,2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) et électrode de carbone nue (3 mm de diamètre; courbes e et f), en absence (courbes a, b, e) et en présence (courbes c, d, f) de  $\text{NaAsO}_2$  1 mM ;  $S = 0,5 \mu\text{A}$ . (B) Voltammogrammes tracés en présence de 1 mM  $\text{NaAsO}_2$  sur des électrodes : (a) C|poly $\text{PN}^+$ - $\text{Pt}^0$  (3 mm de diamètre,  $\Gamma_{\text{N}^+} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 0,5  $\mu\text{g}$  de Pt) et (b) C|poly $\text{PN}^+$ - $\text{Pd}^0$  (3 mm de diamètre,  $\Gamma_{\text{N}^+} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 0,27  $\mu\text{g}$  de Pd),  $S = 1 \mu\text{A}$  ; la courbe c (ligne pointillée) est enregistrée dans les mêmes conditions sur un disque de platine (diamètre 5 mm),  $S = 3 \mu\text{A}$  [20].

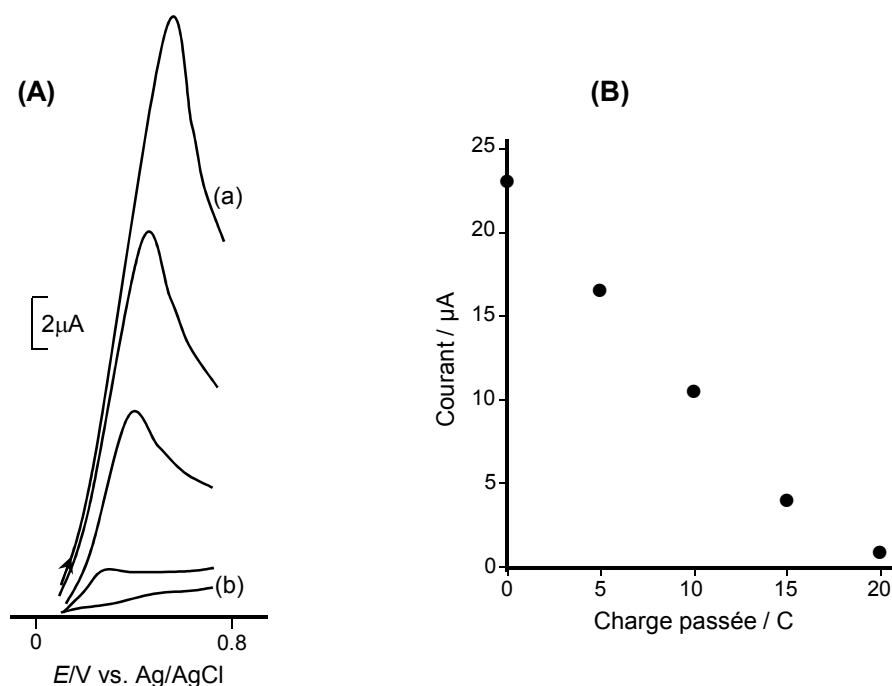
La **Figure 2-10** A présente la réponse voltammétrique d'une électrode modifiée C|poly PN<sup>+</sup>-Pt<sup>0</sup> lors de l'addition de quantités croissantes d'As(III) en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. Le courant de oxydation augmente linéairement en fonction de la concentration en arsenic(III) (**Figure 2-10** B). A partir de cette courbe de calibration, il est possible de d'estimer une limite de détection (LOD) pour l'arsenic(III) de 0,2 ppm [20]. Dans les mêmes conditions, sur une électrode de platine massif (disque de Pt de 5 mm de diamètre) cette LOD n'est que de 2,4 ppm, ce qui confirme bien la grande activité catalytique du matériau nanocomposite par rapport au catalyseur massif.



**Figure 2-10:** (A) Voltammogrammes tracés dans 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-Pt<sup>0</sup> (3 mm de diamètre,  $\Gamma_{N^+} = 2,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 0,5 μg de Pt), en présence de quantités croissantes de NaAsO<sub>2</sub>, de 0,1 mM (courbe a) à 5.75 mM (courbe b) ; vitesse de balayage 10 mV s<sup>-1</sup>. (B) Courant du principal pic d'oxydation en fonction de la concentration en As(III) [20].

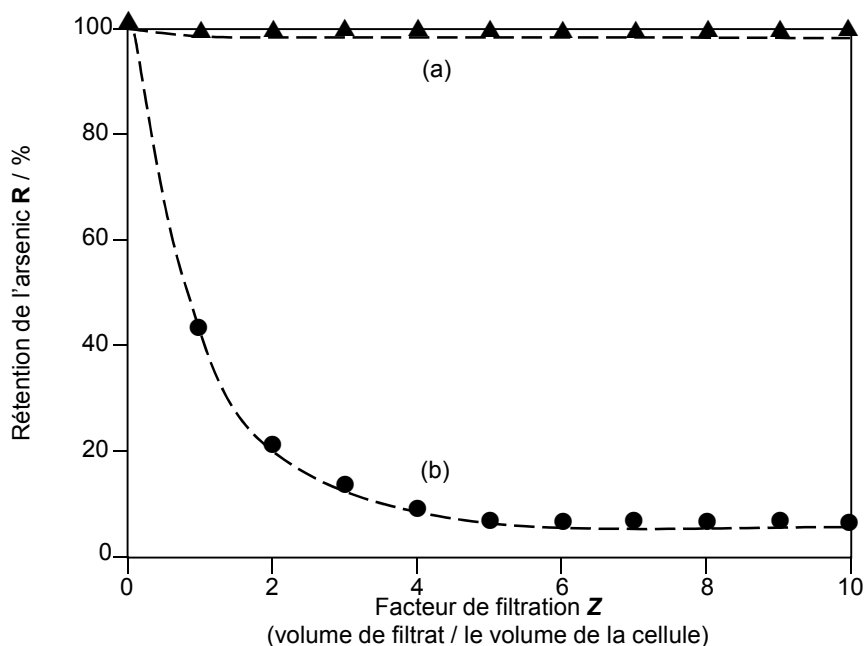
#### 2.4.2 Couplage de l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur un matériau nanocomposite polymère-Pt<sup>0</sup> avec son extraction par LPR

L'oxydation exhaustive de solutions d'As(III) en As(V) a pu être réalisée sur des électrodes de grande surface, en feutre de carbone modifié par des films de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-Pt<sup>0</sup>, en appliquant un potentiel compris entre 0,6 V et 0,8 V (**Figure 2-11**). L'avancement de l'électrolyse peut être suivie in situ à partir de la diminution du courant catalytique d'oxydation de l'As(III), enregistré sur une micro électrode analytique C|polyPN<sup>+</sup>-Pt<sup>0</sup> (**Figure 2-11** A).



**Figure 2-11 :** (A) Courbes de voltammétrie cyclique ( $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) enregistrées sur électrode  $C|\text{polyPN}^+-\text{Pt}^0$  (3 mm de diamètre;  $\Gamma_{\text{N}^+} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 0,5  $\mu\text{g}$  de Pt) au cours de l'électrolyse ( $E_{\text{app}} = 0,6 \text{ V}$ ) sur une macroélectrode de feutre de carbone modifiée par du  $\text{polyPN}^+-\text{Pt}^0$  (9  $\mu\text{mol}$  de groupes ammonium, 25  $\mu\text{mol}$  de Pt) d'une solution 3 mM en  $\text{NaAsO}_2$  (35 mL ; tampon phosphate, pH 8) ; (a) courbe initiale, (b) courbe enregistrée après passage d'une charge de 20 C. (B) Courant d'oxydation de As(III) en fonction de la charge consommée.

Ces expériences ont également été conduites avec des solutions contenant un polyélectrolyte cationique hydrosoluble capable de complexer les espèces As(V), pour pouvoir ensuite traiter directement par LPR la solution après oxydation électrochimique. Par exemple, le chlorure de polydiallyldiméthylammonium, P(CIDDA), a été utilisé à la fois comme polymère complexant et comme électrolyte support. Dans ces expériences l'ajout d'un autre sel comme électrolyte n'a donc pas été nécessaire. Après consommation de la charge requise pour l'oxydation complète de l'arsenic(III) en arsenic(V), le pH de la solution oxydée, qui avait évolué d'un pH initial de 9,5 à un pH de 5 après électrolyse, a été ajusté à 8. Ensuite cette solution a été traitée par ultrafiltration et la concentration en arsenic dans le filtrat a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique. La Figure 2-12 montre la rétention de l'arsenic R en fonction du facteur de filtration Z. Dans ces conditions expérimentales, la rétention d'arsenic atteint près de 100% (Figure 2-12, courbe a). Il faut remarquer que dans les mêmes conditions, l'arsenic(III) n'est pratiquement pas retenu dans la cellule de d'ultrafiltration (Figure 2-12, courbe b).



**Figure 2-12** : Courbe a (▲) : profil de rétention (tracé à pH 8) de l'arsenic suite à la conversion totale d'une solution d'arsénite (35 mL,  $[As(III)] = 0,75 \text{ mM}$ ) en arséniate par oxydation ( $E_{app} = 0,7 \text{ V}$ ) sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de nanocomposite poly(pyrrole-ammonium)-platine (9  $\mu\text{mol}$  de groupes ammonium, 25 $\mu\text{mol}$  de Pt) ; P(CIDDA) a été utilisé à la fois comme électrolyte support et comme agent complexant, le rapport polyélectrolyte/As(III) étant de 20 pour 1. La courbe b (●) représente le profil de rétention, tracé dans les mêmes conditions, d'une solution d'arsenic(III) qui n'a pas été oxydée.

### 2.4.3 Conclusions

Ces expériences préliminaires menées dans notre laboratoire avaient montré que la combinaison de la technique LPR avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic est une approche efficace et prometteuse pour éliminer l'arsenic des eaux contaminées. Les avantages de ce processus est qu'il ne nécessite pas l'addition d'un oxydant chimique et que le polymère complexant soluble sert également d'électrolyte support pour l'oxydation électrocatalytique. De plus, il est possible de suivre très simplement l'avancement de la transformation de l'arsénite en arséniate, à l'aide d'une électrode analytique de même nature que l'électrode de grande surface utilisée pour l'oxydation exhaustive de la solution d'arsenic(III). Enfin, un matériau catalytique d'électrode du type nanocomposite polymère-platine était apparu plus efficace que le matériau massif, malgré les faibles quantités de catalyseur métallique inclus dans le polymère. Cependant, un certain nombre de points importants restaient à résoudre ou à améliorer :

- le principal problème est que le pH diminue fortement lors de l'oxydation de l'arsénite sur platine, ce qui nécessite d'ajuster le pH de la solution électrolysée avant l'élimination de l'arsenic par ultrafiltration et rend donc difficile la mise au point d'un processus en continu ;
- le potentiel d'oxydation nécessaire pour la transformation totale de As(III) en As(V) est relativement élevé (0,6 à 0,9 V).

Pour tenter de résoudre ces problèmes, nous avons donc envisagé de synthétiser, caractériser et appliquer à l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite d'autres matériaux d'électrodes nanocomposites, dérivés d'oxydes de métaux nobles qui sont connus pour être des bons catalyseurs d'oxydation. Dans la suite de ce chapitre sont décrits la synthèse d'un nanocomposite polymère-oxyde de ruthénium et son application en oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III). Le chapitre 3 suivant sera lui consacré aux nanocomposites à base d'oxyde d'iridium.

## ***2.5 Electrode modifiées par des films de nanocomposite polymère-oxyde de ruthénium : synthèse, caractérisation et application en oxydation et élimination de l'arsenic***

Nous allons maintenant montrer que l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en arséniate peut être réalisée efficacement sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly(pyrrole-alkylammonium)-oxyde de ruthénium. Nous décrirons également l'intérêt de ces matériaux d'électrode pour l'oxydation exhaustive de solutions d'arsénite à un potentiel relativement faible, ainsi que la possibilité de combiner cette oxydation électrocatalytique de l'As(III) avec la technique LPR pour éliminer efficacement l'arsenic de solutions polluées.

L'électrosynthèse d'électrodes modifiées par des films polymères cationiques contenant une dispersion d'oxyde de ruthénium a déjà été décrite dans notre laboratoire, ainsi que leur activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation d'alcools dans des électrolytes organiques [26, 27]. Cependant la caractérisation structurale de ces nanocomposites, ainsi que leur activité rédox et catalytique en milieu aqueux, n'avaient pas été étudiées.



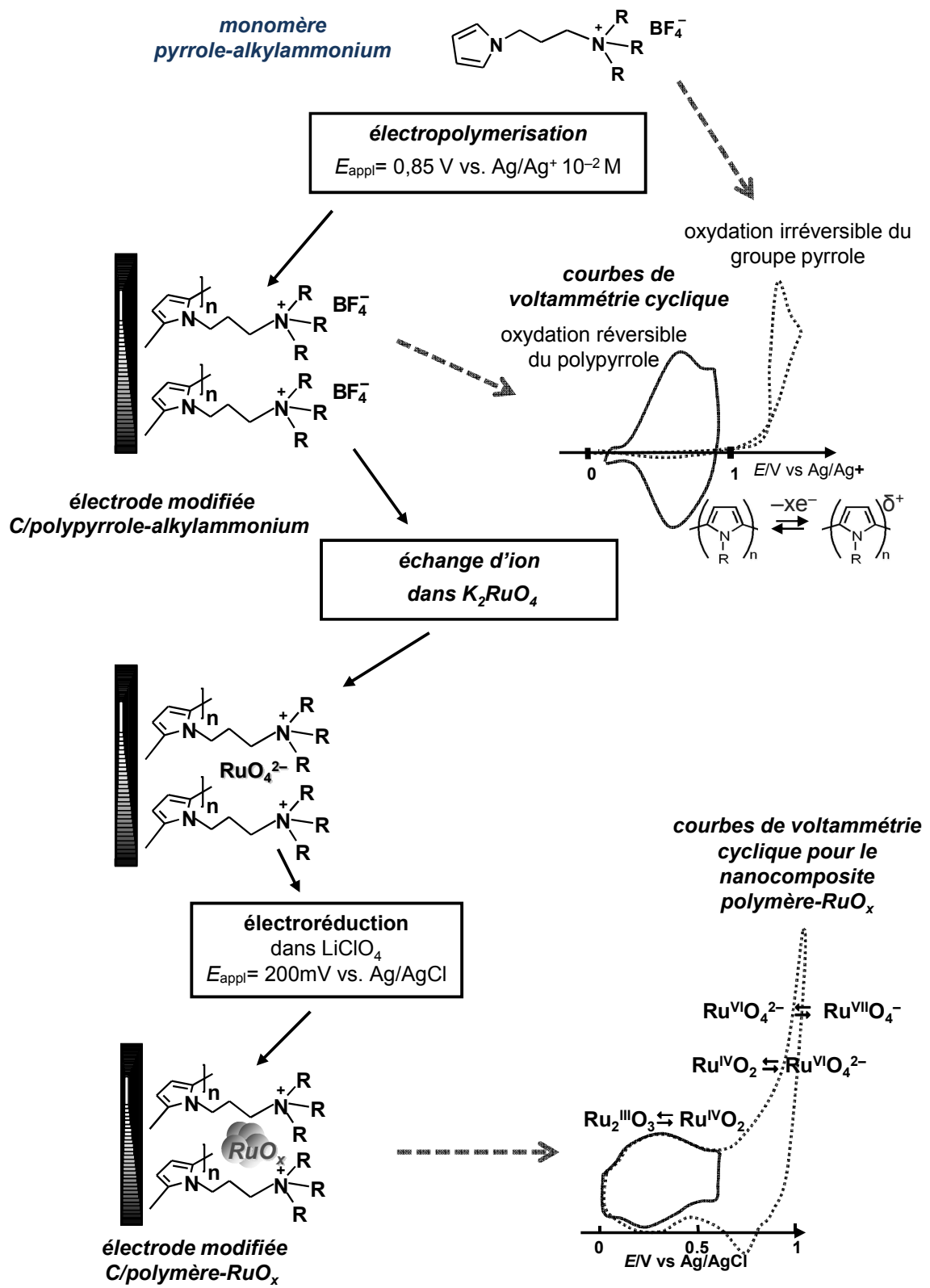
### 2.5.1 Préparation d'électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly(pyrrole-alkylammonium)-oxyde de ruthénium

Les films nanocomposites à base d'oxyde de ruthénium ont été synthétisés en utilisant une méthode déjà décrite dans notre laboratoire [27]. Leur synthèse et leur caractérisation, qui sont développés dans les paragraphes suivants, sont très simplement schématisées dans la **Figure 2-13**.

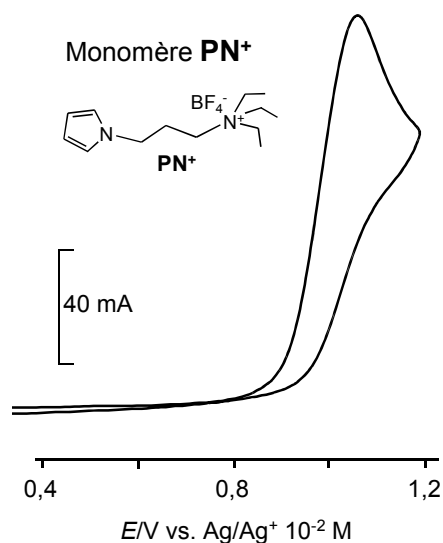
Le monomère  $\text{PN}^+$  (**Figure 2-8**) présente dans la région des potentiels positifs un pic d'oxydation irréversible vers 1 V vs Ag|Ag  $10^{-2}$  M (**Figure 2-14**), caractéristique de l'oxydation d'un pyrrole N-substitué. Le dépôt de films de polypyrrole-alkylammonium ( $\text{polyPN}^+$ ) à la surface d'électrodes de carbone est effectué par des balayages répétitifs de potentiel, ou par oxydation à potentiel contrôlé du monomère  $\text{PN}^+$  en milieu acétonitrile contenant du perchlorate de n-tétrabutylammonium (TBAP) comme électrolyte support.

La **Figure 2-15** montre la croissance du système de pics à environ 0,4 V correspondant à l'oxydation réversible du polypyrrole fonctionnalisé qui s'accumule à la surface de l'électrode, suite à des balayages successifs jusqu'au 0,9 V, potentiel correspondant au pied de la vague d'oxydation du pyrrole. La modification irréversible de la surface par un film de  $\text{poly PN}^+$  est confirmée par le voltammogramme enregistré après transfert de l'électrode dans un électrolyte ne contenant pas de monomère, qui montre une vague d'oxydation similaire (**Figure 2-15**, courbe c). La quantité de motifs pyrrole contenus dans les films et, donc, la concentration surfacique apparente en unités d'ammonium (en mole  $\text{cm}^{-2}$ ), est déterminée à partir de la charge obtenue par intégration du courant sous le pic d'oxydation du polypyrrole, en tenant compte du fait que le polypyrrole s'oxyde à raison de un électron pour 3 motifs pyrrole [28].

Pour la préparation de microélectrodes modifiés, des films de concentration surfacique ( $\Gamma_{\text{N}^+}$ ) de  $2,0 \times 10^{-8}$  à  $6 \times 10^{-8}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  sont d'abord déposés par oxydation au potentiel de 0,85 V vs Ag|Ag  $10^{-2}$  M sur des électrodes de carbone vitreux (disque de 3 mm diamètre), en utilisant des charges de polymérisation de 0,5 à 2 mC. Avant l'incorporation d'oxyde de ruthénium, afin d'avoir des voltammogrammes qui ne soient pas "perturbés" par la large vague d'oxydation du polypyrrole, son activité rédox est détruite par des balayages répétitifs entre -0,2 et 1,6 V dans un électrolyte ne contenant pas de monomère, ce qui entraîne une suroxydation polypyrrole et une destruction de son électroactivité [29, 30].



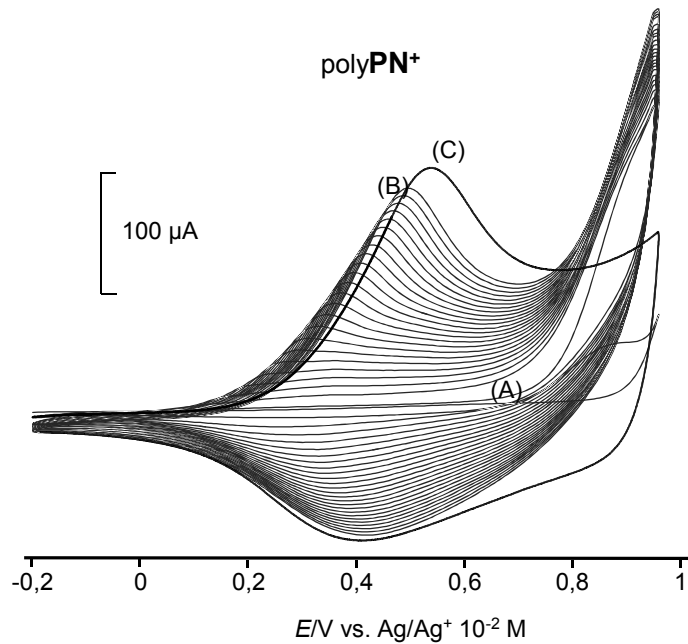
**Figure 2-13 :** Représentation schématique de la synthèse et de l'activité rédox des électrodes modifiées par des films de polypyrrole-oxyde de ruthénium.



**Figure 2-14** : Courbe de voltammétrie cyclique pour le monomère  $\text{PN}^+$   $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$  ; électrode de carbone vitreux (disque de diamètre 3 mm) ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pour fabriquer les films de nanocomposites, les électrodes modifiés  $\text{C}|\text{polyPN}^+$  sont ensuite immergées pendant 60 min dans une solution aqueuse de  $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10 mM, pour assurer une large incorporation d'anions  $\text{RuO}_4^{2-}$  par échange d'ions dans le film de polymère. Elle sont ensuite rincées et transférées dans un électrolyte aqueux 0,1 M en  $\text{LiClO}_4$ , puis réduites immédiatement à +0,2 V vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  pour précipiter  $\text{RuO}_2$  dans la matrice polymérique. La quantité d'oxyde métallique dispersée dans le film de polymère est déterminée à partir de la charge cathodique utilisée dans ce processus de réduction.

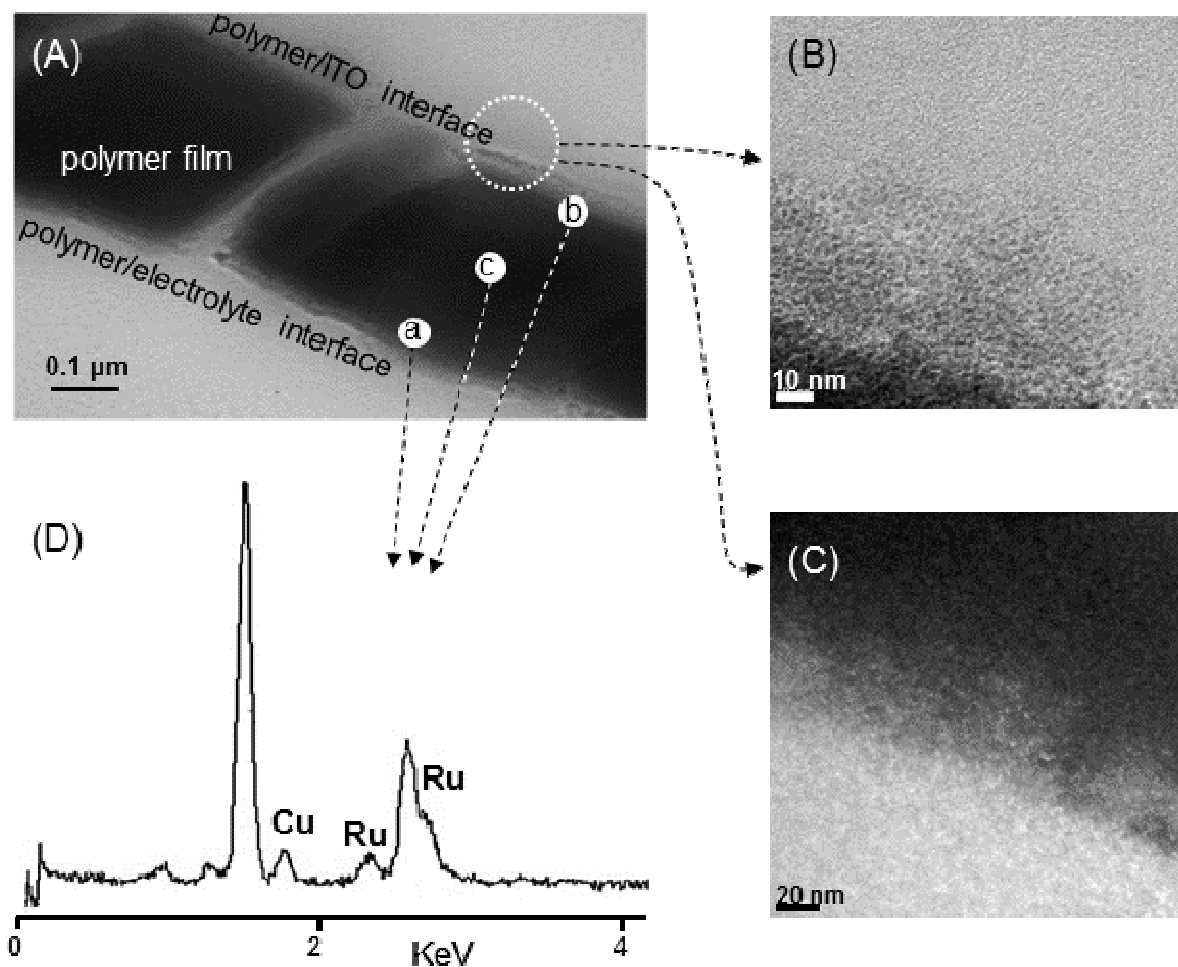
Pour l'électrosynthèse d'électrodes de grande surface, le  $\text{polyPN}^+$  a été déposé par électropolymérisation à 0,9 V vs  $\text{Ag}|\text{Ag} 10^{-2} \text{ M}$  sur des électrodes de feutre de carbone (20  $\times$  20  $\times$  4 mm) en utilisant une charge de polymérisation de 5 C. Cette polymérisation conduit au dépôt sur le feutre de carbone d'un matériau polymère contenant environ 10  $\mu\text{mol}$  de groupes ammonium, soit un rendement de polymérisation d'environ 45%. La précipitation de  $\text{RuO}_2$  dans le polymère a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites pour la préparation des microélectrodes, conduisant à des films composites contenant environ 5,5  $\mu\text{mol}$  d'oxyde de ruthénium.



**Figure 2-15 :** Electropolymérisation du monomère  $\text{PN}^+$   $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$  par des balayages répétiifs (courbe a : 1<sup>er</sup> balayage, courbe b : 25<sup>ème</sup> balayage) sur une électrode de carbone (disque de diamètre 3 mm). Courbe c : électrode modifiée après transfert dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$ .  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 2.5.2 Caractérisation des nanocomposites par microscopie électronique à transmission

Pour la préparation des échantillons pour leur caractérisation par microscopie électronique à transmission (TEM), les films de nanocomposite ont été déposés sur des électrodes de verre recouvert d'une couche d'ITO ( $1 \text{ cm}^2$ ), par électropolymérisation potentiostatique à  $1,1 \text{ V vs Ag|Ag } 10^{-2} \text{ M}$  (charge passé :  $80 \text{ mC}$ ). Le processus échange d'anion avec  $\text{RuO}_4^{2-}$ , suivi d'une électroréduction, a été répété trois fois afin d'assurer l'incorporation d'une plus grande quantité  $\text{RuO}_2$  dans le film polymère. Les films de  $\text{polyN}^+\text{-RuO}_x$  préparés dans ces conditions contiennent environ  $0,16 \mu\text{mol}$  ( $29 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) de polymère et de  $0,4 \mu\text{mol}$  ( $55 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) d'oxyde de ruthénium. Ces films de nanocomposite ont ensuite été décollés de leur support d'ITO par trempage dans l'azote liquide de l'électrode modifiée, puis inclus dans une résine. Les coupes, réalisées par microtomie et d'une épaisseur de  $70 \text{ nm}$ , ont été observées par TEM (Figure 2-16), en particulier pour obtenir des informations sur la taille et la distribution des particules d'oxyde de ruthénium dans la matrice polymérique.



**Figure 2-16** : (A) Image TEM d'une vue d'une coupe transversale d'un film de polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium ; agrandissement observé en champ sombre (B) et en champ clair (C). (D) analyse par spectrométrie X de différentes zones du film composite (les signaux du cuivre et de l'aluminium sont dû à la grille supportant l'échantillon).

Une image TEM (vue en coupe transversale) d'un film de polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium (Figure 2-16A) révèle que l'épaisseur du film de polymère est d'environ 0,5 μm. L'analyse par spectrométrie X (EDX) réalisée à (b) l'interface substrat/polymère, (c) au centre du film et (a) à l'interface polymère/électrolyte (Figure 2-16D), montre que les concentrations en ruthénium sont similaires dans ces différentes zones. Ce résultat suggère fortement que l'oxyde de ruthénium est distribué de façon homogène dans le film de polymère.

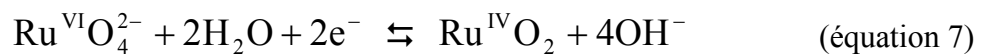
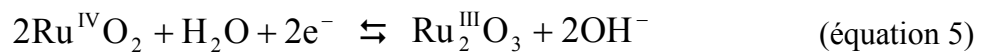
Les dépôts d'oxyde de ruthénium ont aussi été analysés par TEM haute résolution. L'observation d'une zone située près de l'interface entre le polymère et l'électrode ITO avec deux différents contrastes, en champ clair (*Figure 2-16B*) et en champ sombre (*Figure 2-16C*), montre que la taille des particules d'oxyde de ruthénium est comprise entre 2 et 4 nm de diamètre. Ces observations confirment que cette simple procédure électrochimique conduit à la formation de matériaux nanocomposites homogènes polymère-oxyde de ruthénium.

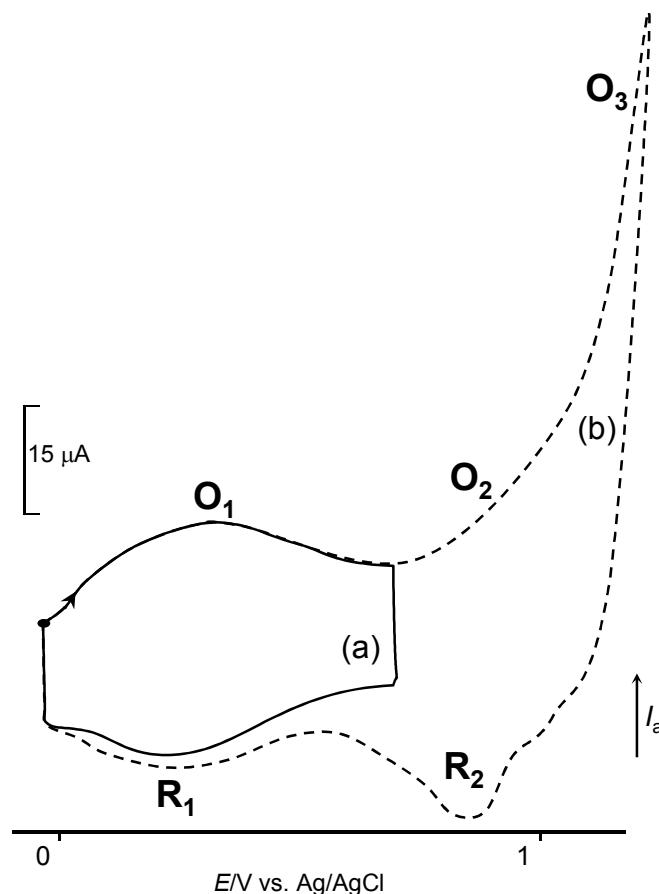
### 2.5.3 Caractérisation des nanocomposites par électrochimie

Les films polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium présentent une excellente activité rédox dans des électrolytes aqueux. Comme l'électroactivité de la matrice polypyrrole a préalablement été détruite, les couples redox observés peuvent donc être clairement attribués aux oxydes de ruthénium.

Si on se réfère aux travaux antérieurs relatifs au comportement électrochimique d'anodes de RuO<sub>2</sub> [31, 32], sur la base des potentiels rédox les deux paires de pics **O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>** et **O<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>** observés sur la courbe de voltampérométrie cyclique enregistrée en milieu acide (pH 2,5 ; *Figure 2-17*) peuvent être attribués respectivement aux couples Ru<sup>IV/III</sup> (système **O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>** : équation 5 ou 6) et Ru<sup>VI/IV</sup> (système **O<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>** : équation 7).

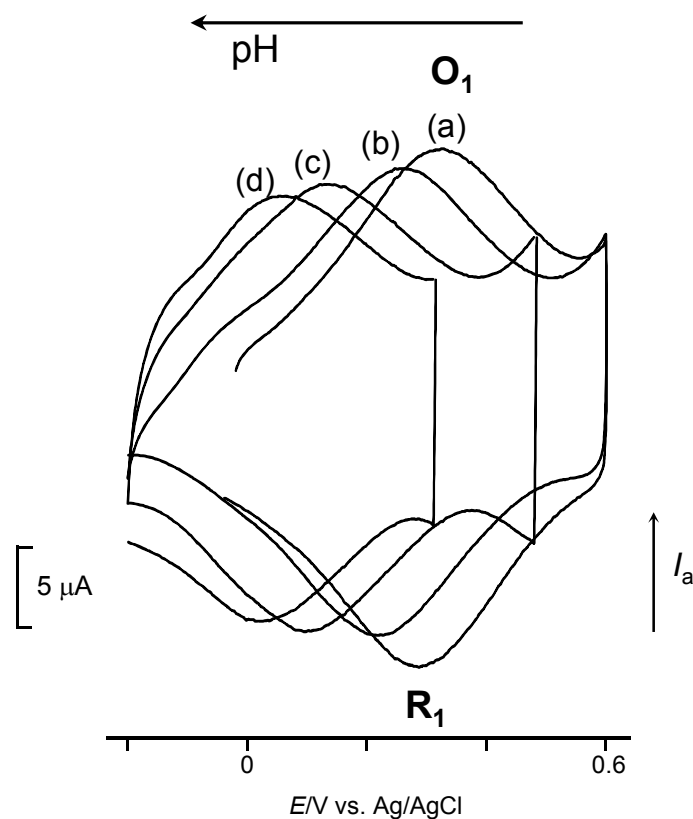
De plus, la forte augmentation du courant anodique au-dessus de 1 V peut être attribuée à un dégagement de dioxygène [33, 34], via la formation et la décomposition de d'oxydes de ruthénium de valences plus élevées tels que Ru<sup>VII</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (équation 8; [32]) et Ru<sup>VIII</sup>O<sub>4</sub>.





**Figure 2-17** : Courbes de voltammétrie cyclique d'une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium enregistrées dans une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2,5) de 0 V à 0,6 V (courbe a) et de 0 V à 1,1 V (courbe b) ;  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

La chimie rédox des matériaux à base d'oxyde de ruthénium est fortement influencée par le pH de la solution, car elle dépend de la formation en surface de complexes hydroxydes [32]. Par exemple, le potentiel du système redox **O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>** diminue linéairement lorsque le pH augmente, passant de 0,33 V à pH 2 à 0 V à pH 7 (Figure 2-18). Cette décroissance, qui présente une pente de l'ordre de 60 mV par unité de pH, confirme que le couple redox **O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>** correspond bien à un système impliquant l'échange d'un électron pour un proton (ou un ion hydroxyle), à savoir le système Ru<sup>IV</sup>/Ru<sup>III</sup> (réaction 5 ou 6). Il convient aussi de souligner que l'intensité du système **O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>** diminue progressivement lorsque le pH de la solution électrolytique augmente.



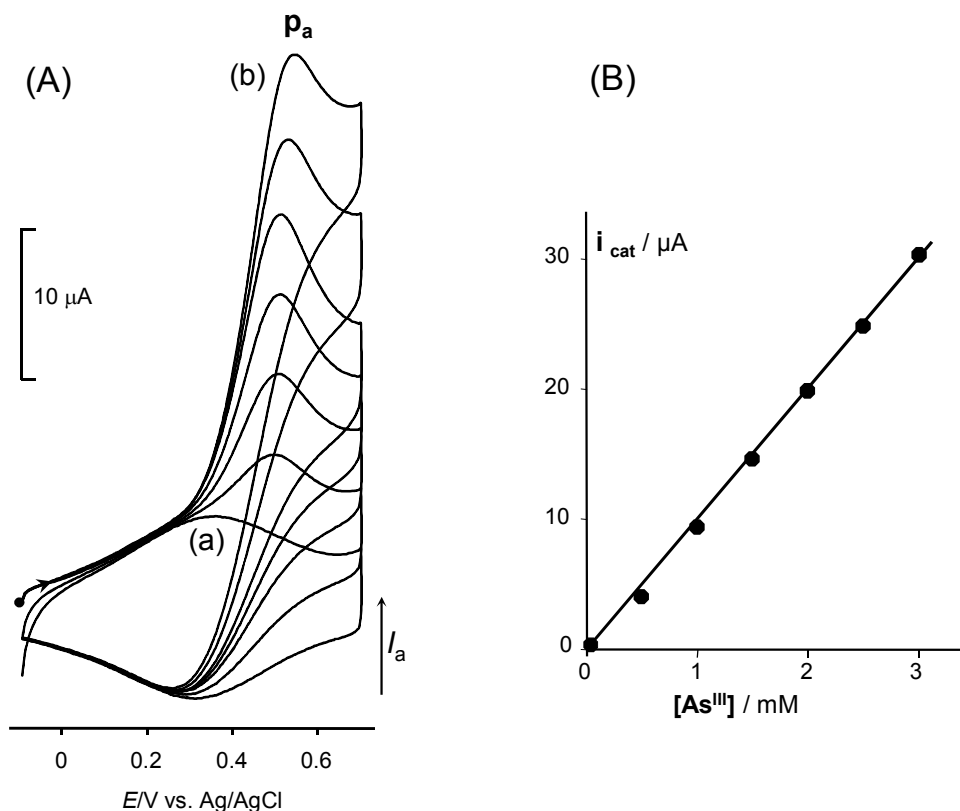
**Figure 2-18** : Effet du pH sur le comportement du système rédox  $O_1/R_1$  dans un film de poly  $PN^+$ -oxyde de ruthénium ( $\Gamma_{N^+} = 3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{RuO_2} = 2,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) : pH = 2, 3, 5 et 7 pour respectivement les courbes a, b, c et d ; voltammogrammes enregistrés en tampon phosphate ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 2.5.4 Oxydation électrocatalytique de As(III) en As(V) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly $PN^+$ -oxyde de ruthénium

### 2.5.4.1 Oxydation de As(III) à l'échelle analytique

L'activité électrocatalytique de ce matériau nanocomposite pour l'oxydation de l'arsenic(III) a été d'abord examinée par voltammétrie cyclique en milieu tampon phosphate (0,1 M, pH 2). Nous avons déjà vu que l'oxydation de l'arsénite est inefficace sur une électrode de carbone nue ou modifiée par un film de poly $PN^+$ , ne donnant que de faibles courants d'oxydation dessus de 0,9 V [20]. En revanche, l'inclusion de d'oxyde de ruthénium dans le poly $PN^+$  entraîne une forte activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'arsenic(III), ce qui conduit à l'observation d'un large pic d'oxydation à environ 0,5 V (Figure 2-19).

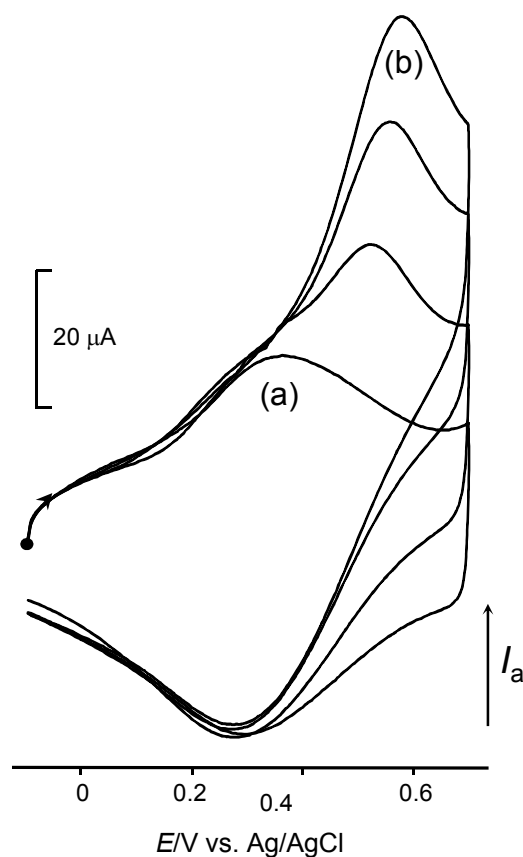




**Figure 2-19 :** (A) Courbes voltampérométrie cyclique pour une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium (3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{RuO_2} = 1,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) enregistrées en milieu tampon phosphate (pH 2) en présence de quantités croissantes de NaAsO<sub>2</sub>, de 0 mM (courbe a) à 3 mM (courbe b) ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Courant catalytique ( $I_{CAT} = I_{pa} ([AsIII] \neq 0) - I_{pa} ([AsIII] = 0)$ ) en fonction de la concentration en As(III).

Cette Figure 2-19A montre la réponse voltampérométrique typique enregistrée sur une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium lors de l'ajout des quantités croissantes d'arsenic(III) dans la solution électrolytique (pH 2, vitesse de balayage  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ). Le potentiel du pic anodique se déplace progressivement vers les potentiels plus positifs, de 0,49 V ([As(III)] = 0,5 mM) à 0,54 V ([As (III)] = 0,5 mM). Le courant catalytique  $I_{CAT}$ , défini à partir des courants de ce pic d'oxydation ( $I_{CAT} = I_{pa} ([AsIII] \neq 0) - I_{pa} ([AsIII] = 0)$ ), augmente linéairement ( $r^2 = 0,9979$ ) lorsque la concentration en As(III) varie de 0,5 à 3 mM (Figure 2-19B).

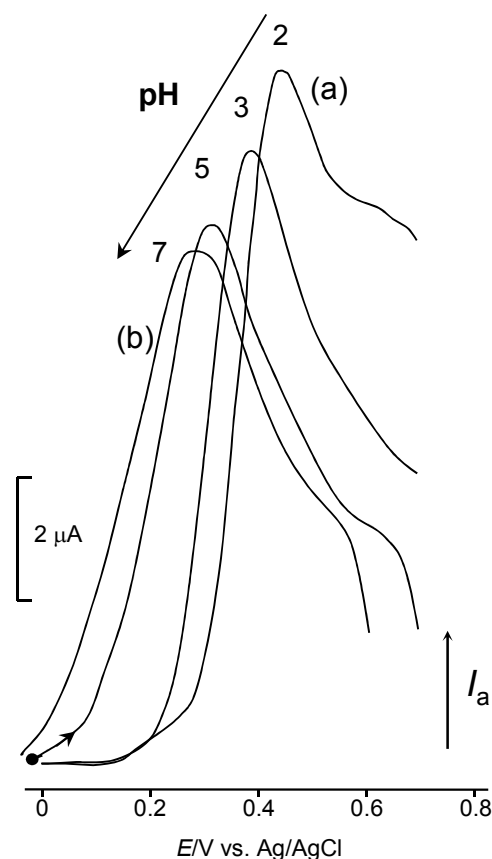
L'influence de la taille du film nanocomposite, donc de la quantité de catalyseur, sur l'importance du courant catalytique sur, n'a pas été étudiée en détail. Cependant, comme on pouvait s'y attendre, nous avons constaté que  $I_{CAT}$  augmente lorsque la concentration de surface en oxyde de ruthénium augmente, de  $43 \mu\text{A}$  ( $\Gamma_{RuO_2} = 7,8 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ) à  $75 \mu\text{A}$  ( $\Gamma_{RuO_2} = 2,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ).



**Figure 2-20 :** (A) Courbes voltammétrie cyclique pour une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium (3 mm de diamètre;  $\Gamma_{N^+} = 3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{RuO_2} = 2,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) enregistrées en milieu tampon phosphate (pH 2) en présence de quantités croissantes d'As(III), de 0 (courbe a) à 3 mM (courbe b) ;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Comme le montre la Figure 2-19A, dans ces conditions expérimentales l'oxydation électrocatalytique de As(III) se produit à un potentiel sensiblement supérieur à celui du couple  $Ru^{IV}O_2/Ru_2^{III}O_3$ , dans une région de potentiel où le dioxyde de ruthénium  $Ru^{IV}O_2$  est converti en anion ruthénate  $Ru^{VI}O_2^{4-}$ , selon l'équation (7). Ce comportement est encore plus clairement observé à plus grande vitesse de balayage ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ; Figure 2-20). Il est donc raisonnable de supposer que l'oxydation de l'arsenic(III) est catalysée par les ions ruthénate.

Le potentiel du pic catalytique diminue progressivement lorsque le pH augmente, de 0,5 V à pH 2 à 0,3 V à pH 7. Il aussi noter que le courant catalytique est beaucoup plus élevé en milieu acide (pH 2 ; Figure 2-21, courbe a), qu'à des pH faiblement acide (pH 7), ou en milieu neutre (Figure 2-21, courbe b).



**Figure 2-21** : Effet du pH sur le courant catalytique pour l'oxydation de As(III) 1 mM, de pH 2 (courbe a) à pH 7 (courbe b, sur une électrode modifiée C\polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium ; mêmes autres conditions que dans la Figure 2-20.

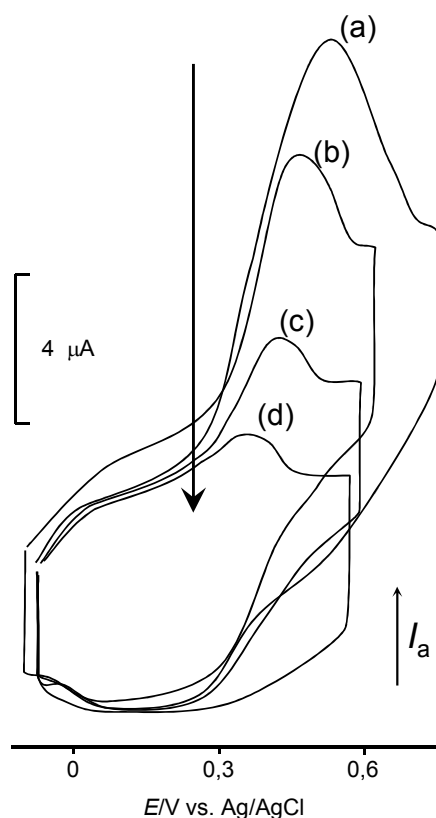
Le comportement électrocatalytique observé avec les films de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-RuO<sub>x</sub> se compare avantageusement avec celui d'autres matériaux d'électrodes nanostructurés, en particulier du point de vue du potentiel d'oxydation de l'arsenic(III). En effet l'oxydation catalytique de As(III) a été observée, en milieu acide sulfurique, dans une gamme de potentiel comprise entre 0,6 à 0,85 V sur des électrodes de carbone modifiées par des nanoparticules de platine [14, 35], à 0,65 V en tampon phosphate (pH 4) avec des électrodes de diamant dopé au bore et modifiées avec de l'iridium [36], à 0,5 V (pH 4,3 [37]) et 0,6 V (pH 3 [16]) sur des films d'oxyde d'iridium, ainsi qu'à 0,75 V sur une électrode de carbone modifiée avec des nanoparticules d'oxyde de cobalt [38].

#### 2.5.4.2 Oxydation de As(III) à l'échelle préparative

L'efficacité du matériau nanocomposite à base d'oxyde de ruthénium a ensuite été évaluée dans différentes conditions expérimentales vis-à-vis de l'oxydation exhaustive de solution d'arsénite en arséniate, en utilisant des électrodes de feutre de carbone de grande surface revêtues de polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium (voir le paragraphe 2.5.1).

Dans une expérience typique, l'oxydation d'une solution 3 mM en  $\text{NaAsO}_2$  non tamponnée (7 ml ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M, pH initial 4,6) a été effectuée dans une cellule à trois compartiments en appliquant un potentiel de 0,4 V. L'électrolyse a été conduite jusqu'à consommation de la charge théorique (4 C) nécessaire pour l'oxydation totale de la solution d'arsenic(III) en arsenic(V). L'avancement de l'électrolyse a été contrôlée in situ, en enregistrant sur une microélectrode modifiée l'évolution du courant d'oxydation électrocatalytique de As(III).

Par exemple, la Figure 2-22 présente l'évolution des courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur une microélectrode modifiée C|poly $\text{PN}^+$ -oxyde de ruthénium électrode au cours de cette électrolyse, qui montre clairement la diminution continue du courant catalytique. Le courant catalytique atteint pratiquement zéro après consommation d'une charge de 3,8 C; **Figure 2-22**, courbe d) correspondant à l'oxydation de 96% de As(III) en As(V).



**Figure 2-22 :** Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées in situ avec une microélectrode modifiée C|poly $\text{PN}^+$ -oxyde de ruthénium, au cours de l'électrolyse d'une solution 3 mM en  $\text{NaAsO}_2 + 0,1$  M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $E_{app} = 0.4$  V) sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de poly $\text{PN}^+$ -oxyde de ruthénium ; courbes enregistrées après le passage de (a) 0 C, (b) 1 C, (c) 2 C, et (d) 3,8 C ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Ces résultats montrent que l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) à l'aide d'électrodes modifiées par des films nanocomposites polymère-oxyde de ruthénium est très efficace, permettant en particulier la transformation complète de solutions d'arsenic(III) en arsenic (V) à des potentiels relativement bas et avec un rendement électrique élevé.

Ils confirment également tout l'intérêt de l'utilisation de l'électrochimie et des matériaux d'électrode à propriétés électrocatalytique, qui permette à la fois de réaliser la transformation totale de solutions d'arsénite en arséniate et de suivre in situ cette transformation.

### **2.5.5 Élimination de l'arsenic par LPR, combinée avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en arséniate sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium**

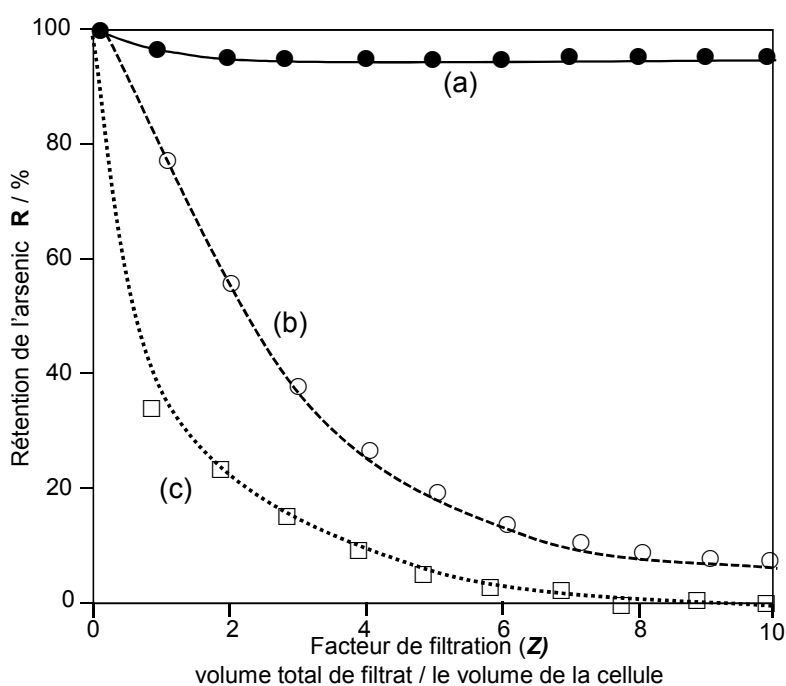
Il est utile de rappeler ici que la technique LPR de rétention assistée par des polymères solubles est efficace pour l'extraction de l'arsenic(V). Dans ce procédé les polymères solubles utilisés sont des polyélectrolytes cationiques contenant des groupes ammonium quaternaire comme sites complexants des espèces As(V) [8]. La capacité de rétention de l'arsenic par LPR-technique est fonction à la fois du pH et la concentration en polymère. A des pH élevés, où l'oxo-dianion  $\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$  est l'espèce prédominante, les espèces de l'arsenic(V) sont fortement associées par interaction électrostatique avec les polymères de sels d'ammonium quaternaires et sont ainsi efficacement retenues dans la cellule d'ultrafiltration. Les conditions optimales pour éliminer quantitativement l'arsenic sont un pH de 8 et un rapport molaire polymère : As(V) de 20:1 [8].

Nous présentons ici les principaux résultats obtenus en combinant la technique LPR avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polymère-oxyde de ruthénium. Dans ces expériences le chlorure de polydiallyldiméthylammonium, P(CIDDA), a été utilisé à la fois comme électrolyte support pour l'électrocatalyse et comme polymère complexant pour l'extraction de l'arsenic(V) par LPR.

Dans une expérience caractéristique une solution de 50 mL d'arsénite et de P(CIDDA), dans un rapport molaire de 1 pour 20 ( $[\text{As(III)}] = 0,75 \text{ mM}$  ;  $[\text{P(CIDDA)}] = 15 \text{ mM}$ ), a été totalement transformée en As(V) par électro-oxydation. Afin de d'obtenir un courant

catalytique élevé, le pH initial de la solution a été ajusté à 2,5 par ajout de HNO<sub>3</sub> dilué. L'électrolyse a été réalisée au potentiel contrôlé de 0,5 V, dans une cellule à un seul compartiment sans séparateur entre les compartiments travail et auxiliaire. L'anode était une électrode de feutre de carbone modifiée et l'électrode auxiliaire un panier de platine placé autour de l'anode. Il est important de rappeler que, dans ces conditions expérimentales, l'oxydation exhaustive des solutions d'As(III) a pu être réalisée à un potentiel (0,5 V) nettement inférieur à celui nécessaire pour effectuer cette oxydation sur platine massif (0,8 à 0,9 V ; [15]), sur de électrodes modifiées par un nanocomposite polymère-Pt<sup>0</sup> (0,6 à 1,1 V ; [20]), ou sur un film d'oxyde d'iridium (0,8 V ; [16]).

Après la consommation de la charge (environ 7 C) nécessaire pour l'oxydation complète d'As (III) en As (V), des échantillons de 20 mL de la solution électrolysée ont été traités par LPR. La concentration d'arsenic dans le filtrat a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (voir la partie expérimentale). La Figure 2-23 montre le profil de rétention de l'arsenic(V), à savoir sa rétention R en fonction du facteur de filtration Z, qui est le rapport du volume de filtrat sur le volume de la cellule.



**Figure 2-23 :** Courbes a et b : profils de rétention de l'arsenic après conversion complète de As(III) en As(V), par oxydation à 0,5 V sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium, d'une solution (pH 2,5) 0,75 mM en NaAsO<sub>2</sub> et 15 mM en P(ClDDA) ; profils de rétention obtenus à pH 8,5 (courbe a, ●) et pH 2,5 (courbe b, ○) ; "blanc" (courbe c, □) : profil de rétention de l'arsenic obtenu avec une solution similaire (pH 8,5) d'As(III) qui n'a pas été oxydée.

La rétention est inefficace (moins de 10%) lorsque l'expérience LPR est réalisée au pH utilisé pour l'électrolyse (pH 2,5 ; Figure 2-23, courbe b). Ce résultat n'est pas surprenant puisque en milieu acide l'arséniate, essentiellement sous ses formes neutre ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) et monanionique ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), n'est que très faiblement complexé par le polyélectrolyte cationique. En revanche sa rétention atteint 96% (Figure 2-23, courbe a) lorsque le pH de la solution électrolysée a été ajusté à 8,5 avant l'ultrafiltration.

Enfin, dans ces conditions expérimentales l'arsenic(III) n'est pas du tout complexé et n'est absolument pas retenu, même à pH 8,5, comme le montre clairement le résultat de l'expérience témoin réalisée avec sur un échantillon de solution de  $\text{NaAsO}_2$  qui n'a pas été oxydée (Figure 2-23, courbe c).

## **2.6 Conclusion**

Cette étude a d'abord démontré que la simple électroprécipitation d'oxyde de ruthénium dans des films de polyammonium, préalablement électrodéposés sur des surfaces de carbone par électropolymérisation de monomères pyrrole-allylammonium, permet de synthétiser des matériaux d'électrode nanostructurés constitués d'une dispersion homogène de nanoparticules (2 à 4 nm) d'oxyde de ruthénium dans la matrice polymère. L'activité rédox de ces nanocomposites a été bien caractérisée en milieu aqueux.

Ces nanocomposites sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V) en milieu acide, permettant en particulier de réaliser la transformation totale et efficace de solutions d'arsénite en arséniate à des potentiels peu élevés (0,4 à 0,5 V).

Cette étude confirme la possibilité de coupler l'oxydation de l'arsénite avec la technique LPR de complexation-ultrafiltration, pour éliminer efficacement l'arsenic. Un des principaux avantages de cette approche est la possibilité d'utiliser un polyélectrolyte cationique comme électrolyte support à la fois pour l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite et pour complexer l'arséniate ainsi formé. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un oxydant chimique et de rajouter un autre sel support. De plus, par électrochimie il est possible de suivre in situ l'avancement de la transformation de l'arsénite en arséniate en utilisant une microélectrode modifiée par le même matériau nanocomposite que celui employé pour les anodes de grande surface.

Cependant, l'utilisation des composites polymère-oxyde de ruthénium ne permet pas de résoudre les problèmes liés au pH dans le processus couplé électrooxydation-LPR, dans la mesure où l'oxydation électrocatalytique n'est performante qu'à des pH faibles (compris entre 2 et 5), alors que l'élimination de l'arsenic(V) par LPR n'est vraiment efficace qu'en milieu basique (pH 8). C'est la raison pour laquelle nous avons par la suite envisagé la synthèse et l'application en catalyse d'oxydation de l'arsénite d'un autre matériau d'électrode, à savoir des films de nanocomposite contenant des oxydes d'iridium comme catalyseur. Ce travail est décrit dans le chapitre 3 suivant.



## 2.7 References

1. B.L. Rivas, E.D. Pereira, M. Palencia, J. Sánchez, *Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions*. Prog. Polym. Sci., 36 (2011) 294–322.
2. B.L. Rivas, E.D. Pereira, I. Moreno-Villoslada, *Water-soluble polymer–metal ion interactions*. Prog. Polym. Sci., 28 (2003) 173–208
3. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, *Retention properties of arsenate anions of water-soluble polymers by a liquid-phase polymer-based retention technique*. J. Appl. Polym. Sci., 102 (2006) 2677-2684.
4. G.C. Pizarro, O.G. Marambio, M. Jeria-Orell, M.R. Huerta, J. Sánchez, B.L. Rivas, W.D. Habicher, *Preparation, characterization, and thermal properties of hydrophilic copolymers: p-chlorophenylmaleimides with hydroxyethyl methacrylate and  $\beta$ -methyl itaconate*. Polym. Int., 56 (2007) 173-208.
5. K.E. Geckeler, *Polymer-metal complexes for environmental protection. Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase*. Pure Appl. Chem., 73 (2001) 129-136.
6. B.Y. Spivakov, K. Geckeler, E. Bayer, *Liquid-phase polymer-based retention - the separation of metals by ultrafiltration on polychelatogens*. Nature, 315 (1985) 313-315.
7. K. Geckeler, G. Lange, H. Eberhardt, E. Bayer, *Preparation and Application of Water-Soluble Polymer-Metal Complex*. Pure Appl. Chem., 52 (1980) 1838—1905.
8. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, J-C. Moutet, E.Saint-Aman, *Capability of cationic water-soluble polymers in conjunction with ultrafiltration membranes to remove arsenate ions*. Polym. Eng. Sci., 47 (2007) 1256-1261.
9. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, and E. Pereira, *Cationic water-soluble polymers with the ability to remove arsenate through ultrafiltration technique*. J. Appl. Polym. Sci., 106 (2007) 89-94.
10. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, *Arsenite retention properties of water-soluble metal-polymers*. J. Appl. Polym. Sci., 106 (2007) 1889-1894.
11. A. Cavicchioli, M.A. La-Scalea, I.G.R. Gutz, *Analysis and Speciation of Traces of Arsenic in Environmental, Food and Industrial Samples by Voltammetry: a Review*. Electroanalysis, 16 (2004) 697-711.
12. D.Q. Hung, O. Nekrassova, R.G. Compton, *Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review*. Talanta, 64 (2004) 269-277.
13. D.G. Williams, D.C. Johnson, *Pulsed voltammetric detection of arsenic(III) at platinum electrodes in acidic media*. Anal. Chem., 64 (1992) 1785-1789.
14. X. Dai, R.G. Compton, *Detection of As(III) via oxidation to As(V) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes: arsenic detection without interference from copper*. Analyst, 31 (2006) 516-521.

15. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, C. Bucher, G. Royal, D. Limosin, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, *Off-line coupled electrocatalytic oxidation and liquid phase polymer based retention (EO-LPR) techniques to remove arsenic from aqueous solutions*. *Water Res.*, 43 (2009) 515-521.
16. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, *Efficient polymers in conjunction with membranes to remove As(V) generated in situ by electrocatalytic oxidation*. *Polym. Adv. Technol.*, 22 (2011) 414-419.
17. P.R. Kumar, S. Chaudhari, K.C. Khilar, S.P. Mahajan, *Removal of arsenic from water by electrocoagulation*. *Chemosphere*, 55 (2004) 1245-1252.
18. J.A.G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, D.L. Cocke, *Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products*. *J. Hazard. Mater. B*, 139 (2007) 220-231
19. X. Zhao, B. Zhang, H. Liu, J. Qu, *Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process*. *J. Hazard. Mater.*, 184 (2010) 472-476
20. J. Sánchez, B.L. Rivas, S.A. Pooley, L. Basaez, E. Pereira, I. Pignot-Paintrand, C. Bucher, G. Royal, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, *Electrocatalytic oxidation of As(III) to As(V) using noble metal-polymer nanocomposites*. *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 4876-4882.
21. A. Malinauskas, *Electrocatalysis at conducting polymers*. *Synth. Met.*, 107 (1999) 75-83.
22. R. Shenhar, T.B. Norsten, V.M. Rotello, *Polymer-Mediated Nanoparticle Assembly: Structural Control and Applications*. *Adv. Mater.*, 17 (2005) 657-669.
23. S. Cattarin, M. Musiani, *Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis*. *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2796-2805.
24. J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis*. *ChemSusChem*, 2 (2009) 18-45.
25. I.M.F. de Oliveira, J.-C. Moutet, S. Hamar-Thibault, *Electrocatalytic hydrogenation activity of palladium and rhodium microparticles dispersed in alkylammonium- and pyridinium- substituted polypyrrole films*. *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 167-173.
26. S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *A poly[tris(N-(bipyridyl)butyl)pyrrole] ruthenium(II)-RuO<sub>2</sub> catalytic modified electrode for organic oxidations*. *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2389-2390.
27. S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J.F. Roland, *Alkylammonium and pyridinium group-containing polypyrroles, a new class of electronically conducting anion-exchange polymers*. *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 271 (1989) 69-81.
28. A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications*. *Coord. Chem. Rev.*, 147 (1996) 339-371.

29. S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, *The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions*. J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 177 (1984) 229-244.
30. D.R. Rosseinsky, N.J. Morse, R.C.T. Slade, G.B. Hix, R.J. Mortimer, D.J. Walton, *Mechanisms of the chemical and electrochemical polymerizations of pyrrole compared by product spectrometry and conductivity loss effected by pyridine inhibition or by over-oxidation*. Electrochim. Acta, 36 (1991) 733-738.
31. L.D. Burke, O.J. Murphy, *The electrochemical behaviour of RuO<sub>2</sub>-based mixed-oxide anodes in base*. J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 109 (1980) 199-212.
32. L.D. Burke, J.F. Healy, *The importance of reactive surface groups with regard to the electrocatalytic behaviour of oxide (Especially RuO<sub>2</sub>) anodes*. J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 124 (1981) 327-332.
33. R. Kötzt, S. Stucki, *In-situ identification of RuO<sub>4</sub> as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media*. J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 172 (1984) 211-219.
34. M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Heitbaum, *Oxygen evolution on Ru and RuO<sub>2</sub> electrodes studied using isotope labelling and on-line mass spectrometry*. J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 237 (1987) 251-260.
35. S. Sanllorente-Méndez, O. Domínguez-Renedo, M.J. Arcos-Martínez, *Determination of Arsenic(III) Using Platinum Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon-Based Electrodes*. Electroanalysis, 21 (2009) 635-639.
36. T.A. Ivandini, R. Sato, Y. Makide, A. Fujishima, Y. Einaga, *Electrochemical Detection of Arsenic(III) Using Iridium-Implanted Boron-Doped Diamond Electrodes*. Anal. Chem., 78 (2006) 6291-6298.
37. A. Salimi, M.E. Hyde, C.E. Banks, R.G. Compton, *Boron doped diamond electrode modified with iridium oxide for amperometric detection of ultra trace amounts of arsenic(III)*. Analyst, 129 (2004) 9-14.
38. A. Salimi, H. Mamkhezri, R. Hallaj, S. Soltanian, *Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles*. Sens. Actuators, B, 129 (2008) 246-254.

## **CHAPITRE 3**

**Electrosynthèse et caractérisation d'électrodes modifiées par des films de nanocomposites polymère-oxyde d'iridium ; application à l'oxydation électrocatalytique de As(III) et à l'élimination de l'arsenic.**

## Contenu

CHAPITRE 3 .....	77
3 Electrosynthèse et caractérisation d'électrodes modifiées par des films de nanocomposites polymère-oxyde d'iridium ; application à l'oxydation électrocatalytique de As(III) et à l'élimination de l'arsenic. ....	77
3.1 Introduction .....	77
3.2 Quelques généralités sur les matériaux d'électrode à base d'oxyde d'iridium .....	79
3.3 Electrodes modifiées par des nanocomposites polymère-oxyde d'iridium : synthèse, caractérisation, application en oxydation et élimination de l'arsenic .....	80
3.3.1 Préparation des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -IrO <sub>x</sub> . ....	80
3.3.2 Caractérisation des nanocomposites par microscopie électronique à transmission à la haute résolution (HR TEM).....	84
3.3.3 Caractérisation électrochimique des films de nanocomposites.....	87
3.3.4 Oxydation électrocatalytique de As(III) en As(V) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly PN <sup>+</sup> -oxyde d'iridium .....	91
3.3.5 Élimination de l'arsenic par LPR, combinée avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en arséniate sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -IrO <sub>x</sub> .....	102
3.4 Conclusion .....	105
3.5 References .....	106

## Figures

**Figure 3-1:** Représentation schématique de la synthèse et de l'activité rédox des électrodes modifiées par des films de polypyrrole-oxyde d'iridium, élaborées par oxydation de solutions aqueuses de Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O ou de [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>..... 81

**Figure 3-2** Dépôt d'oxyde d'iridium sur une électrode C|polyPN<sup>+</sup> (disque de carbone de diamètre 3 mm,  $\Gamma_{N^+} = 2,95 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>) par des balayages répétés de voltammétrie cyclique 0 V à 1,3 V dans une solution Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O ; 20 cycles à  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>. .... 83

- Figure 3-3:** (A) Image HR-TEM d'une coupe transversale d'un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>. (B, C) Agrandissements d'une zone du nanocomposite, proche de l'interface film/solution, observée en champ sombre..... 85
- Figure 3-4 :** Analyse par spectrométrie X de différentes zones (A, B et C) d'un film d'un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> ; les signaux du cuivre est dû à la grille supportant l'échantillon. .... 86
- Figure 3-5:** Courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> préparée selon la méthode A (disque de 3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 4,4 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 9,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ), enregistrées en tampon phosphate (pH 10) de -0,3 V à 0,9 V ;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . .... 87
- Figure 3-6 :** Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 4,4 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 9,5 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  ; préparée selon la méthode A) à différents pH : 2,5 (courbe a), 7 (courbe b) et 10 (courbe c) ;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . .... 88
- Figure 3-7 :** Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (disque de 3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 8,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 7,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  ; préparée selon la méthode B :  $E_{app} = 1 \text{ V}$ , charge passé: 4,2 mC) à différents pH : 1 (courbe a), 4 (courbe b), 7 (courbe c), 10 (courbe d), et 13 (courbe e) ;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . .... 89
- Figure 3-8 :** Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode C|IrO<sub>x</sub> (disque de 3 mm de diamètre,  $\Gamma_{IrO_x} = 3,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) préparée selon la méthode B ( $E_{app} = 1 \text{ V}$ , charge passée : 4,5 mC) à différents pH : 1 (courbe a), 4 (courbe b), 7 (courbe c), 10 (courbe d), et 13 (courbe e) ;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . .... 90
- Figure 3-9 :** (A) Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 3,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 2,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) enregistrées en milieu tampon phosphate (pH 2,6) en présence de quantités croissantes d'As(III), de 0 mM (courbe a) à 3 mM (courbe b) ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Courant catalytique ( $I_{CAT} = I_{pa} ([As^{III}] \neq 0) - I_{pa} ([As^{III}] = 0)$ ) en fonction de la concentration en As(III). .... 92
- Figure 3-10 :** Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre;  $\Gamma_{N^+} = 2,5 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  modifiée (méthode A) par des quantités croissantes d'oxyde d'iridium, en faisant varier le nombre de cycles pour le dépôt d'IrO<sub>x</sub>, de 2 à 30 cycles. Courbes enregistrées (A) en absence et (B) en présence de NaAsO<sub>2</sub> 1 mM ; tampon phosphate, pH = 2,6 ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . .... 93
- Figure 3-11 :** Courants catalytiques pour l'oxidation d'As(III) 1 mM, en fonction du nombre de cycles réalisés pour le dépôt d'oxyde d'iridium ; ces courants ont été déterminés en soustrayant les voltammogrammes de la Figure 3-10, tracés en absence et en présence d'arsenic. .... 94
- Figure 3-12 :** Oxydation de l'arsenic(III) 0,1 mM sur électrode tournante (disque de 3 mm de diamètre, de 0 et 1000 rpm) : (A) electrode de carbone nue, (B) electrode de C|IrO<sub>x</sub> (méthode A, 20 cycles) ; (C) electrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> ( $\Gamma_{N^+} = 5,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , méthode A, 20 cycles) ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$  ; tampon phosphate, pH 2,6. .... 95

**Figure 3-13** : Courant d'oxydation de As(III), 0 à 3mM sur ; (A) electrode de carbone nue ; (B) electrode de carbone avec un depot de IrOx (20 cycles) ; (C) electrode de carbone poly PN<sup>+</sup>-IrOx  $\Gamma_N^+ = 5,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , et un depot de IrOx (20 cycles) ; ( $\Gamma_{\text{IrOx}}$ ) ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .  
 ..... 96

**Figure 3-14** : Evolution du courant catalytique en fonction du pH pour l'oxydation de As(III) 1 mM, sur une electrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diametre;  $\Gamma_N^+ = 3,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\text{IrOx}} = 5,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ; courbe a : pH 3, courbe b : pH 5, courbe c : pH 6, courbe d : pH 8 ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 97

**Figure 3-15** : Courbe de voltammétrie cyclique d'une electrode de feutre de carbone (2×1,5×0,4mm) modifiée par électropolymérisation dans une solution de monomère pyrrole-alkylammonium (4 mM, charge passée : 3 C), puis cyclée 10 fois dans une solution d'Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (méthode A) ;  $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol d'IrOx}$  ; tampon phosphate, pH 7, courbe (A)  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  ; courbe (B)  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ; courbe (C)  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 98

**Figure 3-16** : (A) Evolution de la charge consommée au cours de l'électrolyse d'une solution d'arsenic(III) (50 mL, NaAsO<sub>2</sub> 0,75 mM, P(CIDDA) 15 mM,  $E_{\text{app}} = 0,7 \text{ V}$ , pH 6,5) sur une electrode de feutre de carbone (2×1,5×0,4mm) modifiée par un film de nanocomposite ( $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol d'IrOx}$ ). (B) Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées in situ au cours de l'électrolyse, sur une microélectrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>, ( $\Gamma_N^+ = 2,8 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\text{IrOx}} = 2,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) après le passage de (a) 0 C, (b) 2 C, (c) 4 C, (d) 6 C, (e) 7 et (f) 7,2 C ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 99

**Figure 3-17** : Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées in situ sur une microélectrode (3 mm de diametre) modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> au cours de l'électrolyse exhaustive d'une solution d'eau d'Evian contenant NaAsO<sub>2</sub> 0,75 mM, avant (courbe a), en cours (courbe b) et en fin (courbe c) d'électrolyse ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . L'électrolyse de la solution d'arsénite (pH 6,5) a été réalisé 0,6 V sur une electrode de feutre de carbone modifiée par un film de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> similaire à celle décrite dans la Figure 3-15. La courbe d a été tracée sur la microélectrode modifiée dans l'eau d'Evian pure, avant addition de NaAsO<sub>2</sub>. 101

**Figure 3-18** : Courbe a : profil de rétention de l'arsenic après oxydation complète d'une solution (pH 6,5) 0,75 mM en NaAsO<sub>2</sub> et 15 mM en P(CIDDA), à 0,65 V sur une electrode de feutre de carbone modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>. Courbe a : profil de rétention d'une solution similaire (0,75 mM en NaAsO<sub>2</sub> et 15 mM en P(CIDDA)) qui n'a pas été oxydée... 103

**Figure 3-19** : Profil de rétention de l'arsenic après oxydation complète d'une solution (pH 7,5) 1,33µM (100 ppb) en NaAsO<sub>2</sub> et 50 µM en P(CIDDA), à 0,65 V sur une electrode de feutre de carbone modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>. ..... 104

## CHAPITRE 3

# **Electrosynthèse et caractérisation d'électrodes modifiées par des films de nanocomposites polymère-oxyde d'iridium ; application à l'oxydation électrocatalytique de As(III) et à l'élimination de l'arsenic.**

### ***3.1 Introduction***

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les nanocomposites synthétisés par électroprécipitation d'oxyde de ruthénium dans des films de polyammonium sont des matériaux d'électrode efficaces pour l'oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V) en milieu acide. Ils permettent en particulier de réaliser la transformation totale et efficace de solutions d'arsénite en arséniate à des potentiels peu élevés (0,4 à 0,5 V) et, grâce au couplage de cette oxydation avec la technique LPR de complexation-ultrafiltration, d'éliminer efficacement l'arsenic contenu dans des solutions aqueuses polluées par cet élément. Cependant, l'utilisation des composites polymère-oxyde de ruthénium n'a pas permis de résoudre les problèmes liés au pH dans le processus couplé électrooxydation-LPR, dans la mesure où l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) n'est efficace qu'en milieu acide, à des pH compris entre 2 et 5, alors qu'une élimination efficace de l'arsenic par LPR nécessite un milieu basique (pH 8) qui favorise la complexation des espèces de l'arsenic(V) par les polyélectrolytes cationiques. Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons donc envisagé la synthèse et l'application en catalyse d'oxydation de l'arsénite d'autres nanocomposites, en choisissant l'oxyde d'iridium comme catalyseur.

Quelques rares études ont déjà montré l'intérêt potentiel des oxydes d'iridium pour l'oxydation électrocatalytique des espèces de l'arsenic(III). En 1988, Cox et ses collaborateurs [1] ont montré qu'une électrode de carbone modifiée par un film contenant de l'oxyde d'iridium et du palladium catalyse l'oxydation de l'arsenic(III) en milieu



aqueux, à pH 2. Plus récemment, Compton a décrit la grande grande activité électrocatalytique d'électrodes de diamant dopées au bore et modifiées par électrodéposition de films d'oxyde d'iridium hydraté [2]. Ces électrodes ont été utilisées pour une détection ampérométrique sensible et rapide de l'arsenic(III) à des concentrations nanomolaires. Ces résultats ont été par la suite confirmés dans le cas d'électrodes de diamant modifiées par implantation ionique d'iridium [3].

Ces observations nous avaient récemment conduit à tester des électrodes de feutre de carbone modifiées par électrodéposition de films d'oxyde d'iridium vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) à l'échelle préparative [4]. Avec ces électrodes de grande surface, il a été possible de réaliser efficacement l'oxydation exhaustive de solutions d'arsenic(III) en arsenic(V), à des potentiels compris entre 0,6 V et 0,8 V et à des pH de l'ordre de 3, en utilisant un polyélectrolyte cationique complexant de l'arsenic(V) comme électrolyte support. Après ajustement du pH à 8, le traitement par LPR des solutions d'As(V) électrogénérées a permis de confirmer l'intérêt de ce processus couplé pour l'élimination de l'arsenic [4].

En tenant compte de ces observations préliminaires, dans le cadre de ce travail de thèse un de nos objectifs a été de développer des matériaux nanocomposites à base d'oxyde d'iridium moins "coûteux" en métal noble et plus actifs que les films d'oxyde d'iridium pur, pour pouvoir réaliser l'oxydation de l'arsenic(III) à des potentiels moins positifs et à des pH compatibles avec l'extraction de l'arsenic(V) par LPR. En effet, comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre précédent, il est maintenant bien établi que la nanostructuration d'un catalyseur permet d'améliorer ses performances - *en augmentant la surface active* - tout en réduisant son coût - *en réduisant notablement les quantités nécessaires de catalyseur*. Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de l'oxyde de ruthénium, la dispersion de nanoparticules d'un oxyde métallique dans un film de polymère est une voie intéressante pour synthétiser des matériaux d'électrode caractérisés par une importante activité en oxydation électrocatalytique [5-9].

### ***3.2 Quelques généralités sur les matériaux d'électrode à base d'oxyde d'iridium***

Actuellement, les matériaux d'électrode à base d'oxydes métalliques connaissent un important regain d'intérêt pour le développement de cellules électro- et photoélectrochimiques pour la production et le stockage de l'énergie. Dans ce cadre les oxydes de métaux tels iridium, cobalt, nickel ou manganèse, sont probablement les meilleurs catalyseurs pour l'oxydation à 4 électrons de l'eau en dioxygène [10] et sont particulièrement intéressants pour la construction d'anodes et de photoanodes catalytiques.

Malgré la faible abondance dans la croûte terrestre et le coût élevé de l'iridium, les matériaux dérivés de ses oxydes sont actuellement largement étudiés car ce catalyseur est très actif pour l'oxydation de l'eau dans une large gamme de pH [10]. Un autre intérêt de l'oxyde d'iridium est la facilité avec laquelle on peut le synthétiser sous la forme soit de nanoparticules et de colloïdes, soit de films déposés sur différentes surfaces [11-20]. Les films d'oxyde d'iridium peuvent être élaborés par différentes techniques chimiques et électrochimiques [21, 22]. D'un point de vue général, leur dépôt par voie chimique produit des matériaux stables, mais dont la surface active est relativement faible. Par contre les films d'oxyde d'iridium synthétisés électrochimiquement sont caractérisés par une meilleure activité catalytique et une faible stabilité.

En particulier, le dépôt électrochimique de films d'oxyde d'iridium(IV), que nous appellerons par la suite  $\text{IrO}_x$ , sur diverses surfaces (carbone, platine, or, ITO) peut être efficacement réalisé par oxydation de suspensions colloïdales d'oxydes ou d'hydroxydes d'iridium [18, 23-25], généralement obtenues par hydrolyse en milieu basique d'un complexe d'iridium tel que  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ . Selon les conditions expérimentales, le précurseur peut être un oxyde d'iridium(III) tel que  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [23], ou un anion hexahydroxyiridate(IV) comme  $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$  [24].

Les principaux défauts de ces films électrogénérés sont une faible stabilité et une surface (donc une activité catalytique) limitée. Dans ce domaine des progrès ont récemment été accomplis, avec la réalisation de films très actifs, plus stables et plus adhérents, synthétisés par l'électroprécipitation sur électrode (induite par l'acidification du milieu par oxydation électrochimique) de nanoparticules de  $\text{IrO}_x$  formées in situ à partir  $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$  [25]. L'électrofloculation à potentiel contrôlé de suspensions de nanoparticules

obtenues par hydrolyse en milieu basique (pH 13) permet également de déposer sur des électrodes de carbone des films mésoporeux, stables et adhérents, de Ir<sup>IV</sup>O<sub>x</sub> [15].

Dans ce contexte, en suivant une stratégie adaptée de celle que nous avons développée pour la préparation de nanocomposites polymère-oxyde de ruthénium, nous avons étudié l'électrodéposition anodique d'oxyde d'iridium dans des films de poly(pyrrole-alkylammonium). Les matériaux composites obtenus ont été caractérisés électrochimiquement et par microscopie électronique. Enfin des électrodes de carbone modifiées par des films de ces nanocomposites ont été utilisées pour l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III), puis appliquées à l'extraction de l'arsenic par le processus combiné électroxydation-LPR.

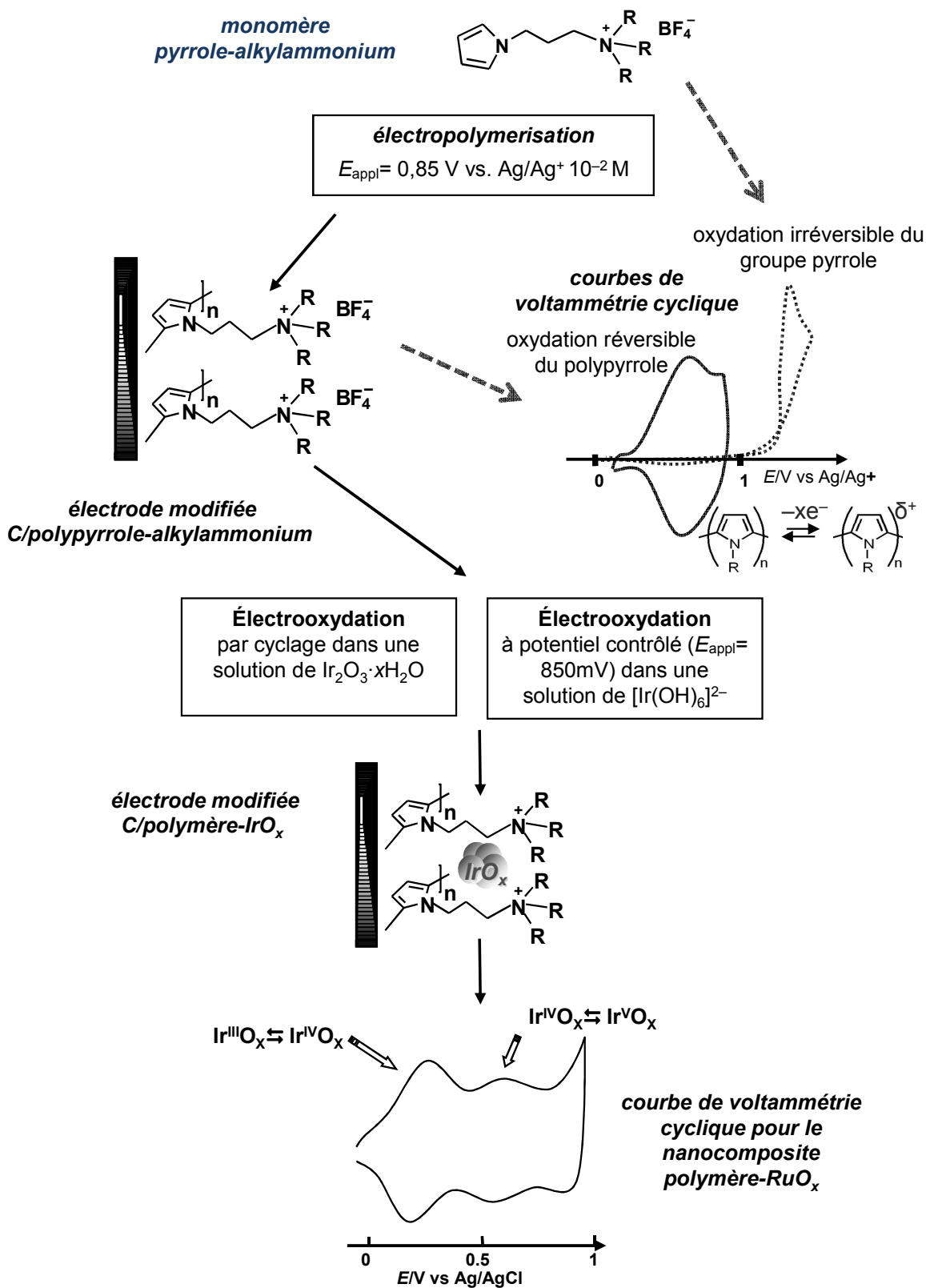
### ***3.3 Electrodes modifiées par des nanocomposites polymère-oxyde d'iridium : synthèse, caractérisation, application en oxydation et élimination de l'arsenic***

#### **3.3.1 Préparation des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>**

Les films de nanocomposites à base d'oxydes d'iridium (IrO<sub>x</sub>) ont été synthétisés en utilisant des méthodes déjà décrites dans la littérature pour le dépôt par oxydation électrochimique de films d'oxyde d'iridium pur sur divers supports conducteurs [23, 25].

Dans notre cas, pour synthétiser des films de nanocomposite polymère-oxyde d'iridium notre stratégie a consisté à électroprécipiter IrO<sub>x</sub> dans des films de polypyrrole-alkylammonium (polyPN<sup>+</sup>) préalablement déposés sur des électrodes de carbone. Comme supports carbonés nous avons utilisé soit des disques de carbone vitreux pour l'élaboration de microélectrodes modifiées, soit des morceaux de feutre de carbone pour préparer des anodes de grande surface.

La synthèse et la caractérisation de ces matériaux d'électrode sont très simplement schématisées dans la Figure 3-1. Les différentes étapes de cette synthèse, ainsi que la caractérisation par microscopie électronique et électrochimique des matériaux, sont développés dans les paragraphes suivants.



**Figure 3-1 :** Représentation schématique de la synthèse et de l'activité rédox des électrodes modifiées par des films de polypyrrole-oxyde d'iridium, élaborées par oxydation de solutions aqueuses de  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ou de  $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

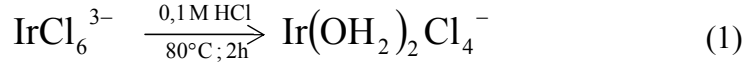
La synthèse des électrodes modifiées C|polyPN<sup>+</sup> a déjà été décrite dans la section 2.5.1 du deuxième chapitre. Pour la préparation de microélectrodes modifiés, des films de concentration surfacique ( $\Gamma_{\text{N}^+}$ ) de  $2 \times 10^{-8}$  à  $6 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> ont été d'abord déposés par oxydation au potentiel de 0,85 V (vs Ag|Ag 10<sup>-2</sup> M) dans une solution de monomère PN<sup>+</sup> (voir la Figure 8 dans le chapitre 2), sur des électrodes de carbone vitreux (disque de 3 mm diamètre) en utilisant des charges de polymérisation de 0,5 à 2 mC. Avant l'incorporation d'oxyde d'iridium, afin d'avoir des voltammogrammes qui ne soient pas "perturbés" par la large vague d'oxydation du polypyrrole, son activité rédox a été détruite par des balayages répétitifs entre -0,2 et 1,6 V dans un électrolyte ne contenant pas de monomère, ce qui entraîne une suroxydation polypyrrole et donc une destruction de son électroactivité [26, 27].

Pour l'électrosynthèse d'électrodes de grande surface, le polyPN<sup>+</sup> a été déposé par électropolymérisation à 0,9 V vs Ag|Ag 10<sup>-2</sup> M sur des électrodes de feutre de carbone (20×15×4 mm) en utilisant une charge de polymérisation de 3,75 C. Cette polymérisation conduit au dépôt sur le feutre de carbone d'un matériau polymère contenant environ 10 µmol de groupes ammonium (soit un rendement de polymérisation d'environ 45%).

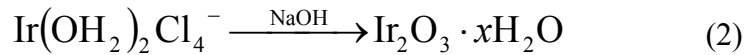
Les films de nanocomposites polyPN<sup>+</sup>-oxyde d'iridium ont été élaborés par oxydation d'électrodes C|polyPN<sup>+</sup> dans des solutions de précurseur d'oxyde d'IrOx préparées selon deux approches différentes (méthodes **A** et **B**) déjà décrites dans la littérature pour la synthèse de films ou de nanoparticules d'Ir<sup>IV</sup>O<sub>x</sub> [23, 25, 28].

### **Synthèse des nanocomposites selon la Méthode A**

Dans ce cas une solution mère d'Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O est préparé en deux étapes [23], la première étant la formation d'ion diaquotetrachloroiridate(III), Ir(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>, à partir des complexes Ir<sup>III</sup>Cl<sub>6</sub><sup>3-</sup> ou Ir<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Une solution d'anion hexachloroiridate dans 0,1 M HCl est chauffée pendant 2 à 3 heures, la couleur de la solution passant de vert olive clair à brun clair ou beige (réaction 1). Dans le cas où le précurseur utilisé est le chlorocomplexe d'iridium IrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, il est nécessaire d'ajouter de l'éthanol pour assurer une réduction complète de l'iridium(IV) en iridium(III). Les solutions obtenues sont stables et peuvent être conservées plusieurs mois.

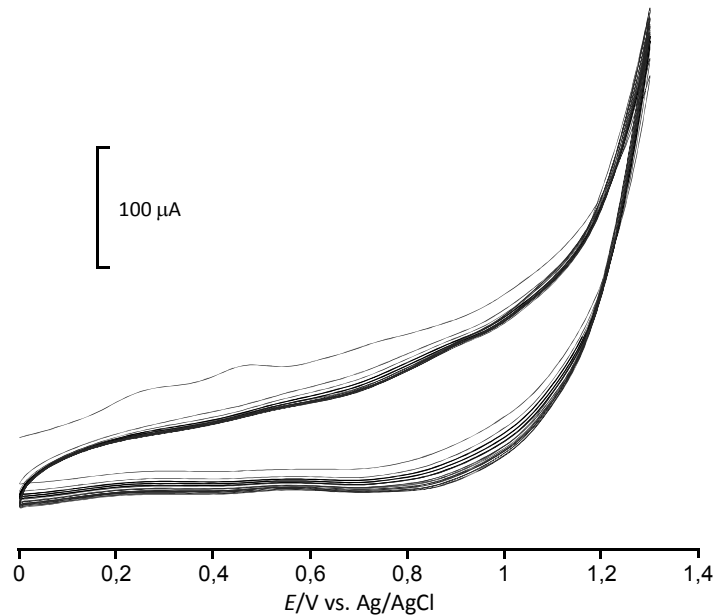


Dans une deuxième étape, la solution d'oxyde d'iridium (III) est obtenue à partir du  $\text{Ir}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_4^-$  par changement de pH, la basification du milieu par addition d'une solution de NaOH produisant un oxyde d'iridium (III) hydraté (réaction 2). Cet oxyde d'iridium (III) étant très sensible et instable à l'air, l'oxygène doit être éliminé avant de l'addition de de la soude.

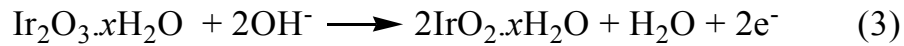


Cette solution d'oxyde d'iridium (III), dont la couleur varie de vert olive à jaune d'or, doit être conservée sous azote et peut être utilisée pour la déposition d'oxyde d'iridium. Un précipité jaune pâle se forme souvent, mais n'affecte pas la qualité des dépôts d' $\text{IrO}_x$ .

Pour fabriquer les films de nanocomposites, la précipitation d'oxyde d'iridium(IV) sur les électrodes modifiées  $\text{C}|\text{polyPN}^+$  est effectuée par des balayages répétitifs de potentiel entre 0 et 1,3 V, dans une solution aqueuse d' $\text{Ir}_2\text{O}_3$  de pH 11 (Figure 3-2). L'augmentation du courant au cours des balayages montre la formation progressive d'un dépôt électroactif à la surface de l'électrode, le dépôt d'oxyde d'iridium(IV) dans le film de polymère se faisant selon la réaction d'oxydation (3) [24].



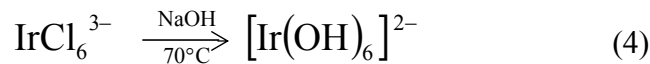
**Figure 3-2 :** Dépôt d'oxyde d'iridium sur une électrode  $\text{C}|\text{polyPN}^+$  (disque de carbone de diamètre 3 mm,  $\Gamma_{\text{N}^+} = 2,95 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) par des balayages répétés de voltammétrie cyclique 0 V à 1,3 V dans une solution  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; 20 cycles à  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



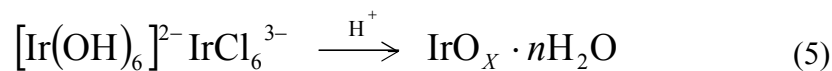
D'une façon générale, comme dans le cas des dépôts sur carbone nue [23], les meilleurs dépôts sont obtenus avec 15 à 20 cycles, un cyclage prolongé dans la solution d'Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne permettant pas d'augmenter de façon significative la quantité d'oxyde d'iridium dans le composite.

### Synthèse des nanocomposites selon la Méthode B

La déposition anodique de films se fait à partir du complexe [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, synthétisé selon une méthode décrite récemment dans la littérature (réaction 4) [25, 28]. K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> est dissous dans une solution aqueuse de NaOH à pH 12,1. Cette solution est ensuite hydrolysée en augmentant lentement la température jusqu'à 70°C, puis immédiatement refroidie dans un bain de glace. Cette solution incolore de [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, stockée à 2°C, est stable pour plusieurs semaines si le pH est compris entre 8 et 9 [25]. Cependant la solution devient bleu si des nanoparticules de IrO<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O se forment et les films d'oxyde d'iridium préparé à partir de cette solution bleu sont instables.



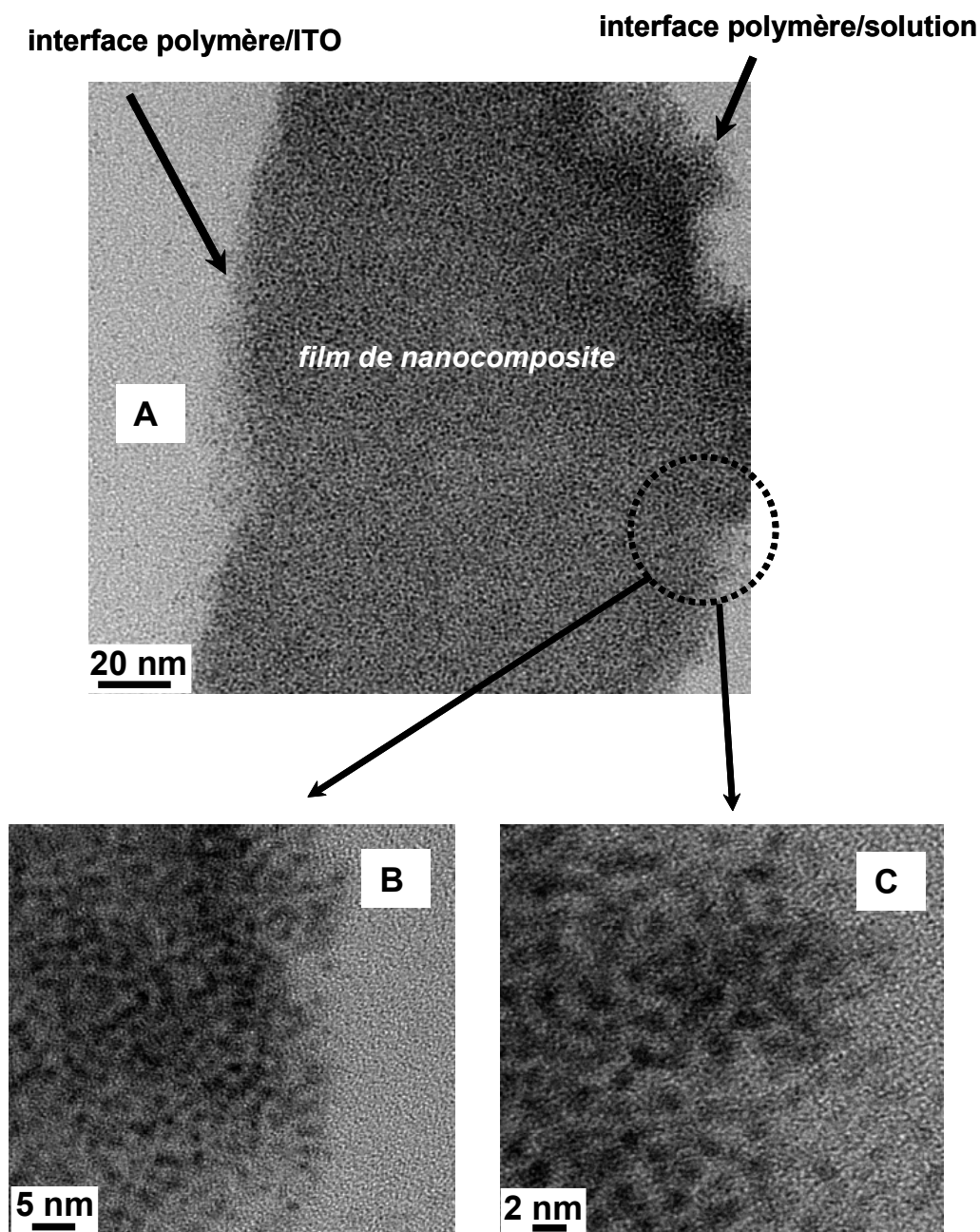
Pour fabriquer des films de nanocomposites, le dépôt d'oxyde d'iridium sur les électrodes modifiées C|polyPN<sup>+</sup> est effectué dans un solution de [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 0,4 mM à pH 8, en appliquant un potentiel constant 0,9 V. L'acidification du milieu, suite à la libération de protons par oxydation de l'eau au potentiel appliqué, entraîne la formation de nanoparticules d'IrO<sub>x</sub> (réaction 5) et leur dépôt à la surface de l'électrode [25].



### 3.3.2 Caractérisation des nanocomposites par microscopie électronique à transmission à la haute résolution (HR TEM)

Les échantillons pour la caractérisation structurale par microscopie à transmission haute résolution (HR TEM) ont été préparés par électrodéposition d'oxyde d'iridium dans des films de polymère, préalablement déposés sur une électrode ITO (1 cm<sup>2</sup>) par électropolymérisation dans une solution de PN<sup>+</sup> à E<sub>app</sub> = 1,1 V Ag|Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M, en passant

une charge de 80 mC. L'oxyde d'iridium a été déposé dans les films de polyPN<sup>+</sup> par des balayages de voltammétrie cyclique dans une solution d'oxyde d'iridium, comme décrit dans la section précédente (**Méthode A**). Le nombre de balayages de voltammétrie cyclique a été limité à 10, car la déposition d'une quantité plus importante d'oxyde d'iridium entraînait un décollement des films déposés sur ITO.

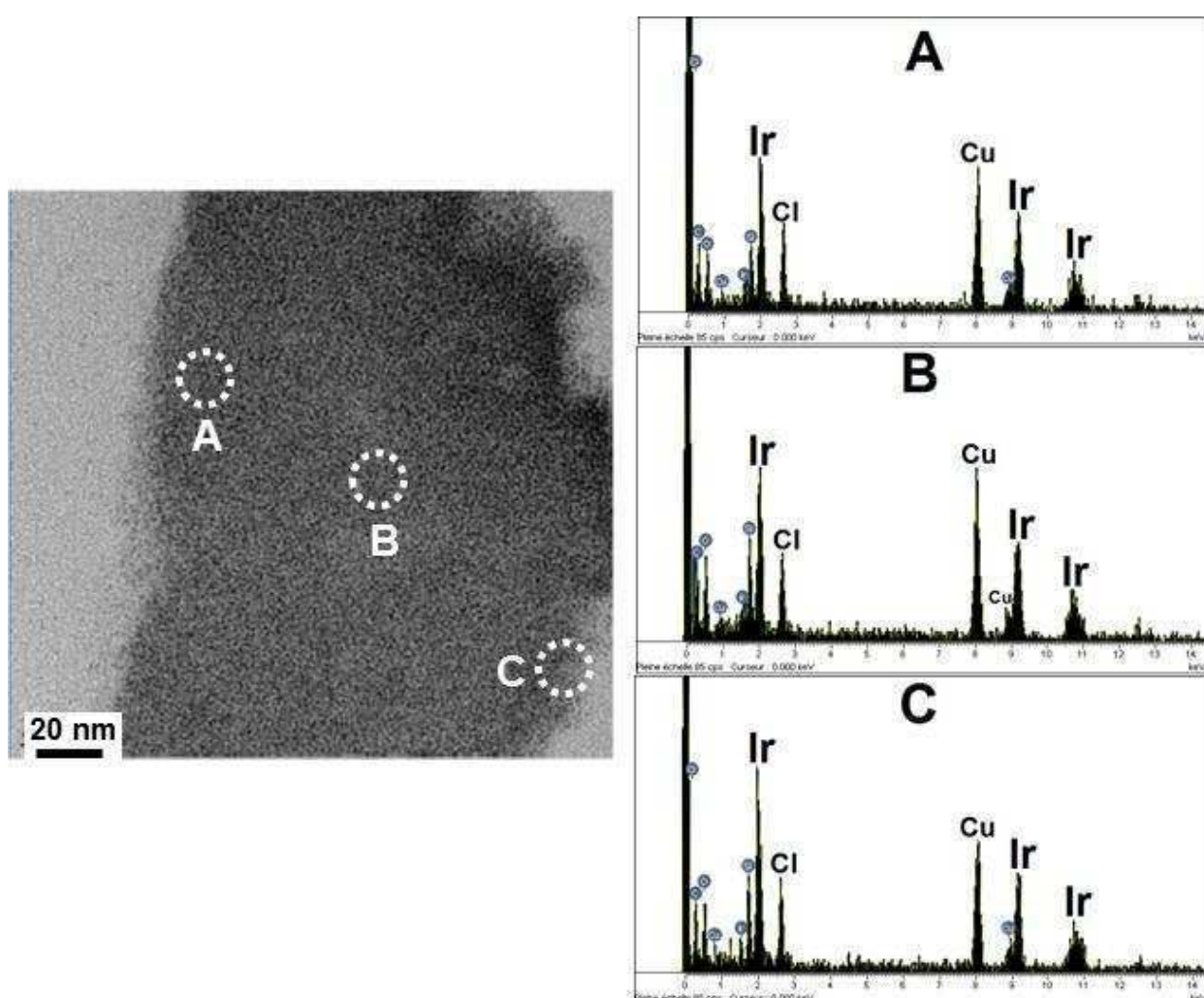


**Figure 3-3 :** (A) Image HR-TEM d'une coupe transversale d'un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>. (B, C) Agrandissements d'une zone du nanocomposite, proche de l'interface film/solution, observée en champ sombre.



Les films de nanocomposites, décollé de l'ITO par trempage de l'électrode modifiée dans l'azote liquide, ont été inclus dans une résine époxy. Des coupes d'une épaisseur de 100 nm, réalisées au microtome et recueillies sur une grille de cuivre, ont été observés au microscopie électronique à transmission haute résolution.

L'analyse d'une section transversale des films (Figure 3-3) montre que leur épaisseur est comprise entre 100 et 150 nm. Les images obtenues avec différentes sections des films montrent une distribution régulière dans le film de polymère de particules d'oxyde d'iridium de taille comprise entre 1 et 2 nm.



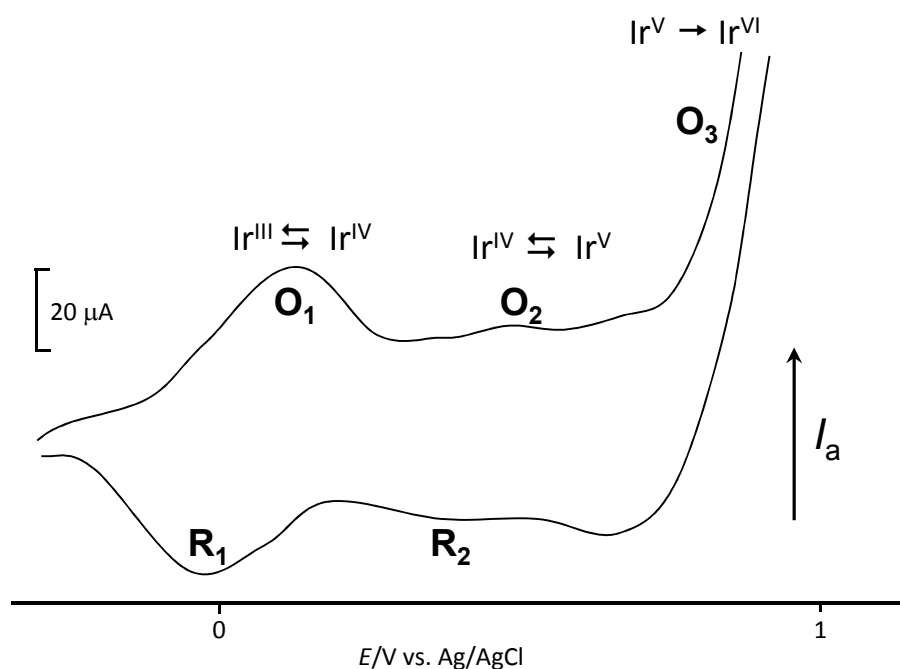
**Figure 3-4 :** Analyse par spectrométrie X de différentes zones (A, B et C) d'un film d'un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> ; les signaux du cuivre est dû à la grille supportant l'échantillon.

De plus, les analyses par diffraction des rayons X réalisées dans différentes zones d'un film de nanocomposite (au centre et aux deux interfaces ; Figure 3-4) montrent, en prenant

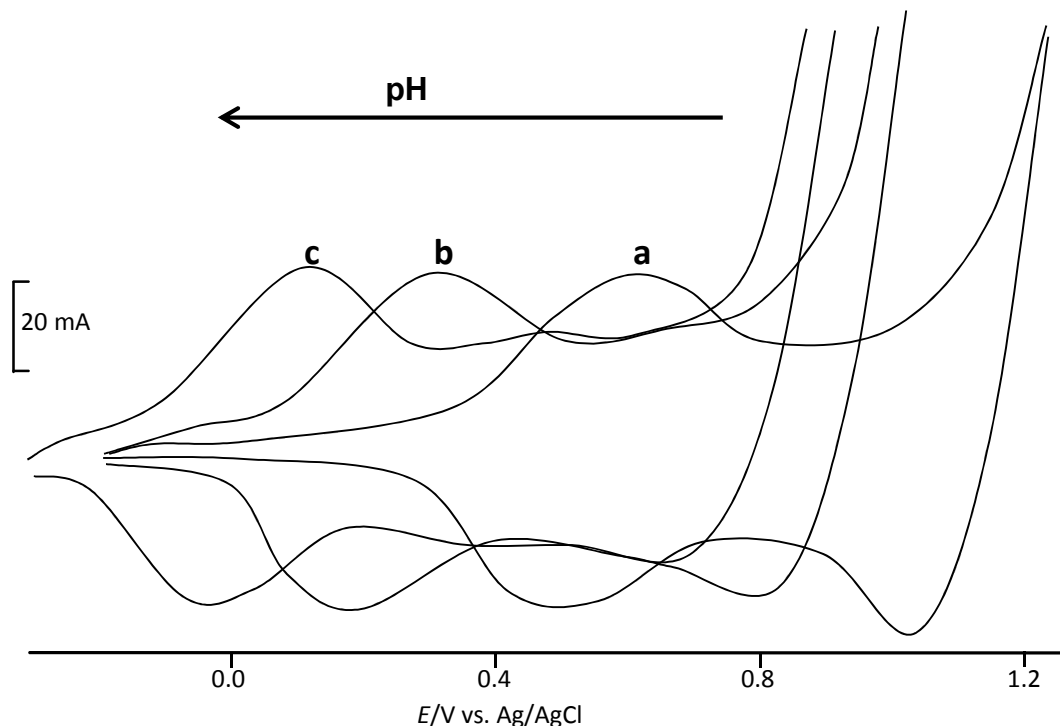
le signal du cuivre de la grille comme référence, que la concentration en iridium est similaire dans ces différentes régions, ce qui confirme que la répartition de l'oxyde d'iridium est très homogène à travers tout le film de nanocomposite.

### 3.3.3 Caractérisation électrochimique des films de nanocomposites

Les films polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>, préparés selon la méthode A ou la méthode B, présentent une excellente activité rédox dans des électrolytes aqueux. Comme l'électroactivité de la matrice polypyrrole a préalablement été détruite, les couples redox observés sur les voltammogrammes peuvent donc être clairement attribués aux oxydes d'iridium. A titre d'exemple, la Figure 3-5 montre une courbe de voltammétrie cyclique, tracée dans un tampon phosphate de pH 10, pour une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> synthétisée selon la méthode A. En s'appuyant sur les données de la littérature concernant le comportement électrochimique de films d'oxyde d'iridium [2, 15, 18, 23, 25, 28], les deux systèmes quasi-réversibles rédox O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub> et O<sub>2</sub>/R<sub>2</sub> qui apparaissent sur le voltammogramme peuvent être respectivement attribués aux étapes rédox Ir<sup>III</sup>/Ir<sup>IV</sup> et Ir<sup>IV</sup>/Ir<sup>V</sup>. Dans ces conditions expérimentales (pH 10), les potentiels de demi-vague de ces 2 systèmes rédox sont respectivement  $E_{1/2}^1 = 0,03$  V et  $E_{1/2}^2 = 0,42$  V (vs Ag/AgCl).



**Figure 3-5 :** Courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> préparée selon la méthode A (disque de 3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 4,4 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>,  $\Gamma_{IrO_x} = 9,7 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>), enregistrées en tampon phosphate (pH 10) de -0,3 V à 0,9 V ;  $\nu = 20$  mV s<sup>-1</sup>.



**Figure 3-6 :** Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 4,4 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrOx} = 9,5 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  ; préparée selon la méthode A) à différents pH : 2,5 (courbe a), 7 (courbe b) et 10 (courbe c) ;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

De plus, l'augmentation importante du courant à des potentiels supérieurs à 0,8 V peut être attribuée à l'oxydation catalytique de l'eau par des oxydes d'iridium(VI) [15, 16, 25, 28]. Nous rediscuterons plus en détails de cet activité électrocatalytique spécifique dans le chapitre 4 suivant.

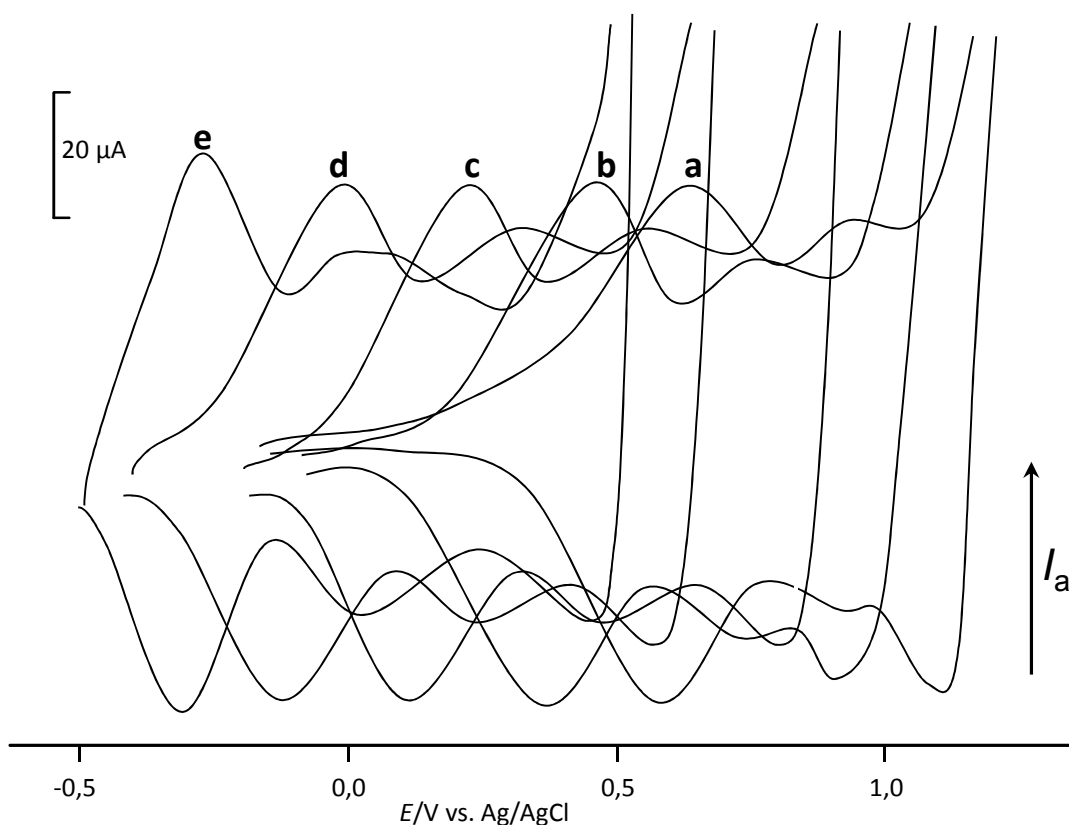
La quantité d'oxyde d'iridium électrodéposé dans les films de poly(pyrrole-alkylammonium) peut être déterminée à partir de la charge anodique mesurée à faible vitesse de balayage sous le pic d'oxydation du système monoélectronique Ir<sup>III</sup>/Ir<sup>IV</sup> (système O<sub>1</sub>/R<sub>1</sub>). Par exemple, dans le cas de l'électrode présentée dans la Figure 3-5, préparée selon la méthode A (20 cycles dans une solution de Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sur un disque de carbone de 3 mm de diamètre modifié par un film de polyN<sup>+</sup>, charge passée pour la polymérisation : 1 mC), la concentration surfacique en IrO<sub>x</sub> ( $\Gamma_{IrOx}$ ) déposé dans le film de polyN<sup>+</sup> ( $\Gamma_{N^+} = 4,4 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) est de  $9,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ .

À la différence des électrodes modifiées par des films de polyPN<sup>+</sup>-oxyde de ruthénium, les films de nanocomposites polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> sont caractérisés par une activité rédox stable aussi en milieu acide que basique. Par exemple, la Figure 3-6 présente la réponse électrochimique à différents pH d'une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (même électrode

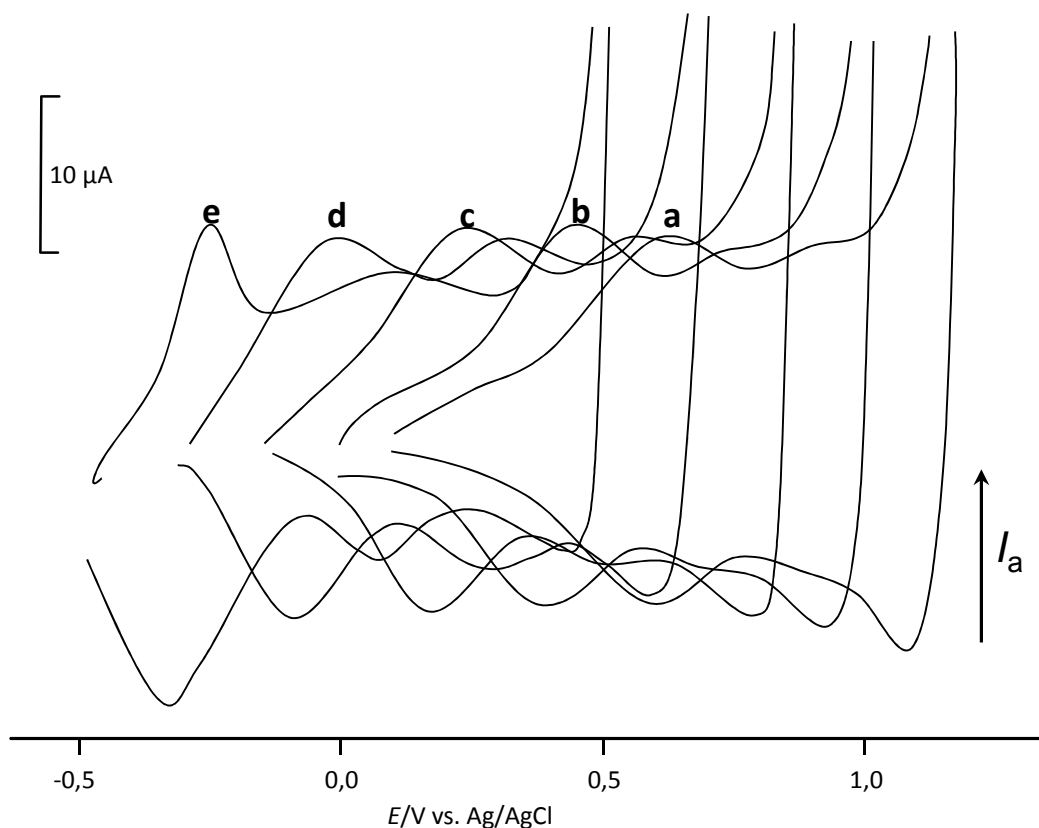
que celle de la Figure 3-6). Ces voltammogrammes montrent que l'intensité du système rédox  $O_1/R_1$  ne varie pas de pH 2,5 (Figure 3-6, courbe a) à pH 10 (Figure 3-6, courbe c). La Figure 3-6 montre également que le potentiel des couples  $Ir^{III}/Ir^{IV}$  et  $Ir^{IV}/Ir^V$  diminue régulièrement lorsque le pH augmente. La réaction générale pour la dépendance vis-à-vis du pH des électrodes d'oxyde d'iridium peut être écrite comme suit (réaction (6) [2, 23]) :



De pH 2,5 à pH 10, le potentiel du couple  $Ir^{III}O_x/Ir^{IV}O_x$  varie de 0,03 V à 0,52 V, ce qui correspond à une variation de 65 mV par unité de pH. Ce comportement est similaire à celui qui a été observé pour différents films d'oxyde d'iridium pur [2, 15] et suggère fortement que ce couple rédox implique l'échange d'un électron et d'un proton, ces réactions étant relativement rapides.



**Figure 3-7 :** Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (disque de 3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 8,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 7,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  ; préparée selon la méthode B :  $E_{app} = 1 \text{ V}$ , charge passé : 4,2 mC) à différents pH : 1 (courbe a), 4 (courbe b), 7 (courbe c), 10 (courbe d), et 13 (courbe e) ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figure 3-8 :** Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode C|IrO<sub>x</sub> (disque de 3 mm de diamètre,  $\Gamma_{IrO_x} = 3,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) préparée selon la méthode B ( $E_{app} = 1 \text{ V}$ , charge passée : 4,5 mC) à différents pH : 1 (courbe a), 4 (courbe b), 7 (courbe c), 10 (courbe d), et 13 (courbe e) ;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Les mêmes caractéristiques électrochimiques ont été observées avec les électrodes modifiées en utilisant la méthode B. Par exemple la Figure 3-7 montre l'évolution des voltammogrammes en fonction du pH pour une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> élaborée par oxydation à 1 V d'une électrode C|polyPN<sup>+</sup> dans une solution de [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Le potentiel du couple du couple Ir<sup>III</sup>O<sub>x</sub>/Ir<sup>IV</sup>O<sub>x</sub> varie de 0,61 V (pH = 1) à -0,33 V (pH = 13), ce qui correspond à une variation de 78 mV par unité de pH.

Une comparaison avec une électrode modifiée C|IrO<sub>x</sub>, élaborée dans des conditions similaires par oxydation ( $E_{app} = 1 \text{ V}$ , charge passée 4,5 mC) dans une solution de [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> sur une électrode de carbone nue, montre un premier intérêt du nanocomposite C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> par rapport à un dépôt d'oxyde d'iridium pur. Les caractéristiques rédox de l'électrode C|IrO<sub>x</sub> sont sensiblement les mêmes (Figure 3-8), avec en particulier une évolution identique du potentiel du couple Ir<sup>III</sup>O<sub>x</sub>/Ir<sup>IV</sup>O<sub>x</sub> de 0,61 V à -0,33 V lorsque le pH augmente de 1 à 13 (78 mV par unité de pH). Cependant il faut remarquer que le dépôt d'oxyde d'iridium est beaucoup plus efficace dans le film de polyammonium que sur

carbone nu. En utilisant une charge d'oxydation sensiblement égale pour réaliser les dépôts (respectivement 4,2 mC et 4,5 mC sur C|polyPN<sup>+</sup> et sur carbone nu), la concentration surfacique en oxyde d'iridium dans le cas du nanocomposite est deux fois plus importante qu'avec le film d'oxyde pur déposé directement sur carbone.

### **3.3.4 Oxydation électrocatalytique de As(III) en As(V) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite poly PN<sup>+</sup>-oxyde d'iridium**

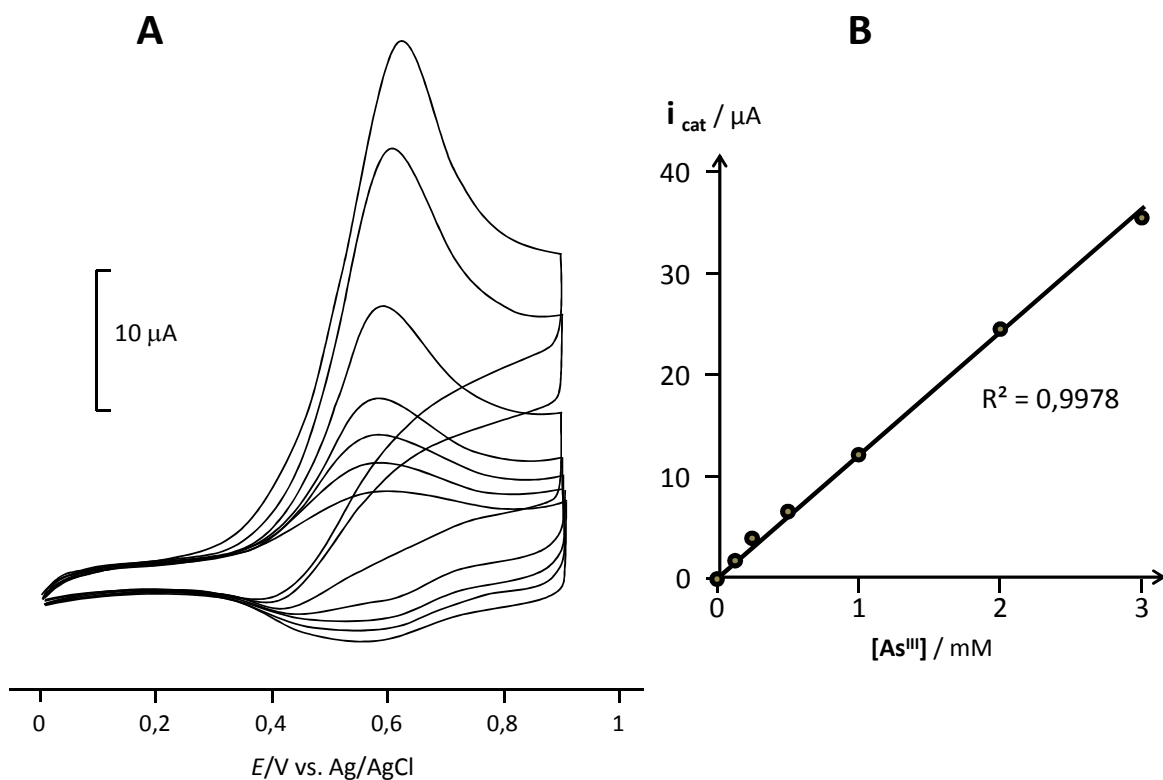
Tous les films de nanocomposite utilisés pour étudier l'oxydation de l'arsenic(III) ont été élaborés selon la méthode A, par cyclage d'électrodes modifiées C|polyPN<sup>+</sup> dans une solution basique d'Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *3.3.4.1 Oxydation électrocatalytique de As(III) à l'échelle analytique*

L'activité électrocatalytique de ce matériau nanocomposite pour l'oxydation de l'arsenic(III) a été d'abord examinée par voltammétrie cyclique en milieu tampon phosphate (0,1 M, pH 2,6). Comme nous l'avons déjà rappelé dans le chapitre 2 (voir le paragraphe 2.5.4), l'oxydation de l'arsénite est inefficace sur une électrode de carbone nue ou modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>, ne donnant que de faibles courants d'oxydation dessus de 0,9 V [29].

En revanche, tout comme les électrodes modifiées par des films d'oxyde d'iridium pur [4], les films de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> présentent une très importante activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'arsenic(III). La Figure 3-9A montre une réponse voltampérométrique typique (vitesse de balayage 10 mV s<sup>-1</sup>) enregistrée sur une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> lors de l'ajout des quantités croissantes d'arsenic(III) dans la solution électrolytique (pH 2). A ce pH As(III) est oxydé en As(V) à un potentiel d'environ 0,6 V, ce qui suggère fortement que l'espèce catalytiquement active est l'oxyde d'iridium(IV) [4].

Le courant catalytique  $I_{CAT}$ , défini à partir des courants de ce pic d'oxydation en absence et en présence d'arsénite ( $I_{CAT} = I_{pa} ([As^{III}] \neq 0) - I_{pa} ([As^{III}] = 0)$ ), augmente linéairement ( $r^2 = 0,9978$ ) dans lorsque la concentration en As(III) varie de 0,5 à 3 mM (Figure 3-9B).



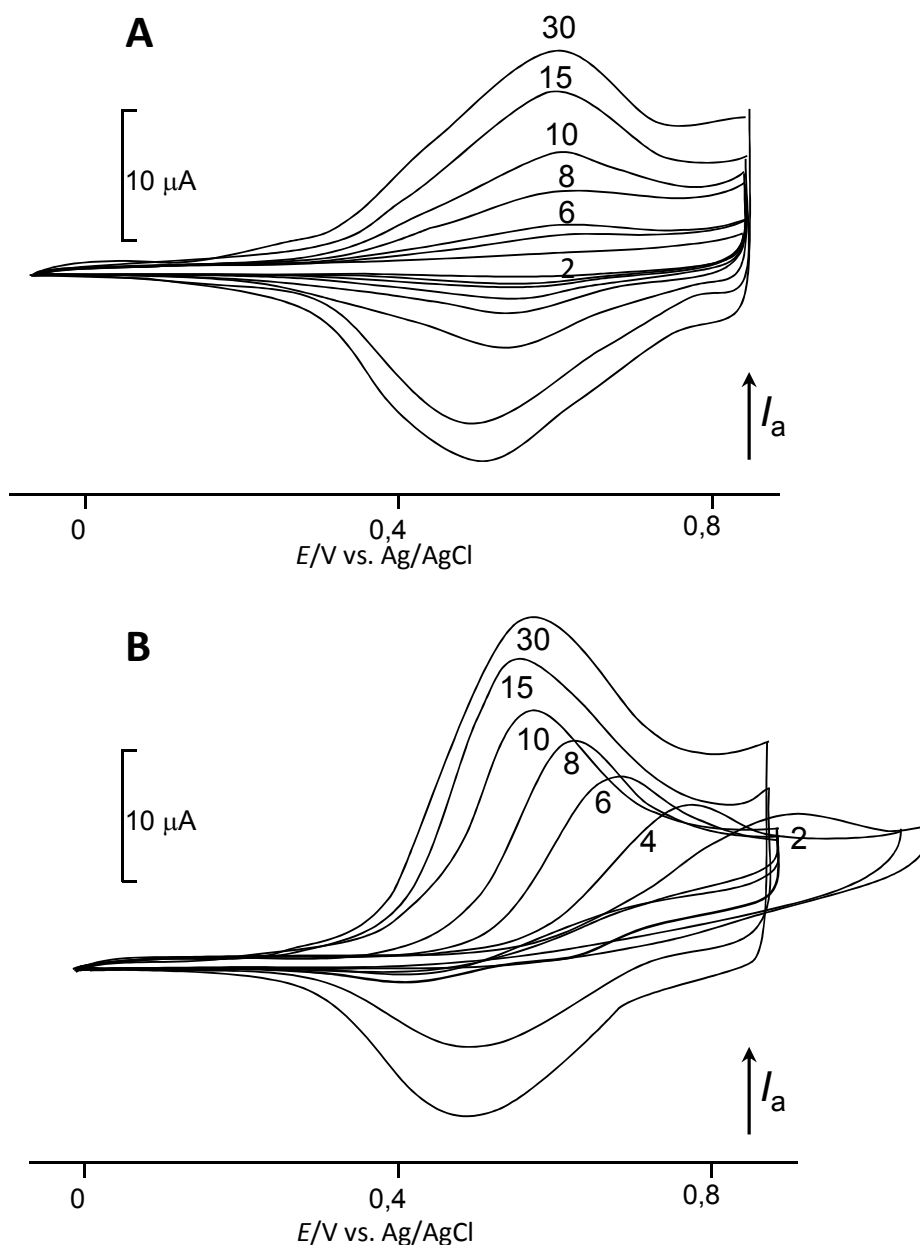
**Figure 3-9 :** (A) Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 3,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 2,7 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) enregistrées en milieu tampon phosphate (pH 2,6) en présence de quantités croissantes d'As(III), de 0 mM (courbe a) à 3 mM (courbe b) ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Courant catalytique ( $I_{CAT} = I_{pa}([As^{III}] \neq 0) - I_{pa}([As^{III}] = 0)$ ) en fonction de la concentration en As(III).

### 3.3.4.2 Influence de la quantité d'oxyde d'iridium dans le nanocomposite sur l'oxydation électrocatalytique de As(III)

Afin de déterminer les conditions optimum pour le dépôt d'oxyde d'iridium dans les films de polyN<sup>+</sup> en vue de l'oxydation catalytique de l'arsenic (III), nous avons réalisé l'expérience suivante : l'oxydation d'une solution 1 mM en arsenic(III) a été étudiée sur une électrode C|polyPN<sup>+</sup> modifiée par le méthode A, en augmentant progressivement la concentration surfacique d'oxyde d'iridium en faisant varier le nombre de cycles effectués pour le dépôt d'IrO<sub>x</sub>. Les résultats sont montrés dans la Figure 3-10.

Comme nous l'avons précédemment noté dans le paragraphe 3.3.1, les voltammogrammes présentés dans la Figure 3-10A, tracés en absence d'As(III), montrent que 15 à 20 cycles sont suffisants pour atteindre pratiquement un maximum d'activité rédox. En effet, dans cet exemple la concentration surfacique en oxyde d'iridium ( $\Gamma_{IrO_x}$ ) est de  $8 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  lorsque le dépôt est réalisé par 15 cycles, pour atteindre seulement  $9,5 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  après 30 cycles. La Figure 3-10 B présente les résultats obtenus avec la même électrode en

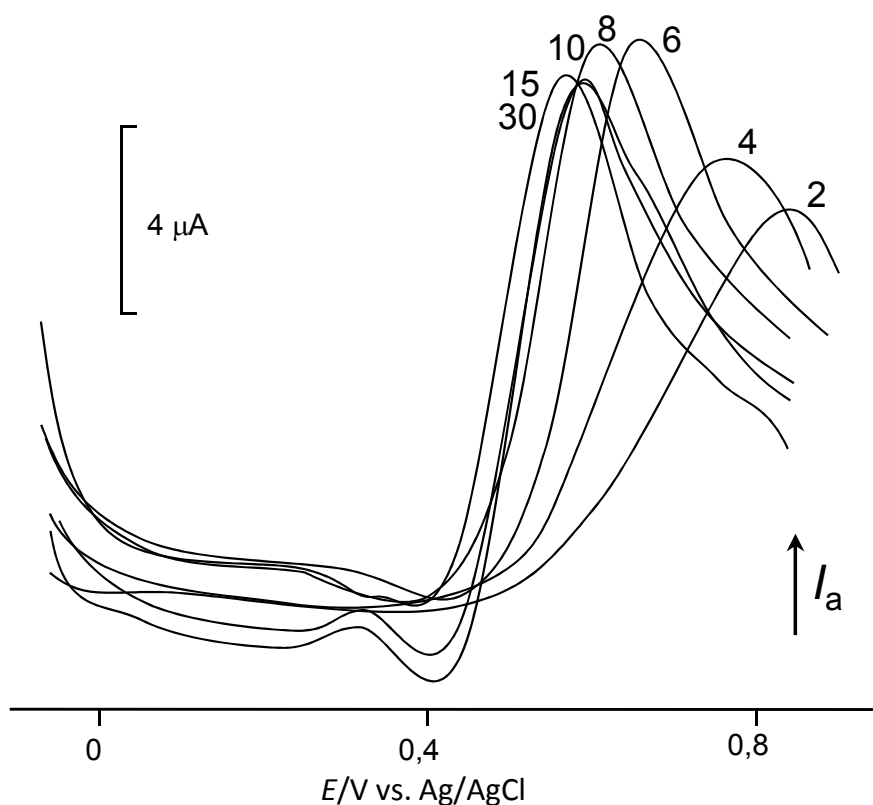
présence d'arsenic(III) 1 mM, montrant qu'un nombre minimum de 4 à 5 cycles de dépôts d'oxyde d'iridium sont nécessaires pour qu'un courant catalytique apparaisse clairement. Le courant du pic d'oxydation ( $I_{pa}$ ) augmente ensuite avec le nombre de cycles (donc avec la quantité d' $\text{IrO}_x$  électrodéposé), pour atteindre un maximum après 20 à 30 cycles. Il faut aussi noter que le potentiel de l'oxydation electrocatalytique diminue progressivement lorsque la quantité d'oxyde d'iridium augmente, mais ne varie pratiquement plus après 10 cycles de dépôt d' $\text{IrO}_x$  (Figure 3-10 B).



**Figure 3-10 :** Courbes de voltammétrie cyclique pour une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre;  $\Gamma_N^+ = 2,5 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  modifiée (méthode A) par des quantités croissantes d'oxyde d'iridium, en faisant varier le nombre de cycles pour le dépôt d' $\text{IrO}_x$ , de 2 à 30 cycles. Courbes enregistrées (A) en absence et (B) en présence de  $\text{NaAsO}_2$  1 mM ; tampon phosphate, pH = 2,6 ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



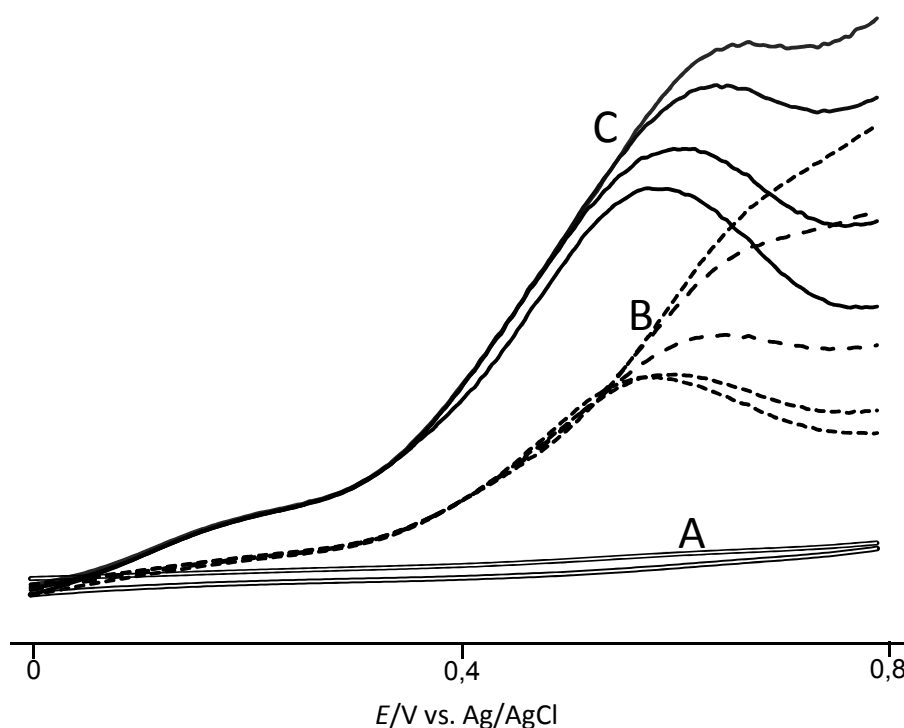
L'effet catalytique est montré plus clairement dans la Figure 3-11, qui présente le courant catalytique (la différence entre les courants anodiques en présence et en absence d'As(III) 1 mM) en fonction du nombre de cycles effectués pour le dépôt d'oxyde d'iridium. Cette figure montre que, comme on pouvait s'y attendre, l'augmentation de la concentration en oxyde d'iridium dans le polymère jusqu'à  $8 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  (15 cycles) permet d'améliorer sensiblement l'activité catalytique du matériau nanocomposite, puisqu'on observe une nette diminution de la surtension (environ 70 mV) nécessaire pour l'oxydation de l'arsenic. Par contre, le courant catalytique atteint son maximum dès 6 cycles de dépôt d'oxyde d'iridium ( $\Gamma_{\text{IrOx}} = 1,75 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ). Cette dernière observation peut d'expliquer par le fait que le phénomène catalytique est limité par la diffusion dans le film de polymère des espèces de l'arsenic vers les sites catalytiques.



**Figure 3-11 :** Courants catalytiques pour l'oxydation d'As(III) 1 mM, en fonction du nombre de cycles réalisés pour le dépôt d'oxyde d'iridium ; ces courants ont été déterminés en soustrayant les voltammogrammes de la Figure 3-10, tracés en absence et en présence d'arsenic.

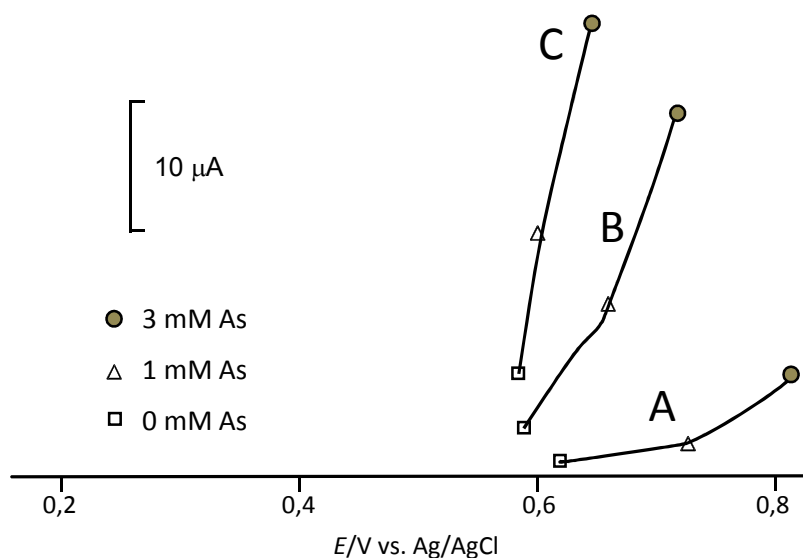
### 3.3.4.3 Influence de la matrice polymérique sur l'oxydation électrocatalytique de As(III)

Afin de mettre en évidence l'avantage que peut présenter le film nanocomposite par rapport à un film d'oxyde d'iridium pur pour l'oxydation catalytique de l'arsenic(III), nous avons comparé l'activité catalytique d'une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> avec celle d'une électrode C|IrO<sub>x</sub>, préparées exactement dans les mêmes conditions : méthode A, 20 cycles en oxydation dans la même solution de précurseur Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les courbes de voltammétrie à l'électrode tournante, tracées à différente vitesse de rotation et en présence d'une faible concentration (0,1 mM) en As(III), sont présentés dans la Figure 3-12. Ces courbes permettent de confirmer qu'un dépôt d'oxyde d'iridium, réalisé dans les mêmes conditions, est plus important dans un film de poly(pyrrole-alkylammonium) que sur une électrode de carbone nu. L'intensité du système Ir<sup>III</sup>O<sub>x</sub>/Ir<sup>IV</sup>O<sub>x</sub> et du courant catalytique pour l'oxydation de l'arsenic sont sensiblement plus élevés avec le film de nanocomposite. Notons enfin que l'utilisation du nanocomposite permet de diminuer la surtension pour l'oxydation de l'arsenic(III).



**Figure 3-12 :** Oxydation de l'arsenic(III) 0,1 mM sur électrode tournante (disque de 3 mm de diamètre, de 0 et 1000 rpm) : (A) électrode de carbone nue, (B) électrode de C|IrO<sub>x</sub> (méthode A, 20 cycles) ; (C) électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> ( $\Gamma_N^+ = 5,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , méthode A, 20 cycles) ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$  ; tampon phosphate, pH 2,6.

Les électrodes modifiées montrées dans la Figure 3-12 ont été testées vis-à-vis différentes concentrations en arsenic(III). Les résultats, résumés dans la Figure 3-13, confirment que le film de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> présente une meilleure activité catalytique que le film d'oxyde d'iridium vis-à-vis de l'oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V) : sur le film de composite les courants d'oxydation sont sensiblement plus élevés et la surtension pour l'oxydation d'As(III) est diminuée de 75 mV pour la plus forte concentration (3 mM) en arsenic.



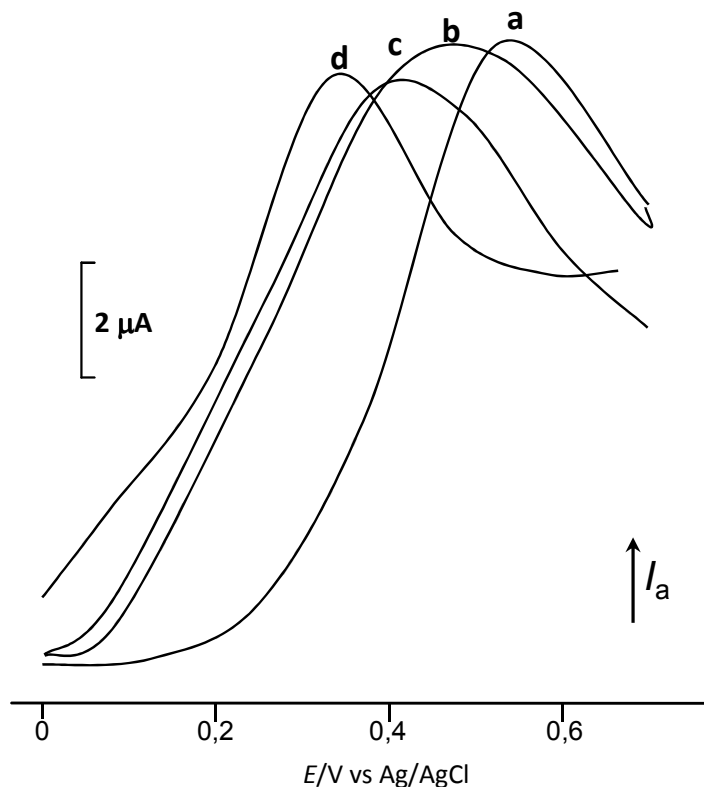
**Figure 3-13** : Courants d'oxydation de As(III) 0 à 3 mM sur (A) électrode de carbone nue, (B) électrode de carbone avec un dépôt de IrO<sub>x</sub> (20 cycles) et (C) électrode de carbone poly PN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> ( $\Gamma_N^+ = 5,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ , 20 cycles pour le dépôt de IrO<sub>x</sub>) ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 3.3.4.4 Influence du pH sur l'oxydation électrocatalytique de As(III)

La Figure 3-14 montre l'évolution en fonction du pH du courant catalytique pour l'oxydation d'une solution d'arsenic(III) 1 mM sur une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>. Les principales conclusions de cette expérience sont que le potentiel de cette oxydation catalytique décroît de 0,6 V à 0,3 V lorsque le pH augmente de 3 à 8, en accord avec le fait que le potentiel du système Ir<sup>III</sup>Ox/Ir<sup>IV</sup>O<sub>x</sub> suit la même évolution.

D'autre part, il est important de noter que le courant catalytique ne diminue pratiquement pas dans cette gamme de pH, ce qui contraste avec ce que nous avons observé avec le nanocomposite à base d'oxyde de ruthénium. (voir le chapitre 2). Comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre, ce résultat est très important dans le

contexte de l'élimination de l'arsenic par le procédé électrocatalyse-LPR, dans la mesure où l'oxydation catalytique de l'arsenic pourra être réalisée à un pH compatible avec celui qui est requis pour que le procédé d'ultrafiltration soit efficace.

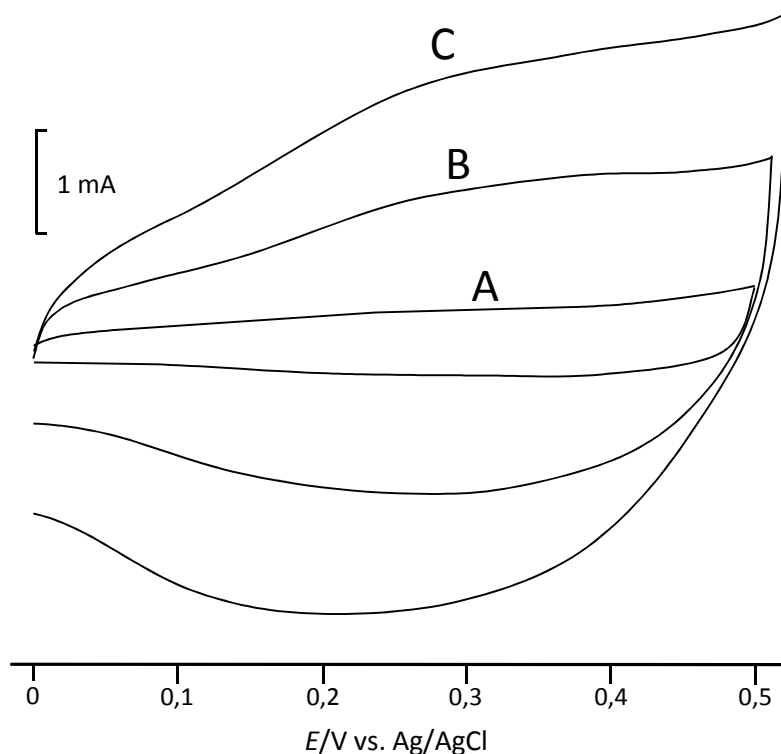


**Figure 3-14** : Evolution du courant catalytique en fonction du pH pour l'oxydation de As(III) 1 mM, sur une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre;  $\Gamma_{N^+} = 3,1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 5,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) ; courbe a : pH 3, courbe b : pH 5, courbe c : pH 6, courbe d : pH 8 ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.3.4.5 Oxydation de l'arsenic(III) à l'échelle préparative

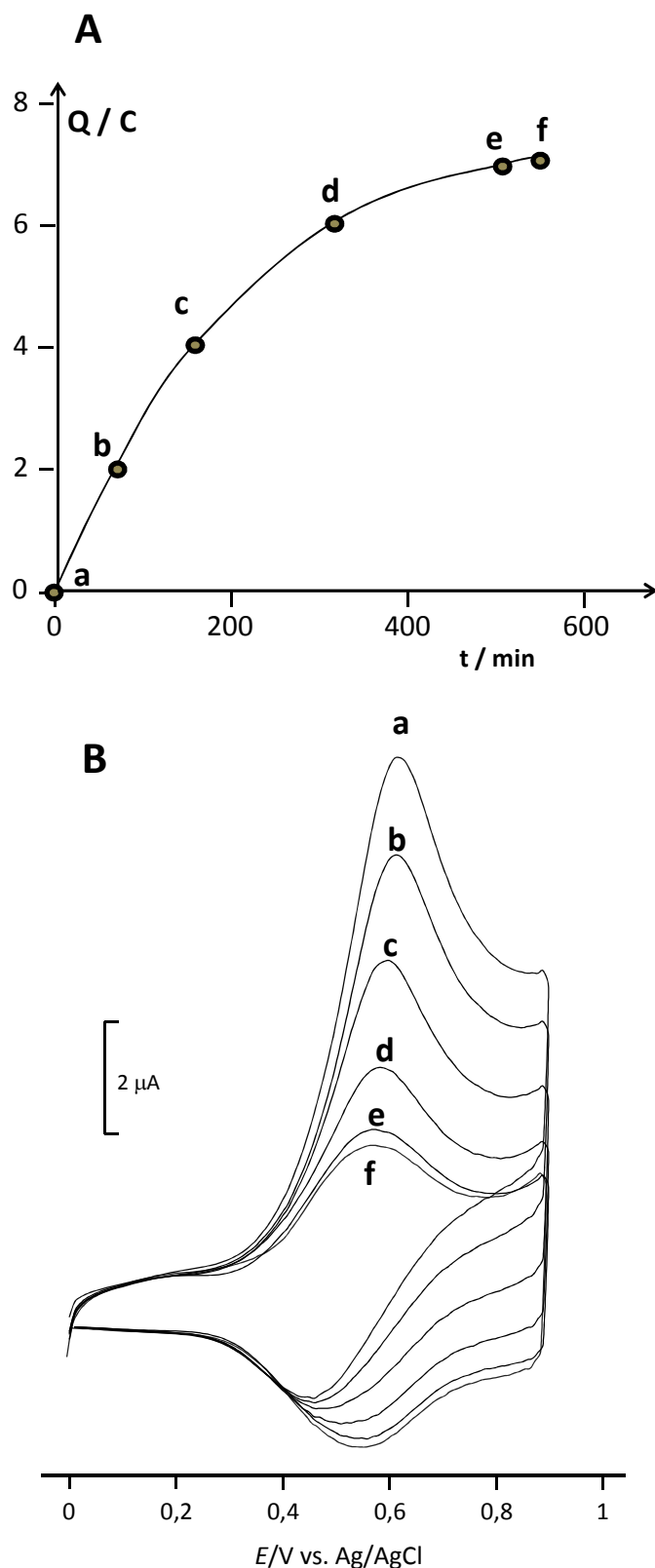
L'efficacité de ce matériau nanocomposite à base d'oxyde d'iridium a ensuite été évaluée dans différentes conditions expérimentales vis-à-vis de l'oxydation exhaustive de solution d'arsenic(III) en arsenic(V), en utilisant des électrodes de feutre de carbone de grande surface revêtues de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>.

Par exemple, la Figure 3-15 présente la réponse électrochimique d'une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>, puis cyclée dans une solution d'Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (méthode A). Dans ces conditions expérimentales, la quantité d'oxyde d'iridium déposée dans le film nanocomposite était de  $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol}$ .



**Figure 3-15** : Courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode de feutre de carbone ( $2 \times 1,5 \times 0,4$  mm) modifiée par électropolymérisation dans une solution de monomère pyrrole-alkylammonium (4 mM, charge passée : 3 C), puis cyclée 10 fois dans une solution d' $\text{Ir}_2\text{O}_3$  (méthode A ;  $1,4 \times 10^{-7}$  mol d' $\text{IrO}_x$ ) ; courbe (A)  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$  ; courbe (B)  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ; courbe (C)  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ; tampon phosphate, pH 7.

Cette électrode a été utilisée pour l'oxydation exhaustive d'une solution de 50 mL d'arsenic(III) 0,75 mM contenant du chlorure de polydiallyldiméthylammonium P(CIDDA) 15 mM comme électrolyte support ( $E_{\text{app}} = 0,7 \text{ V}$  ; pH 6,5). L'avancement de l'électrolyse a été suivi à l'aide d'une microélectrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre), en enregistrant la décroissance du courant d'oxydation de As(III). Les résultats de cette expérience sont résumés dans la Figure 3-16. La quantité d'électricité consommée au cours de cette électrolyse (Figure 3-16A) correspond à la charge théorique nécessaire (7,2 C) pour l'oxydation de la totalité de l'arsenic(III) en arsenic(V). Le suivi de l'avancement de l'électrolyse à l'aide de la microélectrode (Figure 3-16 B) confirme que tout l'arsenic(III) a été oxydé après le passage de 7,2 C.



**Figure 3-16 :** (A) Evolution de la charge consommée au cours de l'électrolyse d'une solution d'arsenic(III) (50 mL,  $\text{NaAsO}_2$  0,75 mM, P(ClDDA) 15 mM,  $E_{app} = 0,7$  V, pH 6,5) sur une électrode de feutre de carbone ( $2 \times 1,5 \times 0,4$  mm) modifiée par un film de nanocomposite ( $1,4 \times 10^{-7}$  mol d' $\text{IrO}_x$ ). (B) Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées in situ au cours de l'électrolyse sur une microélectrode modifiée  $\text{C}[\text{polyPN}^+ - \text{IrO}_x]$ , ( $\Gamma_{N^+} = 2,8 \times 10^{-8}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\text{IrO}_x} = 2,3 \times 10^{-8}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ) après le passage de (a) 0 C, (b) 2 C, (c) 4 C, (d) 6 C, (e) 7 et (f) 7,2 C ;  $\nu = 10$  mV  $\text{s}^{-1}$ .

Le courant catalytique atteint pratiquement zéro après consommation d'une charge de 7,2 C (Figure 3-16B, courbe e), ce qui correspond à l'oxydation de 96% de As(III) en As(V).

Ces résultats ont confirmé que l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) à l'aide d'électrodes modifiées par des films nanocomposites polymère-oxyde d'iridium est très efficace, permettant en particulier la transformation complète de solutions d'arsenic(III) en arsenic(V) à des potentiels relativement bas (0,5 V à 0,6 V) et avec un rendement électrique élevé. De plus, à la différence des films nanocomposites à base d'oxyde de ruthénium, cette oxydation reste efficace à des pH neutre ou faiblement basiques (entre pH 6,5 et pH 8).

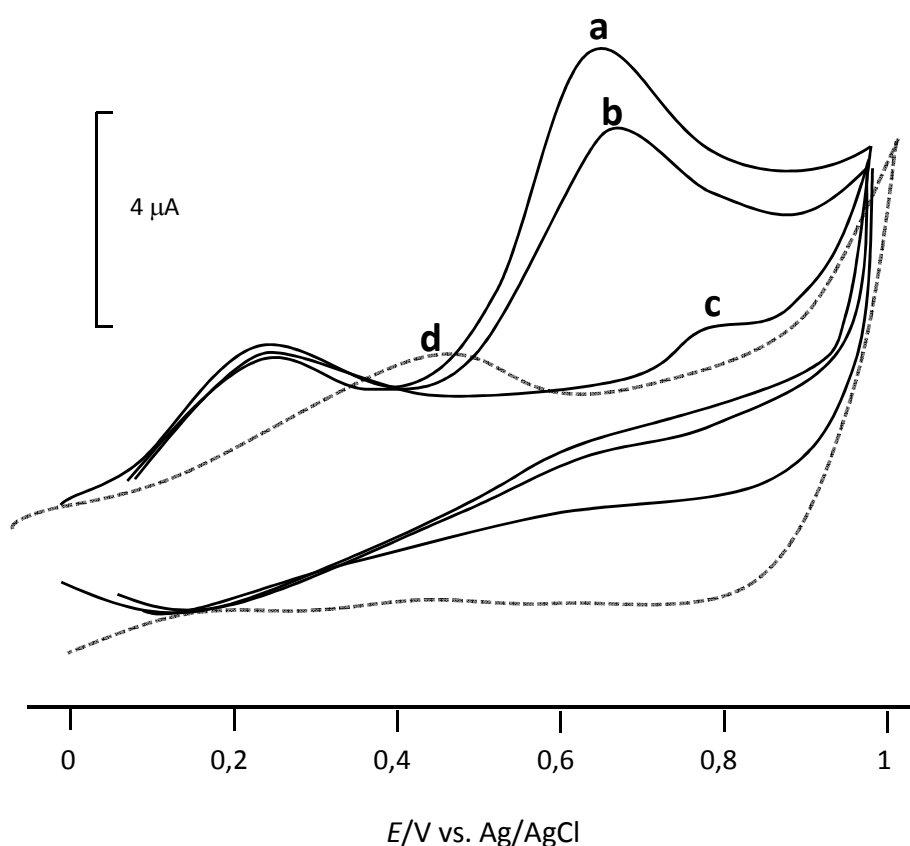
#### *3.3.4.6 Oxydation électrocatalytique de l'arsénite dans une eau minérale*

L'efficacité de ce matériau nanocomposite a aussi été évaluée pour l'oxydation de l'arsenic(III) dans une eau potable. Pour cela nous avons choisi de l'eau d'Evian, couramment utilisée en analyse comme milieu "test" en raison de sa composition bien établie et constante en minéraux, que nous avons contaminée par addition de méta-arsénite de sodium.

En dépit de la faible minéralité, donc de la conduction limitée de cette solution dans laquelle aucun électrolyte support n'a été ajouté, il a été possible d'oxyder ( $E_{app} = 0,6$  V ; pH = 6,5) totalement l'arsenic(III) contenu dans cette solution sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> semblable à celle décrite dans le paragraphe 3.3.4.5. Comme dans l'exemple précédent, l'avancement de l'électrolyse a été suivi à l'aide d'une microélectrode modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> et les résultats sont montrés dans la Figure 3-17.

Il faut noter que l'activité rédox du nanocomposite, moins bien définie dans cette solution pauvre en ions que dans un électrolyte classique, est cependant clairement observée (Figure 3-17, courbe d). L'addition d'arsénite à la concentration 0,75 mM entraîne l'apparition d'un courant catalytique à 0,65 V correspondant à l'oxydation de l'arsenic(III) (Figure 3-17, courbe a). La diminution des potentiels des couples rédox correspondant à l'oxyde d'iridium est due à une augmentation du pH suite à l'addition d'arsénite dans cette solution non tamponnée.

Au cours de l'électrolyse, la diminution du courant catalytique d'oxydation de As(III) pour atteindre zéro à la fin de l'électrolyse (Figure 3-17, courbe c) confirme que, même dans ces conditions très particulières, les matériaux nanocomposites à base d'oxyde d'iridium sont efficaces pour l'oxydation electrocatalytique de l'arsenic(III) en arsenic(V). Ce résultat pourrait en particulier permettre d'envisager un élimination de l'arsenic (à savoir les espèces arséniate plus fortement chargées que les arsénites) par nanofiltration, technique de filtration qui nécessite l'utilisation de solutions faiblement chargées en sels.



**Figure 3-17 :** Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées *in situ* sur une microélectrode (3 mm de diamètre) modifiée C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> au cours de l'électrolyse exhaustive d'une solution d'eau d'Evian contenant NaAsO<sub>2</sub> 0,75 mM, avant (courbe a), en cours (courbe b) et en fin (courbe c) d'électrolyse ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . L'électrolyse de la solution d'arsénite (pH 6,5) a été réalisée 0,6 V sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> similaire à celle décrite dans la Figure 3-15. La courbe d a été tracée sur la microélectrode modifiée dans l'eau d'Evian pure, avant addition de NaAsO<sub>2</sub>.



### 3.3.5 Élimination de l'arsenic par LPR, combinée avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en arséniate sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la technique de rétention par ultrafiltration assistée par la complexation par des polymères solubles, couramment appelée technique LPR, est efficace pour l'extraction de l'arsenic(V). Dans les milieux neutres ou basiques, où l'oxo-dianion  $\text{HAS}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$  est l'espèce prédominante, l'arsenic(V) est fortement associé par interaction électrostatique avec les polymères contenant des groupes ammonium quaternaires et ainsi peut être efficacement retenu par la membrane d'ultrafiltration. Les conditions optimales pour éliminer quantitativement l'arsenic sont un milieu faiblement basique (pH 8) et un rapport molaire polyélectrolyte cationique:As(V) de 20:1 [30].

Par rapport au nanocomposite polymère-oxyde de ruthénium, l'avantage d'un nanocomposite à base d'oxyde d'iridium est que ce catalyseur est capable d'oxyder efficacement As(III) en milieu basique. Avec ces matériaux d'électrode il est donc possible d'envisager un processus en continu combinant oxydation catalytique et ultrafiltration.

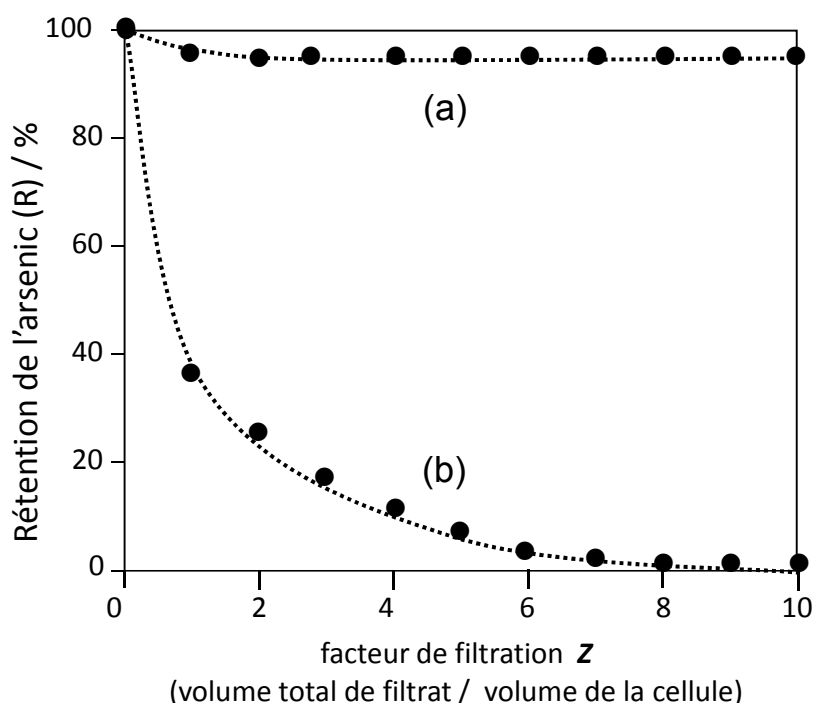
Nous présentons ici les principaux résultats obtenus en combinant la technique LPR avec l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) sur des électrodes modifiées par des films de nanocomposite polymère-oxyde d'iridium. Dans ces expériences le chlorure de polydiallyldiméthylammonium, P(CIDDA), a été utilisé à la fois comme électrolyte support pour l'électrocatalyse et comme polymère complexant pour l'extraction de l'arsenic(V) par LPR.

Dans une expérience caractéristique, une solution de 50 mL d'arsénite et de P(CIDDA) dans un rapport molaire de 1 pour 20 ( $[\text{As(III)}] = 0,75 \text{ mM}$  ;  $[\text{P(CIDDA)}] = 15 \text{ mM}$ ) a été totalement transformée en As(V) par électro-oxydation. Le pH initial de la solution était de 6,5. L'électrolyse a été réalisée au potentiel contrôlé de 0,65 V, dans une cellule à un seul compartiment, sans séparateur entre les compartiments travail et auxiliaire. L'anode catalytique était une électrode de feutre de carbone modifiée similaire à celle décrite dans le paragraphe 3.3.4.5 et l'électrode auxiliaire un panier de platine placé autour de l'anode. Il est important de noter que, dans ces conditions expérimentales, l'oxydation exhaustive des solutions d'As(III) a pu être réalisée à un potentiel (0,65 V) nettement inférieur à celui nécessaire pour effectuer cette oxydation sur platine massif (0,8 à 0,9 V [31]), sur des

électrodes modifiées par un nanocomposite polymère-Pt<sup>0</sup> (0,6 à 1,1 V [29]), ou sur un film d'oxyde d'iridium (0,8 V [4]).

Après consommation de la charge nécessaire pour l'oxydation totale de l'arsenic(III) en espèces de l'arsenic(V), soit 7,2 C, des échantillons de 20 mL des solutions électrolysées ont été traitées par LPR, sans modifier le pH de ces échantillons prélevés. La concentration d'arsenic dans le filtrat a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (voir la partie expérimentale). La **Figure 3-18** montre le profil de rétention de l'arsenic(V), à savoir sa rétention R en fonction du facteur de filtration Z, qui est le rapport du volume de filtrat sur le volume de la cellule.

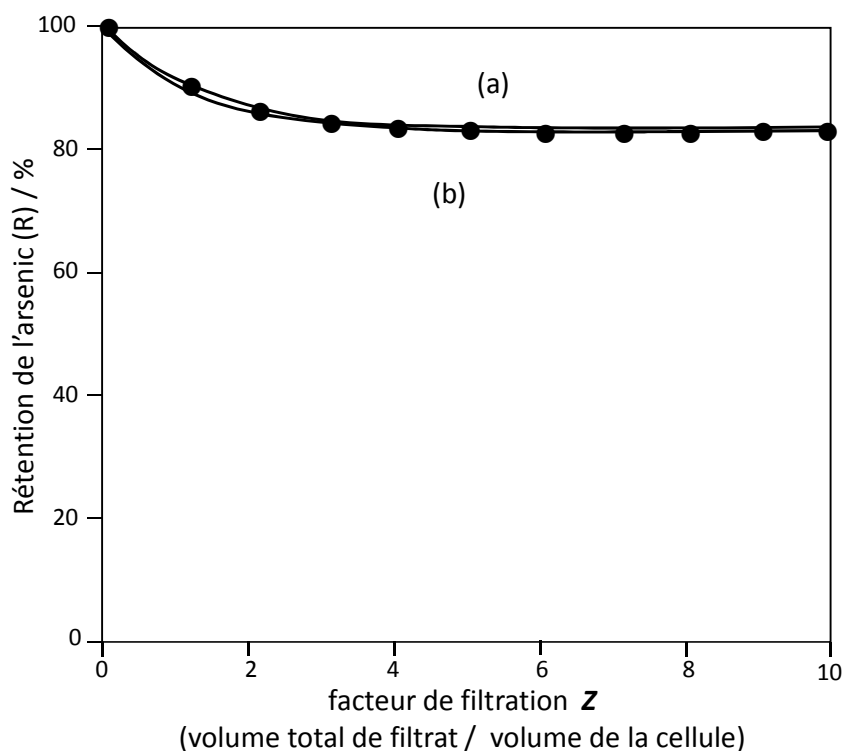
Avec la solution électrolysée, la rétention de l'arsenic atteint 96% (**Figure 3-18**, courbe a). Par contre la rétention est totalement inefficace (R = 0%) lorsque l'expérience LPR est réalisée au même pH avec une solution non électrolysée. Ceci n'est pas surprenant puisque en milieu acide l'arsenic(V) est essentiellement sous ses formes neutres (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>) et monanionique (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Il est donc très faiblement complexé par le polyélectrolyte cationique.



**Figure 3-18** : Courbe a : profil de rétention de l'arsenic après oxydation complète d'une solution (pH 6,5) 0,75 mM en NaAsO<sub>2</sub> et 15 mM en P(ClDDA), à 0,65 V sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>. Courbe b : profil de rétention d'une solution similaire (0,75 mM en NaAsO<sub>2</sub> et 15 mM en P(ClDDA)) qui n'a pas été oxydée.

Le même type d'expérience a été réalisé dans le cas d'une solution d'arsénite très diluée (100 ppb) ( $[\text{As(III)}] = 1,33 \mu\text{M}$  ;  $[\text{P(CIDDA)}] = 50 \mu\text{M}$  ; pH initial 7,5). L'électrolyse a été réalisée au potentiel contrôlé de 0,65 V, dans les mêmes conditions que celle décrites précédemment. Après la consommation de la charge (environ 0,6 C) plus que nécessaire pour l'oxydation complète de l'arsenic(III) en espèces de l'arsenic(V), la solution oxydée a été traitée par LPR et la concentration d'arsenic dans le filtrat a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique.

La **Figure 3-19** montre le profil de rétention de l'arsenic(V) en fonction du facteur de filtration  $Z$ . Dans ces conditions la rétention de l'arsenic n'atteint que 84%, ce qui est probablement dû à la forte dilution de la solution. Cependant, il faut noter que dans ces conditions la concentration en arsenic à partir du deuxième filtrat est inférieure à 4 ppb, ce qui montre l'intérêt potentiel de cette approche électrocatalyse-LPR pour dépolluer des eaux contaminées et atteindre des concentrations en accord avec les normes actuelles de concentration maximale en arsenic (10 ppb) dans les eaux potables.



**Figure 3-19** : Profil de rétention de l'arsenic après oxydation complète d'une solution (pH 7,5)  $1,33 \mu\text{M}$  (100 ppb) en  $\text{NaAsO}_2$  et  $50 \mu\text{M}$  en  $\text{P(CIDDA)}$ , à 0,65 V sur une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de  $\text{polyPN}^+ \text{-IrOx}$ .

### **3.4 Conclusion**

Cette étude a d'abord démontré que l'électroprécipitation d'oxyde d'iridium dans des films de poly(pyrrole-alkylammonium), déposés sur des électrodes de carbone ou d'ITO par oxydation dans des solutions d'oxyde ou d'hydroxyde d'iridium, permet de synthétiser efficacement des matériaux d'électrode nanostructurés constitués d'une dispersion très homogène de nanoparticules d'oxyde d'iridium de 1 à 2 nm dans la matrice polymère. Ces nanocomposites ont été caractérisés par microscopie à balayage à haute résolution.

Ces nanocomposites présentent une excellente activité rédox en milieu aqueux et sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V), aussi bien en milieu acide qu'en milieu neutre ou faiblement basique, permettant en particulier de réaliser la transformation totale et efficace de solutions d'arsénite en arséniate à des potentiels peu élevés (0,5 à 0,6 V vs Ag/AgCl).

Cette étude confirme à nouveau la possibilité de coupler l'oxydation de l'arsénite avec la technique LPR de complexation-ultrafiltration pour éliminer efficacement l'arsenic. Par rapport aux résultats obtenus avec des matériaux d'électrode à base de platine ou d'oxyde de ruthénium, le grand intérêt des films de nanocomposite polymère-oxyde d'iridium est qu'ils sont performants pour l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite en milieu neutre ou faiblement basique, donc à des pH compatibles avec une élimination efficace de l'arsenic(V) par LPR.

Il est enfin important de souligner que le traitement par LPR d'une solution polluée par 100 ppm d'arsenic préalablement oxydée sur ce matériau nanocomposite, permet d'atteindre des taux en arsenic (4 ppb) bien inférieurs à la norme maximale établie par l'OMS d'arsenic dans l'eau potable.

### 3.5 References

1. J. A. Cox, S. E. Gadd, B. K. Das, *Modification of glassy carbon with a stable film containing iridium oxide and palladium*. J. Electroanal. Chem., 256 (1988) 199-205.
2. A. Salimi, M. E. Hyde, C. E. Banks, R. G. Compton, *Boron doped diamond electrode modified with iridium oxide for amperometric detection of ultratrace of amounts of arsenic(III)*. Analyst 129 (2004) 9-14.
3. T. A. Ivandini, R. Sato, Y. Makide, A. Fujishima, Y. Einaga, *Electrochemical detection of arsenic(III) using iridium-implanted boron-doped electrodes*. Anal. Chem. 78 (2006) 6291-6298.
4. B. L. Rivas, M. d. C. Aguirre, E. Preira, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, *Efficient polymers in conjunction with membranes to remove As(V) generated in situ by electrocatalytic oxidation*. Polym. Adv. Technol. 22 (2011) 414-419.
5. A. Malinauskas, *Electrocatalysis at conducting polymers*. Synth. Met., 107 (1999) 75-83.
6. C. Lamy, J.-M. Leger, *in Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surfaces*, Ed. A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas, Marcel Dekker, New York, 2003.
7. R. Shenar, T. B. Norsten, V. M. Rotello, *Polymer-Mediated Nanoparticle Assembly: Structural Control and Applications*. Adv. Mater., 17 (2005) 657-669.
8. S. Cattarin, M. Musiani, *Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis*. Electrochim. Acta, 52 (2007) 2796-2805.
9. J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis*. ChemSusChem, 2 (2009) 18-45.
10. A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *Metal oxides as heterogeneous catalysts for oxygen evolution under photochemical conditions*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 84 (1988) 2795-2806.
11. A. Harriman, J. M. Thomas, G. R. Millward, *Catalytic and structural properties of iridium-iridium dioxide colloids*. New J. Chem 11 (1987) 757-762.
12. N. D. Morris, T. E. Mallouk, *A High-Throughput Optical Screening Method for the Optimization of Colloidal Water Oxidation Catalysts*. J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 11114-11121.
13. G. S. Nahor, P. Hapiot, P. Neta, A. Harriman, *Changes in the redox state of iridium oxide clusters and their relation to catalytic water oxidation: radiolytic and electrochemical studies*. J. Phys. Chem., 95 (1991) 616-621.
14. G. S. Nahor, P. Neta, P. Hambright, A. N. Thompson, A. Harriman, *Metalloporphyrin-sensitized photooxidation of water to oxygen on the surface of colloidal iridium oxides: photochemical and pulse radiolytic studies*. J. Phys. Chem. 93 (1989) 6181-6187.

15. T. Nakagawa, C. A. Beasley, R. W. Murray, *Efficient Electro-Oxidation of Water near Its Reversible Potential by a Mesoporous IrO<sub>x</sub> Nanoparticle Film*. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 12958-12961.
16. T. Nakagawa, N. S. Bjorge, R. W. Murray, *Electrogenerated IrO<sub>x</sub> Nanoparticles as Dissolved Redox Catalysts for Water Oxidation*. J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 15578-15579.
17. R. Nakamura, H. Frei, *Visible Light-Driven Water Oxidation by Ir Oxide Clusters Coupled to Single Cr Centers in Mesoporous Silica*. J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10668-10669.
18. M. Yagi, E. Tomita, T. Kuwabara, *Remarkably high activity of electrodeposited IrO<sub>2</sub> film for electrocatalytic water oxidation*. J. Electroanal. Chem. 579 (2005) 83-88.
19. W. J. Youngblood, S. H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk, *Photoassisted Overall Water Splitting in a Visible Light-Absorbing Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell*. J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 926-927.
20. W. J. Youngblood, S. H. A. Lee, K. Maeda, T. E. Mallouk, *Visible Light Water Splitting Using Dye-Sensitized Oxide Semiconductors*. Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1966-1973.
21. E. Guerrini, H. Chen, S. Trasatti, *Oxygen evolution on aged IrO<sub>x</sub>/Ti electrodes in alkaline solutions*. J. Solid. State Electrochem. 11 (2007) 939-945.
22. Th. Pauporté, F. Andolfatto, R. Durand, *Some electrocatalytic properties of anodic iridium oxide nanoparticles in acidic solution*. Electrochim. Acta. 45 (1999) 431-439.
23. J. E. Baur, T. W. Spaine, *Electrochemical deposition of iridium(IV) oxide from alkaline solutions of iridium(III) oxide*. J. Electroanal. Chem. 443 (1998) 208-216.
24. M. A. Petit, V. Plichon, *Anodic electrodeposition of iridium oxide films*. J. Electroanal. Chem., 444 (1998) 247-252.
25. Y. Zhao, N. M. Vargas-Barbosa, E. A. Hernandez-Pagan, T. E. Mallouk, *Anodic deposition of colloidal iridium oxide thin films from hexahydroxyiridate(IV) solutions*. Small 7 (2011) 2087-2093.
26. S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, *The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions*. J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 229-244.
27. D.R. Rosseinsky, N.J. Morse, R.C.T. Slade, G.B. Hix, R.J. Mortimer, D.J. Walton, *Mechanisms of the chemical and electrochemical polymerizations of pyrrole compared by product spectrometry and conductivity loss effected by pyridine inhibition or by over-oxidation*. Electrochim. Acta, 36 (1991) 733-738.
28. Y. Zhao, E. A. Hernandez-Pagan, N. M. Vargas-Barbosa, J. L. Dysart, T. E. Mallouk, *A High Yield Synthesis of Ligand-Free Iridium Oxide Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity*. J. Phys. Chem. Lett., 2 (2011) 402-406.
29. J. Sánchez, B.L. Rivas, S.A. Pooley, L. Basaez, E. Pereira, I. Pignot-Paintrand, C. Bucher, G. Royal, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, *Electrocatalytic oxidation of*

- As(III) to As(V) using noble metal–polymer nanocomposites*. *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 4876–4882.
30. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, J-C. Moutet, E.Saint-Aman, *Capability of cationic water-soluble polymers in conjunction with ultrafiltration membranes to remove arsenate ions*. *Polym. Eng. Sci.*, 47 (2007) 1256-1261.
  31. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, C. Bucher, G. Royal, D. Limosin, E. Saint-Aman, J-C. Moutet, *Off-line coupled electrocatalytic oxidation and liquid phase polymer based retention (EO-LPR) techniques to remove arsenic from aqueous solutions*. *Water Res.*, 43 (2009) 515-521.

## **CHAPITRE 4**

### **Conclusions et perspectives**



## Contenu

CHAPITRE 4.....	109
4 Conclusions et perspectives.....	109
4.1 Conclusions.....	109
4.2 Perspectives : application en catalyse d'oxydation de l'eau des nanocomposites polymère-oxyde métallique .....	111
4.2.1 Les oxydes métallique et leurs matériaux dérivés en catalyse d'oxydation de l'eau	111
4.2.2 Oxydation électrocatalytique de l'eau sur les films nanocomposites polymère-oxyde d'iridium.....	112
4.3 References.....	120

## Figures

**Figure 4-1** : Courbes de voltammétrie cyclique tracées à différents pH avec une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 4,3 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>,  $\Gamma_{IrO_x} = 3,6 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>; préparée selon la méthode A) ; pH 1 (0,1 M HNO<sub>3</sub>, courbe a), 4 (tampon phosphate + acide citrique, courbe b), 7 (tampon phosphate, courbe c), 10 (tampon phosphate, courbe d) et 13 (0,1 M NaOH, courbe e) ;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>. ..... 112

**Figure 4-2** : Courbes de voltammétrie cyclique à l'électrode tournante pour la même électrode que celle de la Figure 4-1 (C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>, 3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 4,3 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>,  $\Gamma_{IrO_x} = 3,6 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>; méthode A), tracées dans les mêmes conditions à pH 1 (courbe a), 4 (courbe b), 7 (courbe c), 10 (courbe d) et 13 (courbe e) ;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>,  $\omega = 1000$  rpm..... 113

**Figure 4-3** : Courbes de voltammétrie cyclique tracées à différents pH sur des films de nanoparticules d'oxyde d'iridium déposés sur carbone (d'après Mallouk et coll. [12])... 114

**Figure 4-4** : (A) Courants et (B) charges enregistrés en fonction du temps au cours de l'oxydation de l'eau (0,7 V vs Ag/AgCl, pH 13) sur des électrodes de 1,5×2×0,4 cm de feutre de carbone modifiées par (a) : un film de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3,1 μmol de polymère, 0,48 μmol d'oxyde d'iridium) et (b) : un film d'oxyde d'iridium pur (0,44 μmol d'oxyde d'iridium) ; dépôts d'oxyde d'iridium réalisés par la méthode B. .... 115

**Figure 4-5** : Principe de la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'électrode disque-anneau. (A) vue de la surface de l'électrode ; (B) vue latérale : le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, produit par la réduction de l'oxygène sur le disque de carbone, est oxydé à l'anneau de platine. .... 116

**Figure 4-6 :** (A) Courbes de voltammétrie pour l'oxydation de l'eau et la réduction de l'oxygène sur (pH 13) sur le disque de carbone et (B) pour l'oxydation du peroxyde de dihydrogène à 0,2 V sur l'anneau de platine en fonction du potentiel appliqué au disque de carbone modifié ;  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega =$  (a)400 rpm, (b) 900 rpm, (c) 1600 rpm, (d) 2500 rpm. .... 117

**Figure 4-7 :** (A) Courbes de voltammétrie pour l'oxydation de l'eau (pH 13) sur le disque de carbone modifié par un film de polyPN+-IrO<sub>x</sub> ( $\Gamma_{\text{N}^+} = 4,4 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\text{IrO}_x} = 2,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) (B) coutants enregistrées à 0,2 V sur l'anneau de platine en fonction du potentiel appliqué au disque de carbone modifié ;  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , vitesse de rotation de 400 rpm à 2500 rpm. .... 118

# CHAPITRE 4

## Conclusions et perspectives

### 4.1 Conclusions

L'arsenic, élément fortement toxique, est responsable de la pollution des effluents, des eaux potables et des sols dans de nombreuses régions du monde, ce qui explique le nombre croissant de recherches relatives au développement de nouvelles technologies pour l'éliminer des milieux pollués.

En milieu aqueux, l'arsenic est essentiellement présent sous la forme d'espèces oxyanioniques dans lesquelles cet élément est principalement aux degrés d'oxydation +III (arsénite) et +V (arséniate). Les espèces de l'arsenic(V) sont les composés de l'arsenic inorganique les moins toxiques et, surtout, les plus faciles à complexer et à éliminer car elles sont plus fortement chargées que celles de l'arsenic(III). C'est pour cela qu'une étape de pré-oxydation de l'arsénite en arséniate est souvent indispensable pour améliorer les divers procédés d'élimination de l'arsenic. Des travaux antérieurs de notre laboratoire, menés en collaboration avec le Département des Polymères de l'Université de Concepción au Chili, avaient montré que la combinaison de l'oxydation électrocatalytique de l'arsénite avec la technique particulière d'ultrafiltration LPR (Liquid phase Polymer-assisted Retention) est une approche très intéressante pour éliminer l'arsenic dans des eaux polluées. Dans ces études, l'oxydation électrochimique de As(III) en As(V) avait été conduite sur des électrode de platine massif [1], ainsi que sur des films d'oxyde d'iridium [2] ou de nanocomposites polymère-métal noble (Pt, Pd, Rh) [3].

Cependant, il était apparu nécessaire d'améliorer ce processus, en particulier en proposant des matériaux d'électrode permettant de réduire la surtension d'oxydation de l'arsenic(III) et surtout fonctionnant bien dans des milieux neutre ou faiblement basique, compatibles avec le process LPR de complexation-élimination de l'arsenic(V).

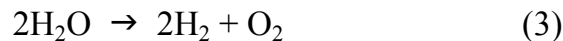
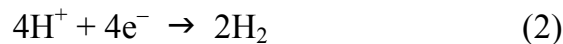
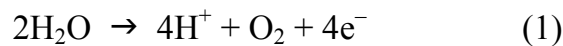
Dans ce contexte, les travaux de recherche réalisés au cours de ce travail de thèse ont permis des avancées importantes.

- Nous avons montré que les matériaux nanocomposites polymère-oxyde de ruthénium permettent d'effectuer de façon efficace la transformation de solutions d'arsénite en arséniate à des potentiels peu élevés (0,4 à 0,5 V vs Ag/AgCl) et en milieu acide, puis d'éliminer l'arsenic par LPR après ajustement du pH des solutions électrolysées [4].
- Les nanocomposites polymère-oxyde d'iridium sont apparus plus performants que les films d'oxyde d'iridium, permettant d'oxyder l'arsenic(III) à des potentiels de l'ordre de 0,5 à 0,6 V vs Ag/AgCl en milieu neutre ou faiblement basique, donc à des pH compatibles avec une élimination efficace de l'arsenic(V) par LPR. Il est aussi remarquable que le traitement par LPR d'une solution polluée par 100 ppm d'arsenic et préalablement oxydée sur ce matériau nanocomposite polymère-IrO<sub>x</sub>, a permis de réduire la teneur en arsenic dans la solution à 4 ppb, concentration bien inférieure à la norme maximale (10 ppb) établie par l'OMS pour l'arsenic dans l'eau potable.
- Dans un contexte plus général, alors que seule la caractérisation électrochimique en milieu organique du nanocomposite à base d'oxyde de ruthénium avait été étudiée dans notre laboratoire [5], au cours de ce travail de thèse nous avons pu réaliser sa caractérisation structurale par microscopie électronique à haute résolution, puis étudier en détails ses caractéristiques rédox en milieu aqueux.
- En suivant une stratégie similaire nous avons aussi synthétisé un nouveau nanocomposite à base d'oxyde d'iridium, qui a été entièrement caractérisé par microscopie électronique à haute résolution et par électrochimie. Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir que ce matériau d'électrode présente aussi un intérêt potentiel dans d'autres applications catalytiques, comme en particulier pour l'oxydation de l'eau en dioxygène.

## ***4.2 Perspectives : application en catalyse d'oxydation de l'eau des nanocomposites polymère-oxyde métallique***

### **4.2.1 Les oxydes métallique et leurs matériaux dérivés en catalyse d'oxydation de l'eau**

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre 3, les matériaux d'électrode à base d'oxydes métalliques connaissent actuellement un important regain d'intérêt pour le développement de cellules électro- et photoélectrochimiques pour la production et le stockage de l'énergie. En particulier la transformation de l'énergie solaire en combustibles implique une réaction d'oxydation multiélectronique complexe, produisant des protons (réaction 1) qui peuvent être par la suite réduits en dihydrogène (réaction 2), ce dernier étant un combustible qu'on peut stocker et utiliser à la demande. Dans le processus global de dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène (réaction 3), en raison de sa cinétique lente l'oxydation à 4 électrons de l'eau en dioxygène est le processus le plus complexe à réaliser et est actuellement très étudié [6].



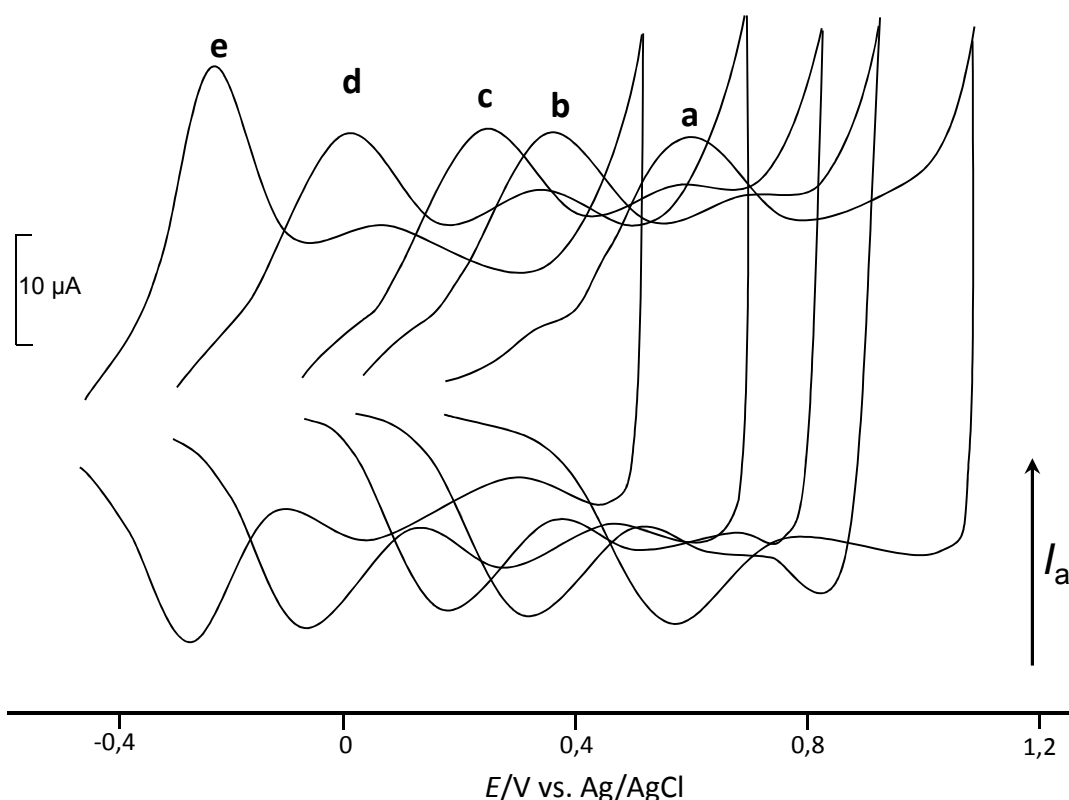
Dans ce contexte les oxydes métalliques, qui sont actuellement reconnus comme les meilleurs catalyseurs pour cette oxydation à 4 électrons [7], sont largement étudiés pour le développement d'anodes et de photoanodes catalytiques. Et malgré la faible abondance dans la croûte terrestre et le coût élevé de l'iridium, les matériaux dérivés de ses oxydes sont actuellement largement étudiés car ce sont des catalyseur très actifs pour l'oxydation de l'eau dans une large gamme de pH [7]. De plus, comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre 3, un des intérêts de l'oxyde d'iridium est la facilité avec laquelle on peut le synthétiser électrochimiquement sous la forme soit de nanoparticules et de colloïdes, soit de films déposés sur différentes surfaces [8-13]. Bien que des progrès aient été récemment accomplis avec la réalisation de films actifs et relativement stables synthétisés par électroprécipitation à la surface d'électrodes de nanoparticules d'oxyde d'iridium [11-13], les principaux défauts des films électrogénérés sont une faible stabilité et une activité catalytique limitée.

Avec l'objectif d'étendre le domaine d'application des matériaux d'électrodes que nous avons synthétisés pour l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III), nous avons donc testé les nanocomposites poly(pyrrole-alkylammonium)-oxyde d'iridium en catalyse d'oxydation de l'eau. Quelques résultats préliminaires significatifs que nous avons obtenus sont brièvement décrits dans la suite de ce chapitre.

## 4.2.2 Oxydation électrocatalytique de l'eau sur les films nanocomposites polymère-oxyde d'iridium

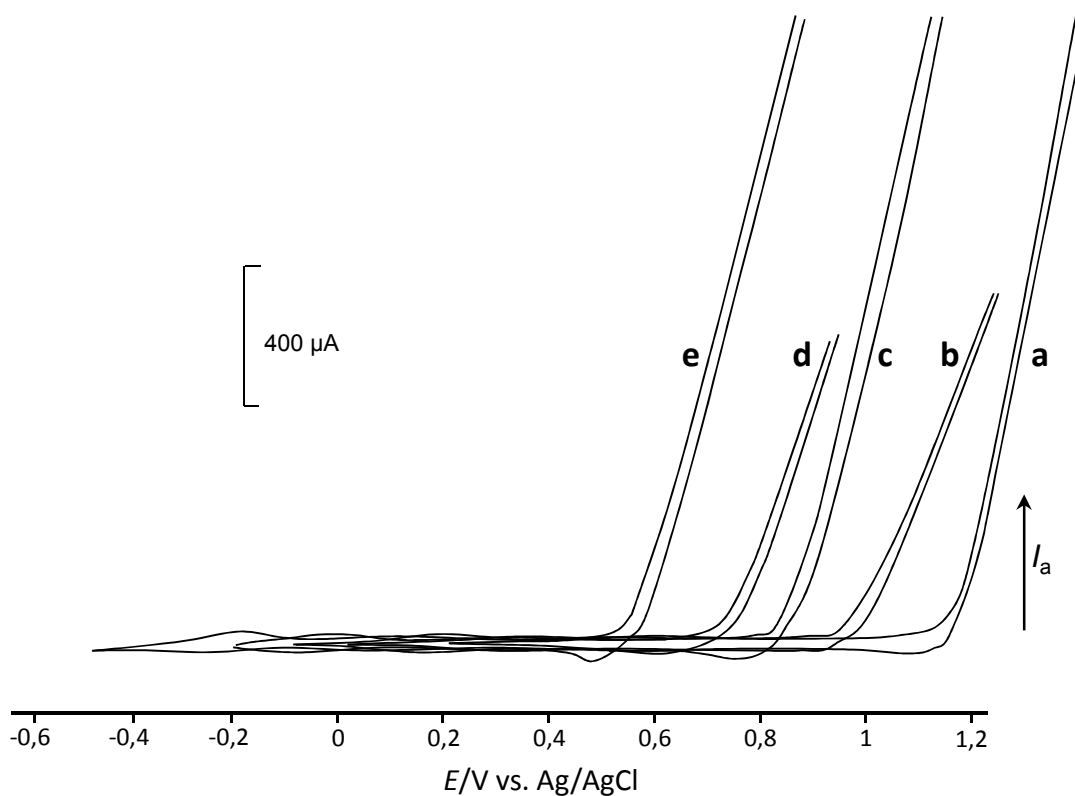
### 4.2.2.1 Oxydation de l'eau sur électrode C/polyN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> en fonction du pH

L'activité électrocatalytique de ce matériau nanocomposite pour l'oxydation de l'eau a d'abord été examinée par voltammétrie cyclique à différents pH (**Figure 4-1**). Comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre 3, l'augmentation importante du courant anodique au potentiel de formation des oxydes d'iridium(VI) correspond à l'oxydation catalytique de l'eau [12, 13].



**Figure 4-1** : Courbes de voltammétrie cyclique tracées à différents pH avec une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 4,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 3,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ; préparée selon la méthode A) ; pH 1 (0, 1 M HNO<sub>3</sub>, courbe a), 4 (tampon phosphate + acide citrique, courbe b), 7 (tampon phosphate, courbe c), 10 (tampon phosphate, courbe d) et 13 (0,1 M NaOH, courbe e) ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

L'effet catalytique à différent pH est bien mis en évidence par les courbes de voltammétrie cyclique tracées à l'électrode tournante (**Figure 4-2**).

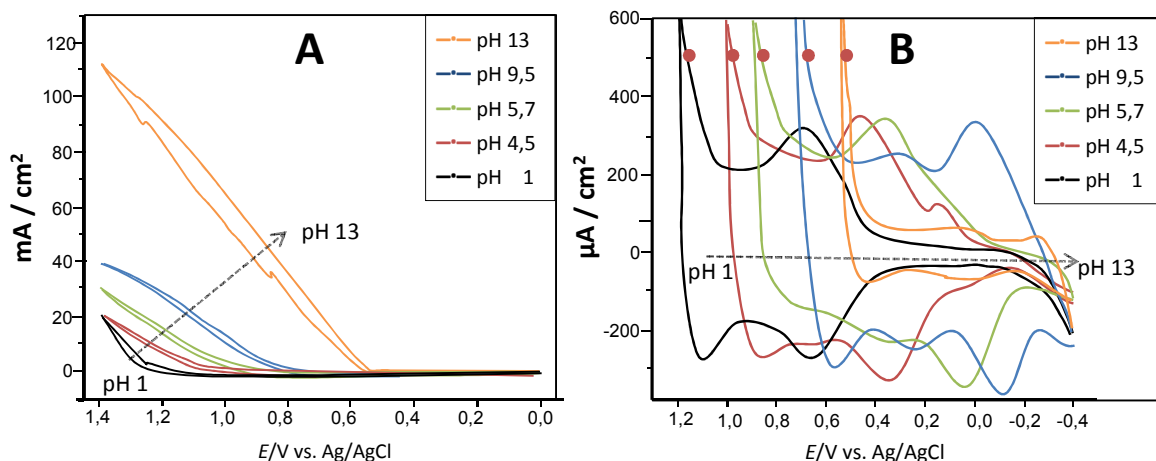


**Figure 4-2** : Courbes de voltammétrie cyclique à l'électrode tournante pour la même électrode que celle de la Figure 4-1 (C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>, 3 mm de diamètre ;  $\Gamma_{N^+} = 4,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 3,6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  ; méthode A), tracées dans les mêmes conditions à pH 1 (courbe a), 4 (courbe b), 7 (courbe c), 10 (courbe d) et 13 (courbe e) ;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ .

Ce comportement est tout à fait semblable à celui récemment décrit dans le cas d'électrodes de carbone modifiées par des films de nanoparticules d'oxyde d'iridium (**Figure 4-3**, par exemple) [11-13]. Les densités de courant obtenues avec les nanocomposites polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> sont également du même ordre de grandeur qu'avec des films de nanoparticules d'oxyde d'iridium. Par exemple, la densité de courant sur une électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>, ( $\Gamma_{IrO_x} = 4 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) est environ  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  à 1,2 V (pH 7,  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ ), ce qui est comparable aux résultats obtenus par le groupe de Murray [11] dans le cas de films de nanoparticule d'oxyde d'iridium ( $91 \text{ mA cm}^{-2}$  à 1,3 V, sous agitation dans une solution de pH 7).

Nous avons évalué la stabilité des films déposés sur disques de carbone vitreux en fonction du potentiel appliqué, à pH 13 et avec une vitesse de rotation de 1000 rpm. Dans ces conditions les films sont stables si on limite le potentiel d'oxydation vers 0,75 à 0,8 V,

ce qui correspond à des densités de courant de l'ordre de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ . A des potentiels plus élevés, nous avons observé une dégradation des films et une diminution du courant d'oxydation, qui est d'autant plus forte que le potentiel appliqué est élevé. Cette dégradation des films est probablement due au dégagement gazeux qui se produit et qui est d'autant plus important que les densités de courant sont élevées.



**Figure 4-3 :** Courbes de voltammétrie cyclique tracées à différents pH sur des films de nanoparticules d'oxyde d'iridium déposés sur carbone (d'après Mallouk et coll. [12]).

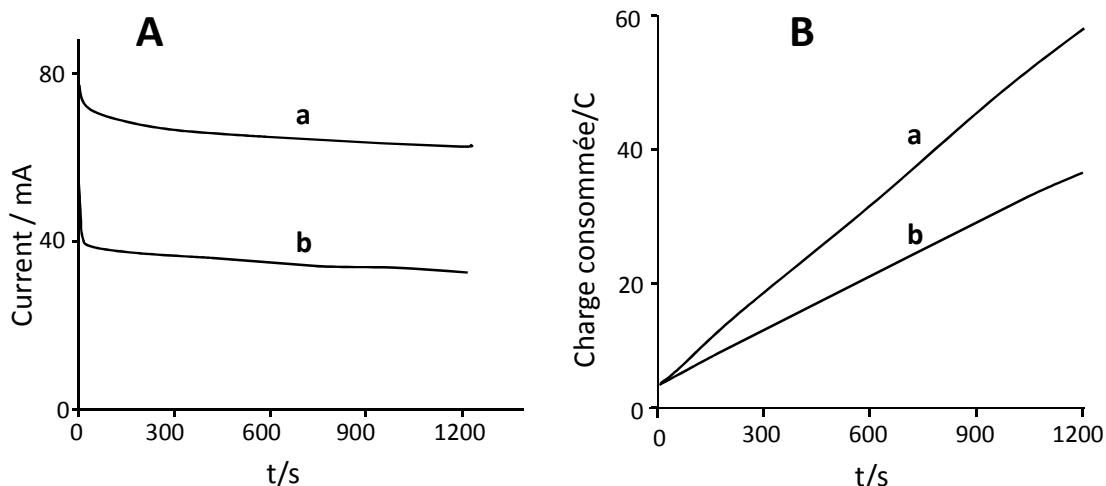
#### 4.2.2.2 Oxydation de l'eau sur électrodes de feutre de carbone modifiées par le nanocomposite $\text{polyN}^+-\text{IrO}_x$

Nous avons également testé l'oxydation de l'eau à une échelle plus importante, sur des électrodes de feutre de carbone de  $1 \text{ cm}^3$ , modifiées soit par un film de nanocomposite  $\text{polyPN}^+-\text{IrO}_x$ , soit par un film de nanoparticules d'oxyde d'iridium, le dépôt d'oxyde étant dans les deux cas réalisé dans les mêmes conditions (méthode B : oxydation dans une solution de  $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$  ; voir le chapitre 3).

Les résultats les plus significatifs sont présentés dans la Figure 4-4, qui montre que le courant d'oxydation enregistré sur l'électrode de  $\text{polyPN}^+-\text{IrO}_x$ , de l'ordre de  $70 \text{ mA}$  à  $0,75 \text{ V}$ , est assez stable sur une période de temps de 2 à min, la diminution du courant n'étant que de environ 5% au cours de cette expérience (Figure 4-4 A, courbe a). Il est aussi important de noter qu'avec cette électrode nanocomposite le courant d'oxydation et la charge passée sont deux fois plus importants qu'avec une électrode de carbone modifiée par un film d'oxyde d'iridium, préparée dans les mêmes conditions et contenant une quantité d'oxyde similaire à celle contenue dans le nanocomposite (Figure 4-4 A et B, courbes b). Ce résultat confirme la meilleure activité catalytique des nanocomposites



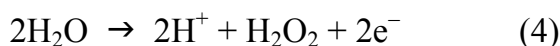
polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> par rapport aux films d'oxyde d'iridium pur, probablement en raison d'une surface catalytiquement active plus importante due à une dispersion homogène dans tout le film de polymère de nanoparticules de faible taille (de l'ordre de 2 nm ; voir le chapitre 3).



**Figure 4-4 :** (A) Courants et (B) charges enregistrés en fonction du temps au cours de l'oxydation de l'eau (0,7 V vs Ag/AgCl, pH 13) sur des électrodes de 1,5×2×0,4 cm de feutre de carbone modifiées par (a) : un film de nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> (3,1 μmol de polymère, 0,48 μmol d'oxyde d'iridium) et (b) : un film d'oxyde d'iridium pur (0,44 μmol d'oxyde d'iridium) ; dépôts d'oxyde d'iridium réalisés par la méthode B.

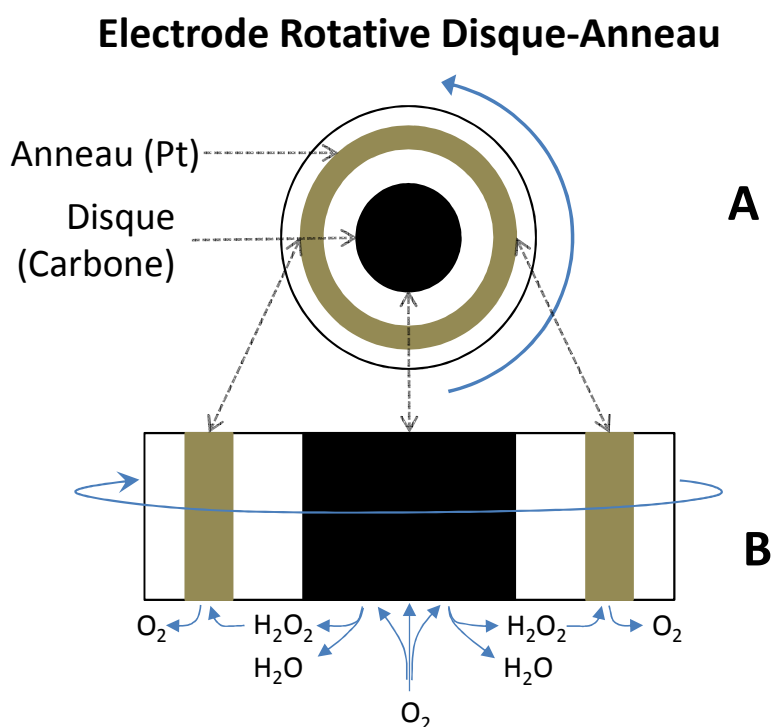
#### 4.2.2.3 Etude à l'électrode disque-anneau de l'oxydation de l'eau par le nanocomposite polyN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>

En raison du manque de temps et d'accès aux équipements nécessaires, nous n'avons pas encore eu la possibilité dans le cadre de ce travail de thèse de réaliser des expériences pour caractériser les produits formés, en particulier pour confirmer que l'oxydation électrocatalytique de l'eau sur les films de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> conduit uniquement et efficacement à la formation de dioxygène. En effet l'oxydation de l'eau peut aussi produire du peroxyde de dihydrogène, selon un processus à 2 électrons (réaction 4) qui est en particulier favorisé sur les matériaux d'électrode sans propriétés catalytiques, comme par exemple le carbone [14].



La réaction de réduction de l'oxygène (ORR oxygen reduction reaction) a été étudiée sur nombre de matériels et électrodes. L'électrode tournante disque-anneau (RRDE rotating ring-disc electrode) est une méthode qui permet d'identifier et quantifier les

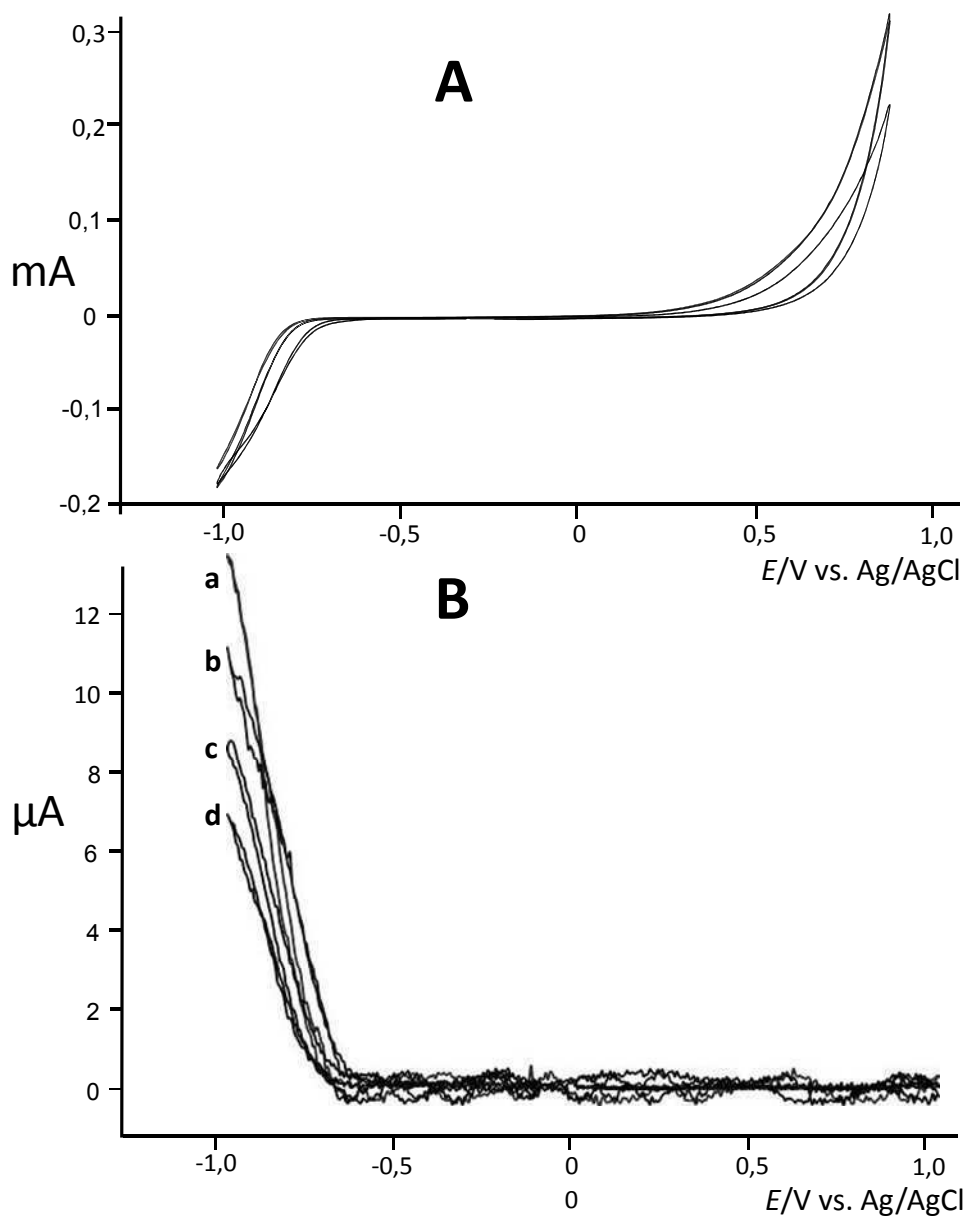
produits de cette réaction, comme par exemple le peroxyde de dihydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) produit la réaction de réduction de l'oxygène [15, 16]. La réduction de  $\text{O}_2$  peut conduire à la formation de  $\text{H}_2\text{O}$  (mécanisme à 4 électrons) ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mécanisme à 2 électrons). Les études par RRDE permettent de déterminer la proportion molaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit. La réduction de l'oxygène est réalisée sur le disque central et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit est détecté sur l'anneau via son oxydation ou sa réduction, selon le potentiel appliqué. Le principe de cette expérience (dans le cas de la détection du peroxyde de dihydrogène) est schématisé dans la **Figure 4-5**.



**Figure 4-5** : Principe de la détection de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'électrode disque-anneau. (A) vue de la surface de l'électrode ; (B) vue latérale : le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , produit par la réduction de l'oxygène sur le disque de carbone, est oxydé à l'anneau de platine.

Des voltamogrammes pour la réduction de l'oxygène ont d'abord été enregistrés sur le disque de carbone nu de 1,0 à -1,0 V vs Ag/AgCl 3M, dans une solution de NaOH pH 13 (**Figure 4-6A**) et à différentes vitesses de rotation (de 400 à 2500 rpm). Dans le même temps le potentiel de l'anneau de platine était maintenu à 0,2 V pour oxyder le  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ou  $\text{HO}_2^-$  dans ces conditions de pH) formé sur le disque et atteignant l'anneau grâce à la rotation de la RRDE. Les courants sur le disque (**Figure 4-6A**) et sur l'anneau (**Figure 4-6B**) sont enregistrés simultanément et présentés sur en fonction du potentiel du disque. Le facteur de collection correspond au pourcentage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formé dans le disque et

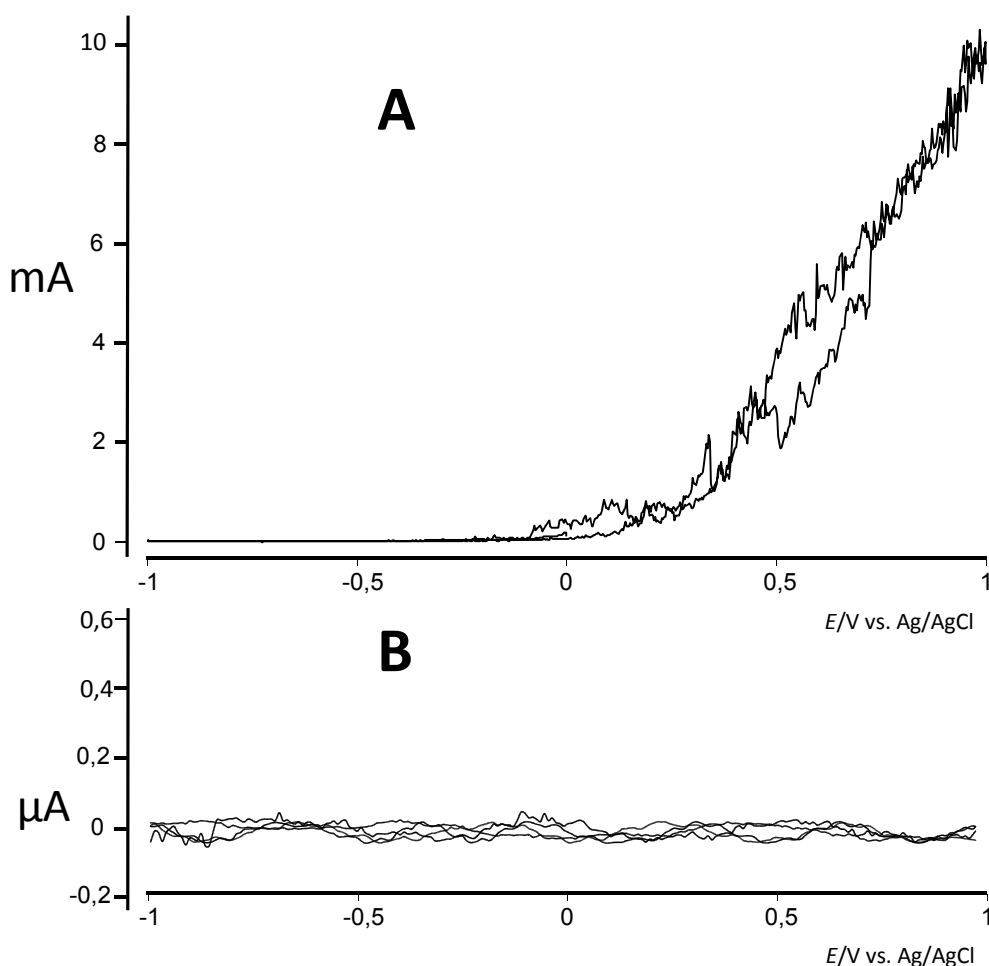
déecté sur l'anneau. Malgré un faible taux de collection de 4% (estimé à partir du rapport du courant d'oxydation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur le courant de réduction d' $\text{O}_2$ ), cette expérience test montre que la formation de peroxyde de dihydrogène peut être détectée sans problème dans ces conditions.



**Figure 4-6 :** (A) Courbes de voltammétrie pour l'oxydation de l'eau et la réduction de l'oxygène sur ( $\text{pH } 13$ ) sur le disque de carbone et (B) pour l'oxydation du peroxyde de dihydrogène à  $0,2 \text{ V}$  sur l'anneau de platine en fonction du potentiel appliqué au disque de carbone modifié ;  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega =$  (a)  $400 \text{ rpm}$ , (b)  $900 \text{ rpm}$ , (c)  $1600 \text{ rpm}$ , (d)  $2500 \text{ rpm}$ .

Nous avons ensuite réalisé le même expérience en modifiant au préalable le disque de carbone par un film de nanocomposite  $\text{polyPN}^+-\text{IrO}_x$ . La Figure 4-7 montre les voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de rotation sur le disque  $\text{C}|\text{polyPN}^+-\text{IrO}_x$

(Figure 4-7A), ainsi que le courant enregistré simultanément, en fonction du potentiel du disque, sur l'anneau dont le potentiel était maintenu 0,2 V (Figure 4-7B). Malgré des courants d'oxydation de l'eau 30 fois plus élevés que sur carbone nu (Figure 4-7A), quelque soit la vitesse de rotation aucun courant d'oxydation n'a été détecté sur l'anneau de platine (Figure 4-7B). Ces observations montrent que l'importante oxydation catalytique de l'eau sur l'électrode C|polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> ne produit pas de quantité détectable de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et suggèrent fortement que, comme avec les autres matériaux d'électrode à base d'oxyde d'iridium, l'oxydation de l'eau sur le film de nanocomposite produit essentiellement du dioxygène. Il faut cependant noter que dans nos conditions expérimentales (potentiel d'oxydation inférieur à 1 V) l'oxydation de l'eau sur carbone nu ne produit pas de quantité détectable de peroxyde de dihydrogène.



**Figure 4-7 :** (A) Courbes de voltammétrie pour l'oxydation de l'eau (pH 13) sur le disque de carbone modifié par un film de polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub> ( $\Gamma_{N^+} = 4,4 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{IrO_x} = 2,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) (B) courants enregistrés à 0,2 V sur l'anneau de platine en fonction du potentiel appliqué au disque de carbone modifié ;  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , vitesse de rotation de 400 rpm à 2500 rpm.

#### 4.2.2.4 Conclusion sur l'oxydation de l'eau sur $\text{polyN}^+-\text{IrO}_x$

Ces quelques expériences préliminaires nous ont permis de montrer que les nanocomposites polymère-oxyde métallique sont d'un grand intérêt pour d'autres applications dans le domaine de la catalyse, en particulier pour l'oxydation de l'eau à 4 électrons, un processus important dans le contexte des études menées actuellement sur la dissociation de l'eau.

Ces nanocomposites, synthétisés par une approche "*toute électrochimique*" simple et efficace, présentent a priori des avantages certains.

- Nos premiers résultats semblent montrer que, à quantité égale de catalyseur, le nanocomposite est plus actif qu'un film d'oxyde pur. Ce résultat reste à confirmer, tout comme l'évaluation et l'amélioration de la stabilité des anodes catalytiques.
- L'utilisation d'une matrice polymère permet d'envisager l'introduction par manipulation chimique de fonctionnalités additionnelles dans ces matériaux d'électrodes. Par exemple le greffage du polymère par des groupes rédox appropriés pourrait améliorer le transport des électrons dans le film de nanocomposite vers les sites catalytiques. L'introduction de groupes photosensibilisateurs (comme par exemple des complexes polypyridiniques du ruthénium) devrait permettre de modifier des supports conducteurs ou semi-conducteurs pour élaborer des photoanodes actives pour la photo-oxydation de l'eau. Enfin, un autre atout des matrices polymères est la possibilité de les greffer de façon covalente sur des supports conducteurs ou semi-conducteurs pour améliorer la stabilité des dispositifs catalytiques.

### 4.3 References

1. B.L. Rivas, M.C. Aguirre, E. Pereira, C. Bucher, G. Royal, D. Limosin, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, *Off-line coupled electrocatalytic oxidation and liquid phase polymer based retention (EO-LPR) techniques to remove arsenic from aqueous solutions*. *Water Res.*, 43 (2009) 515-521.
2. B. L. Rivas, M. d. C. Aguirre, E. Preira, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, *Efficient polymers in conjunction with membranes to remove As(V) generated in situ by electrocatalytic oxidation*. *Polym. Adv. Technol.*, 22 (2011) 414-419.
3. J. Sánchez, B.L. Rivas, S.A. Pooley, L. Basaez, E. Pereira, I. Pignot-Paintrand, C. Bucher, G. Royal, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, *Electrocatalytic oxidation of As(III) to As(V) using noble metal-polymer nanocomposites*. *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 4876–4882.
4. J. F. Rivera, C. Bucher, G. Royal, E. Saint-Aman, B. L. Rivas, M. C. Aguirre, J. A. Sanchez, I. Pignot-Paintrand, J.-C. Moutet, *Removal of arsenite by coupled electrocatalytic oxidation at polymer-ruthenium oxide nanocomposite and polymer-assisted liquid phase retention*. *Appl. Catal. B: Environ.*, DOI 10.1016/j.apcatb.2012.09.025
5. S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J. F. Roland, *Alkylammonium and pyridinium group-containing polypyrroles, a new class of electronically conducting anion-exchange polymers*. *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 69-81.
6. T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, D. C. Nocera, *Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds*. *Chem. Rev.* 110 (2010) 6474-6502
7. A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *Metal oxides as heterogeneous catalysts for oxygen evolution under photochemical conditions*. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 84 (1988) 2795-2806.
8. A. Harriman, J. M. Thomas, G. R. Millward, *Catalytic and structural properties of iridium-iridium dioxide colloids*. *New J. Chem.*, 11 (1987) 757-762.
9. T. Nakagawa, N. S. Bjorge, R. W. Murray, *Electrogenerated IrOx Nanoparticles as Dissolved Redox Catalysts for Water Oxidation*. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 15578-15579.
10. M. Yagi, E. Tomita, T. Kuwabara, *Remarkably high activity of electrodeposited IrO<sub>2</sub> film for electrocatalytic water oxidation*. *J. Electroanal. Chem.*, 579 (2005) 83-88.
11. T. Nakagawa, C. A. Beasley, R. W. Murray, *Efficient Electro-Oxidation of Water near Its Reversible Potential by a Mesoporous IrOx Nanoparticle Film*. *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 12958-12961.
12. Y. Zhao, E. A. Hernandez-Pagan, N. M. Vargas-Barbosa, J. L. Dysart, T. E. Mallouk, *A high yield synthesis of ligand-free iridium oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity*. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 402-406.

13. Y. Zhao, N. M. Vargas-Barbosa, E. A. Hernandez-Pagan, T. E. Mallouk, *Anodic deposition of colloidal iridium oxide thin films from hexahydroxyiridate(IV) solutions*. *Small* 7 (2011) 2087-2093.
14. P. Cofré and D. T. Sawyer, *Redox Chemistry of Hydrogen Peroxide in Anhydrous Acetonitrile*. *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2089-2092.
15. O. Antoine, and R. Durand, *RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion®: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production in PEMFC cathode conditions*. *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 839-844.
16. I Roche, E. Chaînet, M. Chatenet, J. Vondrák, *Carbon supported manganese oxide nanoparticles for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanism*. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 1434-1443.

# **Partie Expérimentale**



## Contenu

PARTIE EXPERIMENTALE .....	i
I. Réactifs et instrumentation électrochimique .....	122
I.1 Produits chimiques et réactifs.....	122
I.2 Électrodes, cellules et instrumentation électrochimique.....	122
I.3 Préparation des électrodes modifiées par des films de nanocomposites .....	123
I.3.1 Nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -RuO <sub>x</sub> .....	123
I.3.2 Nanocomposite polyPN <sup>+</sup> -IrO <sub>x</sub> .....	124
I.4 Technique LPR .....	124
I.5 Dosage de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique.....	125
I.5.1 Préparation des solutions étalon pour l'analyse de l'arsenic par absorption atomique .....	125
I.5.2 Préparation des échantillons de LPR pour l'analyse de l'arsenic par absorption atomique .....	126
I.6 Microscopie Electronique (MET).....	126
I.7 Références.....	127

# PARTIE EXPERIMENTALE

## I. Réactifs et instrumentation électrochimique

### *I.1 Produits chimiques et réactifs.*

Le (3-pyrrol-1-yl-propyl) triéthylammonium tétrafluoroborate, notée  $\text{PN}^+$ , a été préparé selon une procédure précédemment décrite par notre laboratoire [1]. L'hexachloroiridate de potassium ( $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ , Merck), le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (P(CIDDA), Aldrich), le (méta)arsénite de sodium ( $\text{NaAsO}_2$ , Fluka), l'acétonitrile (Rathburn HPLC, catégorie S) et le perchlorate de tétra-*n*-butylammonium (TBAP, Fluka puriss) ont été utilisés tels que reçus. L'eau distillée a été obtenue à partir d'un système de purification Elgastat (5 m  $\Omega$  cm).

Les réactifs utilisés pour l'absorption atomique sont les suivants : solution standard 1000 mg/l de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  dans  $\text{HNO}_3$  2% (PerkinElmer Pure), solution de nitrate de palladium modificateur 1% ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  10000 mg/L dans 15%  $\text{HNO}_3$ , PerkinElmer Pure), solution de nitrate de magnésium modificateur 1% ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  10000 mg/L, PerkinElmer Pure), eau ultra pure 1,8 m  $\Omega$  cm (Millipore Dific-Q),  $\text{HNO}_3$  63% (Fluka).

### *I.2 Électrodes, cellules et instrumentation électrochimique*

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées avec un montage classique à trois électrodes. Les expériences électroanalytiques ont été réalisées en utilisant un appareillage électrochimique CHI660B (CH Instruments). L'électrosynthèse des nanocomposites et les électrolyses ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat PAR modèle 273 EGG équipé d'un enregistreur xy.

Les potentiels ont été mesurés dans l'eau avec une électrode de référence  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  dans  $\text{KCl}$  3 M, et avec une électrode de référence  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$   $10^{-2}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  + 0,1 M TBAP. Les électrodes de carbone vitreux (3 mm de diamètre) ont été polies avec une pâte de diamant 1  $\mu\text{m}$ . Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante sous atmosphère d'argon.

## ***1.3 Préparation des électrodes modifiées par les films de nanocomposites***

### **1.3.1 Nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-RuO<sub>x</sub>**

Les films de polymère (notés polyPN<sup>+</sup>) ont été déposés sur les différentes électrodes par oxydation à potentiel contrôlé ( $E_{app} = 0,85 \text{ V vs Ag|Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$ , sauf indication contraire) dans des solutions non agitées de PN<sup>+</sup>  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  dans CH<sub>3</sub>CN contenant du TPAP 0,1 M comme électrolyte support. La quantité d'unités pyrrole dans les films et donc, la concentration surfacique apparente en unités ammonium  $\Gamma_N^+$  (mol cm<sup>-2</sup>) ont été déterminées après le transfert des électrodes modifiées dans un électrolyte ne contenant pas de monomère, à partir de la charge mesurée sous la vague d'oxydation du polypyrrole enregistrée à faible vitesse de balayage (10 mV s<sup>-1</sup>), en tenant compte du fait que ce polymère conducteur s'oxyde à raison d'un électron pour trois unités de pyrrole [2].

Pour la préparation de microélectrodes modifiés, les films ont été d'abord déposés par sur des électrodes de carbone vitreux (disque de 3 mm diamètre) en utilisant des charges de polymérisation de 0,5 à 2 mC. Avant l'incorporation d'oxyde de ruthénium, le polypyrrole a été suroxydé par des balayages répétitifs entre -0,2 et 1,6 V dans un électrolyte ne contenant pas de monomère. Les électrodes modifiées C|polyPN<sup>+</sup> ont ensuite été immergées pendant 60 min dans une solution aqueuse de K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 10 mM, rincées et transférées dans un électrolyte aqueux 0,1 M en LiClO<sub>4</sub>, puis réduites à +0,2 V vs. Ag|AgCl pour précipiter l'oxyde de ruthénium dans la matrice polymérique. La quantité d'oxyde métallique dispersée dans le film de polymère est déterminée à partir de la charge cathodique utilisée dans ce processus de réduction.

Pour l'électrosynthèse d'électrodes de grande surface, le polyPN<sup>+</sup> a été déposé par électropolymérisation à 0,9 V vs Ag|Ag 10<sup>-2</sup> M sur des électrodes de feutre de carbone (20×20×4 mm) en utilisant une charge de polymérisation de 5 C. Cette polymérisation conduit au dépôt sur le feutre de carbone d'un matériau polymère contenant environ 10 μmol de groupes ammonium. La précipitation de RuO<sub>2</sub> dans le polymère a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites pour la préparation des microélectrodes, conduisant à des films composites contenant environ 5,5 μmol d'oxyde de ruthénium.

### **I.3.2 Nanocomposite polyPN<sup>+</sup>-IrO<sub>x</sub>**

L'oxyde d'iridium a été précipité dans les films de polyPN<sup>+</sup> par oxydation, soit par des balayages de voltammétrie cyclique dans un solution de Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (méthode A) soit par oxydation au potentiel contrôlé de 0,9 V dans une solution de [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (méthode B).

#### *1.3.2.1 Préparation des solutions mères d'oxyde d'iridium et électroprécipitation de IrO<sub>x</sub>*

Méthode A : une solution de 287 mg de K<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub> dans 25 ml de HCl 0,1M est maintenue à 80°C pendant 2h, puis refroidie à température ambiante. Cette solution est stable et peut être stockée au réfrigérateur. Puis, sous atmosphère inerte d'argon on additionne 440 µl de NaOH 5 M à 2 ml de cette solution mère, portant ainsi le pH à 11,8 ; cette mélange doit être fait très lentement pour évite la précipitation d'oxyde d'iridium.

Les films de nanocomposites sont ensuite obtenu par dépôt d'oxyde d'iridium sur les électrodes modifiées C|polyPN<sup>+</sup>, par des balayages répétitifs de potentiel (de -0,2 à +1,1 V,  $v = 5$  mV/s), dans cette solution basique (pH 11,8d'Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O).

Méthode B : 25ml d'une solution de K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> 2 mM dans 0,1 M NaOH est lentement portée à 70°C, à raison de 3°C/min, puis immédiatement refroidie dans un bain d'eau et de glace. Cette solution mère est stockée au réfrigérateur. La préparation de 5ml d'une solution de [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 0,4 mM est réalisée par dilution de 1ml de la solution mère par NaOH 0,1 M, le pH étant ensuite ajusté à 8 par addition de HCl.

Pour fabriquer des films de nanocomposites, le dépôt d'oxyde d'iridium sur les électrodes modifiées C|polyPN<sup>+</sup> est effectué dans cette solution 0,4 mM en [Ir(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> de pH 8, en appliquant un potentiel constant de 0,9 V, sous agitation (>700rpm).

## **I.4 Procédé LPR**

Les principales caractéristiques d'un équipement LPR (Amicon® Bioseparation - Millipore Corporation) utilisé dans nos expériences sont une cellule de filtration de 50 ml (Model 8050, Amicon®) équipée d'un agitateur magnétique, un filtre à membrane de poly (éthersulfone) (Ultrafiltration membrane PBGC, 44,5 mm diamètre, Amicon®) avec un facteur d'exclusion de 10000 Daltons (Nominal Molecular Weight Limit), un réservoir de

900 ml (Model 80900, Amicon®) et comme source de pression une bouteille d'argon (Alpha 2, Gas Pur Lab). Dans le cas idéal ce système peut être considéré comme un réacteur en régime permanent d'écoulement mixte. Le débit est compris dans la gamme 0,5 à 12 ml min<sup>-1</sup>, le volume de rétention est de 20 ml et de la pression du gaz de 3,5 bars.

Pour toutes les expériences, nous avons utilisé la méthode LPR par lavage, qui est un procédé dans lequel la solution (20 ml) contenue dans la cellule est lavée par la solution du réservoir, à un pH similaire au pH de la solution de la cellule. Avant d'effectuer l'ultrafiltration, la solution à filtrer placée dans la cellule est agitée pendant 15 min à température ambiante, puis la pression est élevée jusqu'à 3,5 bars pour démarrer la filtration. Il faut s'assurer que la pression est égale dans tout l'équipement (cellule, réservoir, et tuyaux de raccordement) de manière à assurer un écoulement identique de l'entrée et la sortie dans la cellule et à garantir ainsi un volume constant (20 ml) dans la cellule de. Des fractions de 20 ml sont prélevés jusqu'à un volume total de filtrat de 200 ml. La concentration d'arsenic dans le filtrat est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique.

## ***1.5 Dosage de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique***

Pour le dosage de l'arsenic, nous avons utilisé un spectromètre d'absorption atomique avec four de graphite (PerkinElmer Precisely: AAnalyst200 Atomic Absorption Spectrometer, AS 800 Autosampler, HGA 900 Graphite Furnace).

### **1.5.1 Préparation des solutions étalon pour l'analyse de l'arsenic par absorption atomique**

Les solutions étalons couvrant la gamme 12,5-50 µg/ml ont été préparées par dilution d'une solution standard (1000 mg/l H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2%, PerkinElmer Pure). Vu que le limite maximal de détection de l'arsenic par absorption atomique est 50µg/l, une solution étalon de 50µg/l doit être préparée avec une dilution 1/20000. Cette dilution se fait en deux étapes, d'abord par une dilution de 1ml (1000 mg/l As) à 100ml (dans HNO<sub>3</sub> 0,2%), puis 500µl de cette solution (10mg/l As) sont dilués dans 100ml de HNO<sub>3</sub> 0,2%, pour obtenir une solution standard de 50µg/L d'As. Pour la courbe de calibration des solutions contenant 50 – 25 – 12,5 – 0 µg/L d'arsenic ont été préparées à partir de la solution

standard de 50µg/L d'As, toujours avec une solution de 0,2% HNO<sub>3</sub> dans de l'eau ultrapure.

### **I.5.2 Préparation des échantillons de LPR pour l'analyse de l'arsenic par absorption atomique**

Chaque expérience de LPR fournit 10 échantillons de 20 ml, dans lesquels la concentration en arsenic peut varier entre 0 et 0,75 µM (~50 µg/l). Donc, pour le dosage par spectrométrie d'absorption atomique avec four de graphite les échantillons de filtrat ont été dilués 100 fois ou 1000 fois avec HNO<sub>3</sub> 0,2%, selon leur la concentration initiale.

## ***I.6 Microscopie Electronique (MET)***

Pour la caractérisation des nanocomposites par microscopie électronique, des films de ces matériaux ont été déposés sur des électrodes de verre de 1 cm<sup>2</sup> recouvertes d'une couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium (indium tin oxide : ITO). Dans un premier temps les films de polyPN<sup>+</sup> ont été déposés par électropolymérisation à 1,1 V vs Ag|Ag 10<sup>-2</sup> M (charge passée 40 mC) dans une solution de PN<sup>+</sup> 4×10<sup>-3</sup> M dans CH<sub>3</sub>CN + TPAP 0,1 M. L'incorporation d'IrO<sub>x</sub> dans les films de polyPN<sup>+</sup> a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites pour la préparation des électrodes de carbone modifiées, par des balayages de voltammétrie cyclique (10 cycles) dans une solution de Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (méthode A)

Les électrodes sont ensuite séchées à température ambiante. Puis quelques gouttes de résine époxy sont déposées sur les films de composite et la résine est polymérisée à 60° C pendant 72 heures. Les films de nanocomposites sont décollés par trempage dans l'azote liquide de l'électrode d'ITO modifiée. Un morceau de film est coupé et déposé dans un moule rempli de résine époxy et la résine est polymérisée à 60° C pendant 72 heures. Un échantillon de cette résine est taillé en forme de pyramide dont la pointe est tronquée pour obtenir la surface de coupe, façonnée selon une forme carrée ou rectangulaire de 0,2 mm à 1 mm de côté et présentant deux faces parallèles au tranchant du couteau. Des coupes d'une épaisseur de 100-150 nm ont été obtenues avec un couteau de diamant, en utilisant un ultramicrotome Leica UC6. Les coupes successives constituent un ruban qui flottent à la surface de l'eau contenue dans la cuve du couteau de diamant et sont récupérées par capillarité. Les échantillons sont recueillis sur une grille de cuivre (type 75/300) et observés au microscopie électronique en transmission, JEOL 3010 à une tension

d'accélération des électrons de 300 KV dans le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP-CNRS 5628, INP site Minatec, Grenoble, France).

## ***I.7 Références***

- 1 S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J. F. Roland, *Alkylammonium and pyridinium group-containing polypyrroles, a new class of electronically conducting anion-exchange polymers*. J. Electroanal. Chem., 271 (1989) 69-81.
2. Deronzier, A. and J.-C. Moutet, *Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications*. Coord. Chem. Rev., 147 (1996) 339-371.

## Résumé

Ce mémoire est essentiellement consacré à la synthèse électrochimique et à la caractérisation structurale de matériaux composites d'électrode nanostructurés du type polymère fonctionnalisé contenant une dispersion homogène de nanoparticules d'oxydes de ruthénium ou d'iridium, ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation en milieu aqueux de l'arsenic(III) en arsenic(V).

La combinaison de l'oxydation électrocatalytique de l'arsenic(III) avec la technique d'ultrafiltration LPR (Liquid phase Polymer-assisted Retention) nous a permis de confirmer tout l'intérêt de cette approche combinée pour éliminer l'arsenic. Dans ce processus, les matériaux nanocomposites à base d'oxyde d'iridium ont montré les propriétés les plus intéressantes, car ils sont capables de catalyser l'oxydation de l'arsénite en milieu neutre et à des potentiels peu positifs.

Enfin, les matériaux d'électrode nanostructurés à base d'oxyde d'iridium sont également efficaces pour l'oxydation catalytique à 4 électrons de l'eau en dioxygène et présentent donc un fort intérêt potentiel dans le contexte de la réaction de dissociation de l'eau.

**Mots clés** : oxyde de ruthénium, oxyde d'iridium, nanocomposite, électrocatalyse, arsenic, ultrafiltration, oxydation de l'eau

## Abstract

This work deals with the electrochemical synthesis and structural characterisation of composite nano-structured functionalized polymer electrodes containing a homogeneous dispersion of ruthenium oxide or iridium oxide nanoparticles, and the study of their electrocatalytic properties towards arsenic (III) oxidation to arsenic (V) in aqueous medium.

The combination of electrocatalytic oxidation of arsenic (III) with the ultrafiltration technique LPR (Liquid Phase Polymer-assisted Retention) allowed us to confirm the usefulness of this combined approach for arsenic removal. In this process, the nanocomposite materials based on iridium oxide showed the most interesting properties because they are capable of catalyzing the oxidation of arsenite in neutral and slightly positive potential.

Finally, the iridium oxide nanostructured electrodes are also effective for the catalytic water oxidation of 4-electrons in oxygen and thus have the potential to be used in the context of the dissociation reaction of water.

**Keywords**: ruthenium oxide, iridium oxide, nanocomposite, electrocatalysis, arsenic, ultrafiltration, water oxidation.