

## LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ANODES EN SnO<sub>2</sub> MODIFIÉES EN PRESENCE DES POLLUANTS PHÉNOLIQUES

### ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF MODIFIED SnO<sub>2</sub> ANODES IN THE PRESENCE OF PHENOLIC POLLUTANTS

Monica IHOȘ,<sup>a\*</sup> Florica MANEA,<sup>b</sup> Gligor BOCEA<sup>c</sup> et Maria JITARU<sup>d</sup>

<sup>a</sup>L'Institut National de Recherche-Développement pour Écologie Industrielle –ECOIND, Place Regina Maria nr.2, 300004 Timișoara, Roumanie, Phone/Fax: ++40256220369

<sup>b</sup>Université "Politehnica" de Timișoara, Faculté de Chimie Industrielle et Génie d'Environnement, Place Victoriei nr.2, 300006 Timișoara, Roumanie, Phone: ++40256403070

<sup>c</sup>S.C. Catalysis Timișoara, str. Ștefan Octavian Iosif nr.24, 300117 Timișoara, Roumanie, Phone/Fax: ++40256209971

<sup>d</sup>Laboratoire Associé Francophone (LAF), Université Babes-Bolyai, Faculté de Chimie et Génie Chimique, str. Arany Janos, nr. 11, 400028 Cluj-Napoca, Roumanie, Phone: ++40264593833

Reçu le 9 septembre, 2008

On a étudié le comportement électrochimique des anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées pour l'utilisation à la dégradation des polluants phénoliques. Le comportement électrochimique des anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées à nonylphénols éthoxylés (NPE) a été étudié par voltammétrie cyclique (CV). On a utilisé les suivantes compositions électrodiodes: Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rapport molaire Sb:Sn dans la solution des précurseurs 3:97) (C1); Ti/RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rapport molaire Sb:Sn dans la solution des précurseurs 3:97) (C2) et Ti/RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rapport molaire Sb:Sn dans la solution des précurseurs 9:91) (C3). Les expériences ont été faites dans l'électrolyte support Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M et NFE avec un indice d'éthoxylation de 9, 16 et 40 (NF9, NF16 et NF40). La concentration du polluant a été de 100 mg L<sup>-1</sup>. Le potentiel de déchargement de l'oxygène a été plus grand à l'électrode C1 qu'aux compositions électrodiodes avec la couche intermédiaire de RuO<sub>2</sub> (les électrodes C2 et C3).

This paper deals with the electrochemical behaviour of modified SnO<sub>2</sub> anodes to be used for the degradation of phenolic compounds. The electrochemical behaviour of the modified SnO<sub>2</sub> anodes in the presence of nonylphenols ethoxylates (NPE) was studied by cyclic voltammetry (CV). The following electrodiode compositions were used: Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (molar ratio Sb:Sn in precursors solution 3:97) (C1); Ti/RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (molar ratio Sb:Sn in precursors solution 3:97) (C2) and Ti/RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (molar ratio Sb:Sn in precursors solution 9:91) (C3). The experiments were carried out in 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte and NFE with 9, 16 and 40 ethoxy units (NF9, NF16 and NF40). The pollutant concentration in the working solutions was 100 mg L<sup>-1</sup>. The oxygen evolution occurred at higher potential value on C1 electrode than the electrodiode compositions with intermediate layer of RuO<sub>2</sub> (*i.e.* C2 or C3 electrodes).

## INTRODUCTION

Les représentants les plus importants de la classe des surfactants nonioniques sont les nonylphénols éthoxylés (NFE). Les NFE et leurs produits de dégradation causent des réponses estrogéniques aux organismes aquatiques et voilà pourquoi ils sont classifiés comme disrupteurs endocrines.<sup>1-4</sup>

Les méthodes électrochimiques de dégradation des polluants organiques réfractaires représentent une alternative aux autres méthodes de dégradation.<sup>3,5-9</sup> Les années dernières les anodes stables en

dimensions (ASD) de différentes compositions sont utilisées de plus en plus dans l'électrochimie organique, les recherches étant conduites tant pour la compréhension des mécanismes réactionnels impliqués et aussi bien que pour le traitement des eaux usées.<sup>10-14</sup>

Les oxydes actifs des ASD sont parmi les plus versatiles électrocatalyseurs connus. Un des matériaux électrodiodes étudiés et en même temps prometteurs pour la dégradation des polluants organiques est SnO<sub>2</sub> ou SnO<sub>2</sub> modifié.<sup>15,16</sup> Les anodes en SnO<sub>2</sub> ou SnO<sub>2</sub> modifiées ont une grande

\* Corresponding author: [monica.ihos@chim.upt.ro](mailto:monica.ihos@chim.upt.ro)

surtension pour le déchargement de l'oxygène, ils génèrent des radicaux hydroxyles et ils ont un prix plus diminué par rapport aux oxydes des métaux précieux.

Le but de ce travail a été l'étude du comportement électrochimique des anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées par CV dans l'électrolyte support et en présence de NFE avec un indice d'éthoxylation de 9, 16 et 40 (NF9, NF16 et NF40). De même on a eu comme objectif la détermination de la valeur du potentiel de déchargement de l'oxygène afin d'établir la région de potentiel adéquate pour l'oxydation directe des ces polluants phénoliques.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le comportement des électrodes Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rapport molaire Sb:Sn dans la solution des précurseurs 3:97, C1) et Ti/RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rapport molaire Sb:Sn dans la solution des précurseurs 3:97, C2) dans l'électrolyte support et en présence de NF9, NF16 et NF 40 est présenté dans les figures 1 et 2. On remarque que les voltamogrammes cycliques en absence et en présence de NFE se superposent ce que dénote que l'oxydation du polluant organique pourrait se produire dans la région de potentiel du déchargement de l'oxygène.

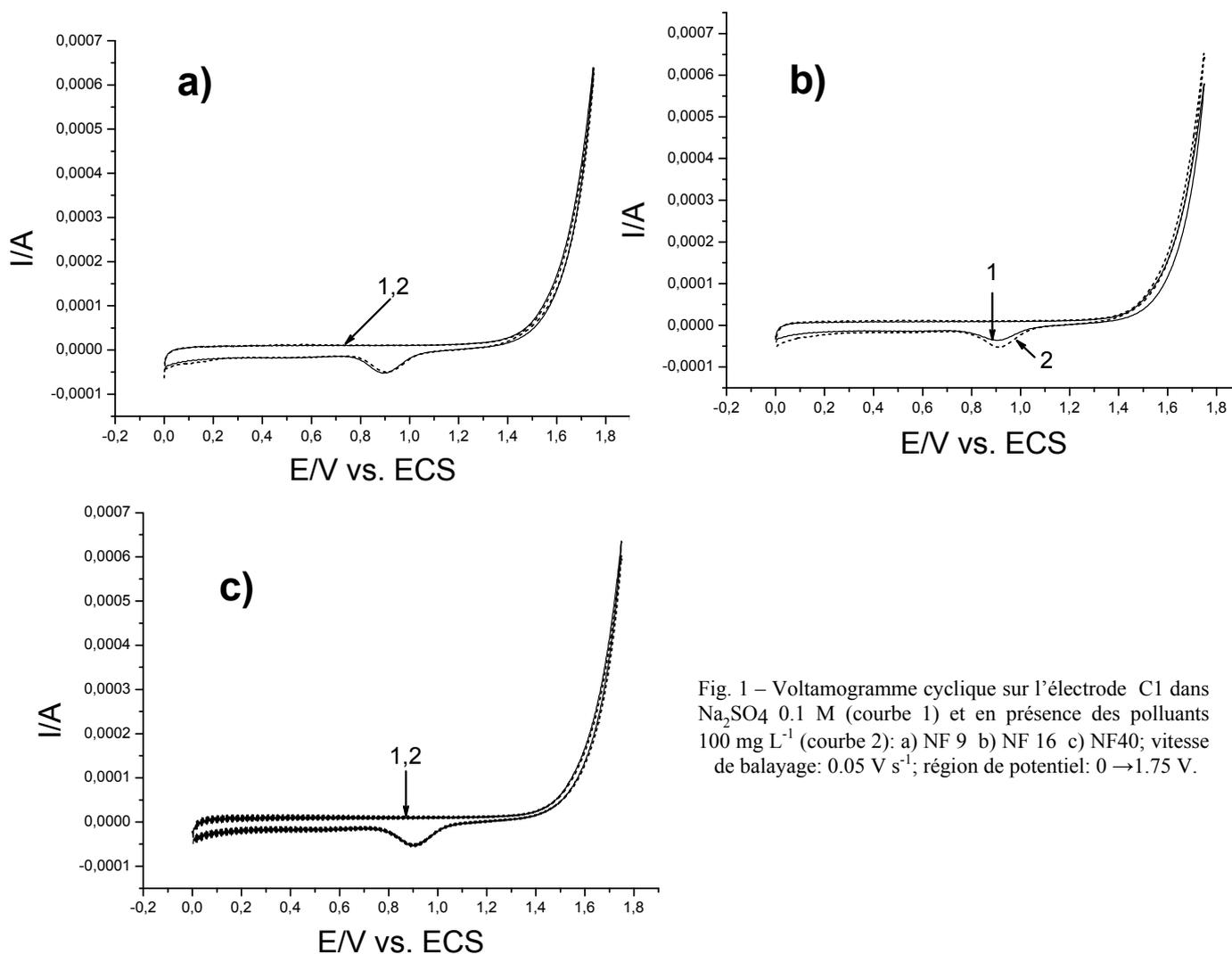


Fig. 1 – Voltamogramme cyclique sur l'électrode C1 dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (courbe 1) et en présence des polluants 100 mg L<sup>-1</sup> (courbe 2): a) NF 9 b) NF 16 c) NF40; vitesse de balayage: 0.05 V s<sup>-1</sup>; région de potentiel: 0 → 1.75 V.

La seule exception est le comportement de l'électrode C2 en présence de NF9. En présence de NF9 le déchargement de l'oxygène est déplacé vers des valeurs plus positives du potentiel (un déplacement de 0.05 V), donc l'électrode est

polarisée en présence du polluant ; la valeur plus réduite du courant dans la région de potentiel de déchargement de l'oxygène mène à l'hypothèse de l'adsorption du NF9 sur l'électrode.

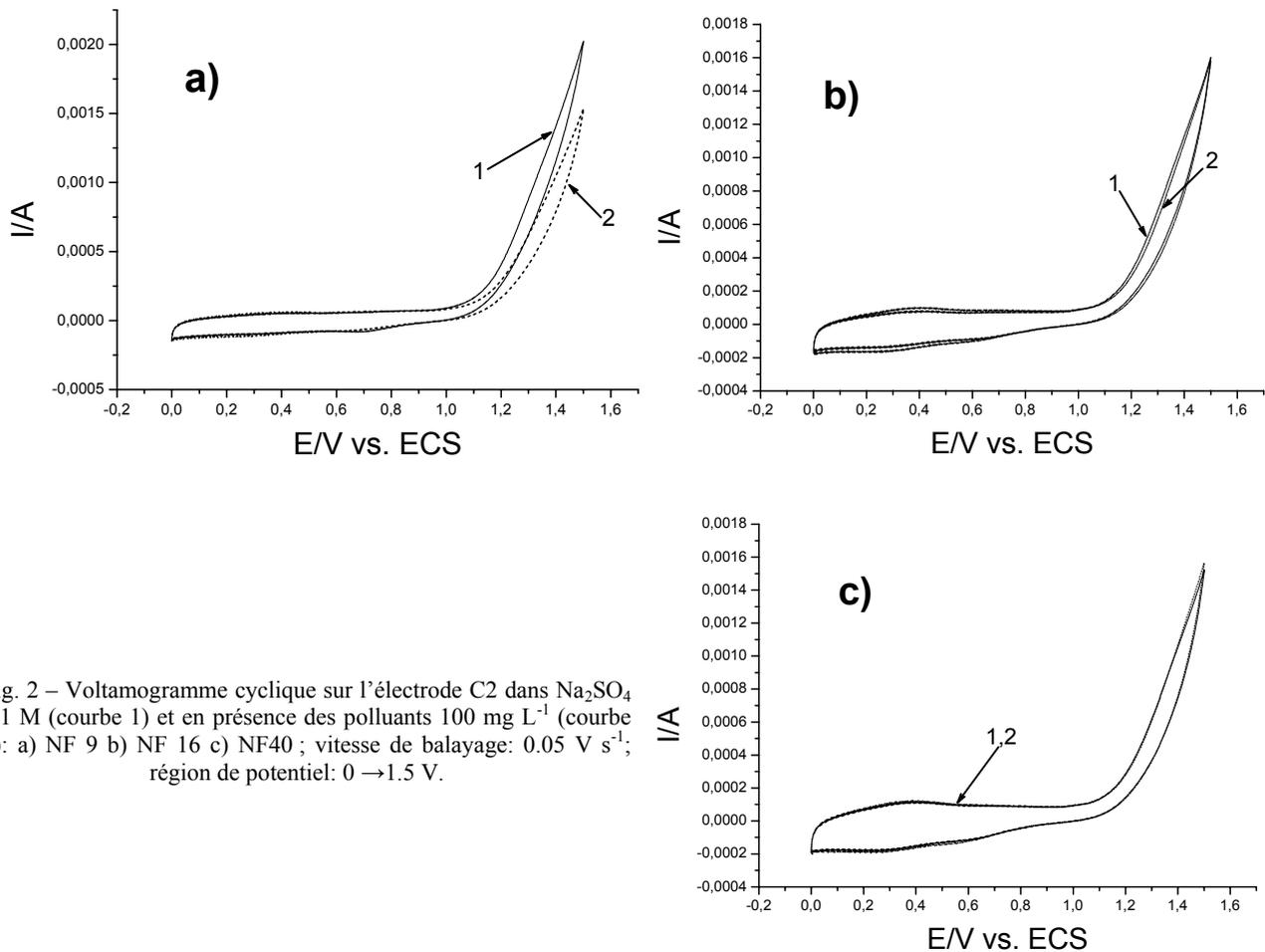


Fig. 2 – Voltamogramme cyclique sur l'électrode C2 dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (courbe 1) et en présence des polluants 100 mg L<sup>-1</sup> (courbe 2): a) NF 9 b) NF 16 c) NF40 ; vitesse de balayage: 0.05 V s<sup>-1</sup>; région de potentiel: 0 → 1.5 V.

Les voltamogrammes cycliques sur l'électrode C1 présentent un pic cathodique à environ 0.9 V/ECS. L'apparition de ce pic pourrait être attribuée à la réduction de l'intermédiaire résulté dans le processus d'oxydation de la surface de l'électrode dans la région de potentiel de déchargement de l'oxygène.<sup>17</sup> L'absence du pic anodique similaire, qui est probablement caché par le déchargement de l'oxygène, met en évidence le caractère irréversible du processus redox de l'état solide.

Il faut remarquer que le potentiel de déchargement de l'oxygène pour l'électrode C1 (environ 1.4 V/ECS) est plus positif que pour l'électrode C2 (environ 1.1 V/ECS), la deuxième électrode ayant la composition électrochimique avec couche intermédiaire de RuO<sub>2</sub>. Des résultats similaires pour les compositions électrochimiques Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou Ti/IrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été obtenus par Zanta.<sup>18</sup> En conséquence, la présence de la couche intermédiaire mène au déplacement du potentiel de déchargement de l'oxygène vers des valeurs moins positives.

Les expériences effectuées avec Ti/RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rapport molaire Sb:Sn dans la solution des précurseurs 9:91, C3) ont démontré que le comportement de l'électrode C3 dans l'électrolyte support et en présence de nonylphénols éthoxilés est similaire à celui de l'électrode C2 (on a illustré par le voltamogramme cyclique sur l'électrode C3 dans l'électrolyte support et en présence de NF40, figure 3).

La figure 4 montre le comportement électrochimique de l'électrode C3 dans l'électrolyte support avant et après l'addition des polluants jusqu'au potentiel de 1.5 V/ECS. On constate que jusqu'au potentiel de déchargement de l'oxygène se produit l'activation de l'électrode ; par l'utilisation répétée de l'électrode tant en présence de l'électrolyte support aussi bien qu'en présence des polluants et par balayages répétés s'accroît la présence des pics correspondants d'un processus d'oxydoréduction quasi réversible dans la couche des oxydes.

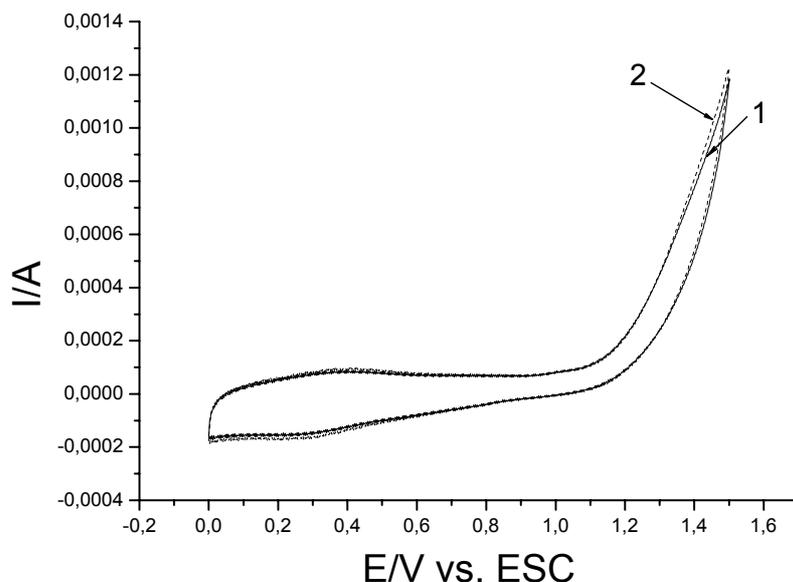


Fig. 3 – Voltammogramme cyclique sur l'électrode C3 dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M (courbe 1) et en présence de NF40  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (courbe 2); vitesse de balayage :  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ; région de potentiel:  $0 \rightarrow 1.5 \text{ V}$ .

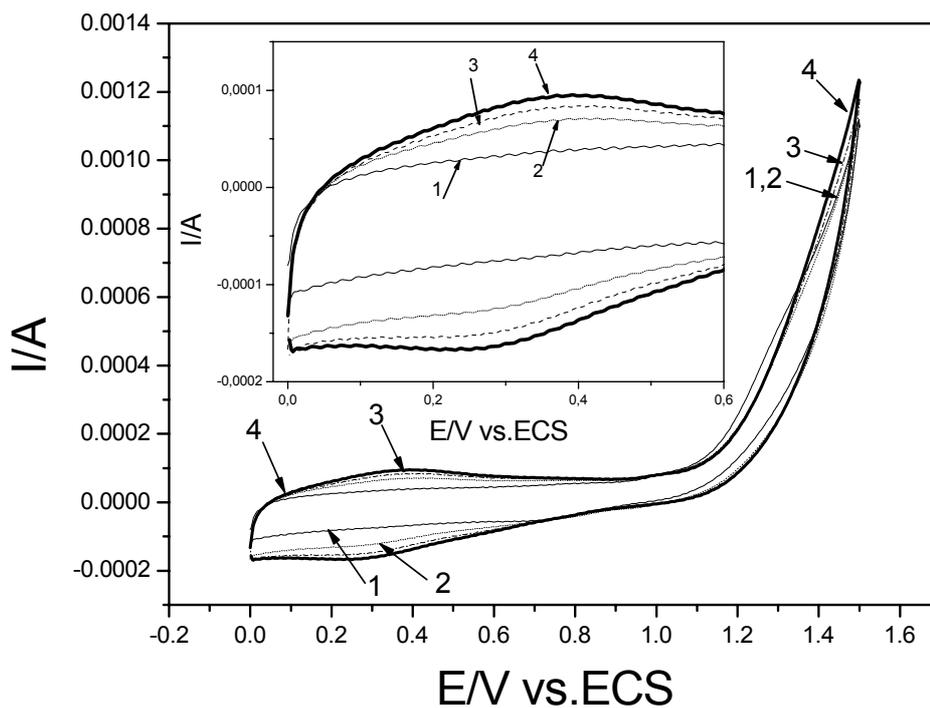


Fig. 4 – Voltammogramme cyclique sur l'électrode C3 dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M jusqu'au potentiel de 1.5 V/ECS ; vitesse de balayage :  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ; 1-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M avant l'addition des polluants ; 2-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M après l'addition de NF9 ; 3-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M après l'addition de NF16 ; 4-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M après l'addition de NF40.

On remarque aussi pour l'électrode C2 le processus d'oxydoréduction quasi réversible dans la couche des oxydes par l'utilisation répétée tant en présence de l'électrolyte support aussi bien qu'en présence des polluants (figure 5). Aussi, aux

potentiels plus positifs que 1.1 V/ECS pour les électrodes C2 et C3 est prépondérant le processus de déchargement de l'oxygène et l'influence du polluant est insignifiante.

Les voltammogrammes cycliques sur les électrodes fraîches de chaque composition en présence de l'électrolyte support, jusqu'au potentiel de 1.5 V/ECS, respectivement 1.75 V/ECS sont montrées dans la figure 6. On remarque que les électrodes C2, respectivement C3

présentent des courants de fond plus grands que l'électrode C1. Aussi, la région de potentiel où pourrait se produire l'oxydation directe est plus large pour l'électrode C1, situation désirée pour les processus d'oxydation.

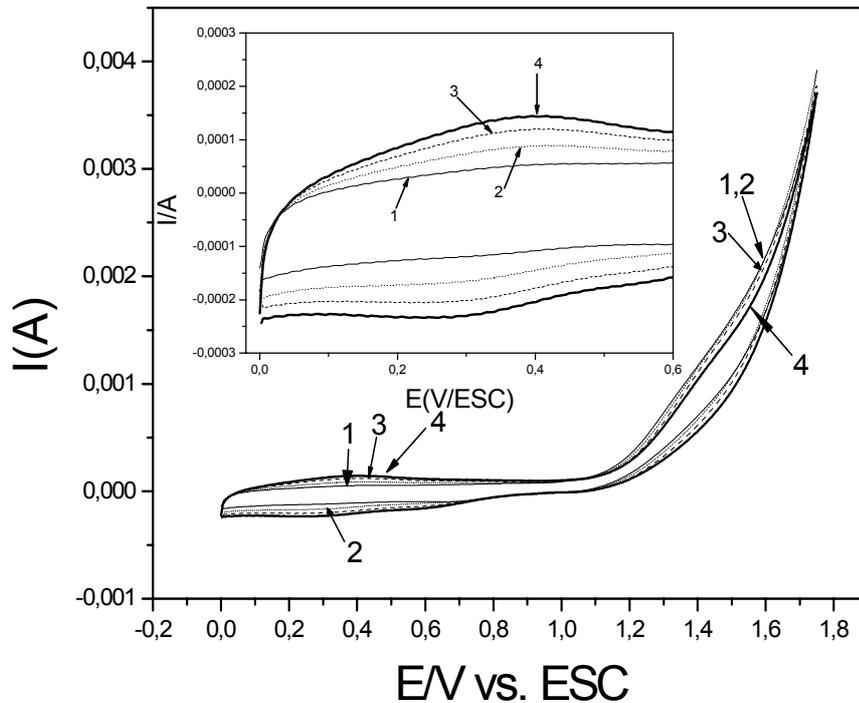


Fig. 5 – Voltammogramme cyclique sur l'électrode C2 dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M jusqu'au potentiel de 1.75 V/ECS ; vitesse de balayage : 0.05 V s<sup>-1</sup> ; 1- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M avant l'addition des polluants ; 2- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M après l'addition de NF9 ; 3- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M après l'addition de NF16 ; 4- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M après l'addition de NF40.

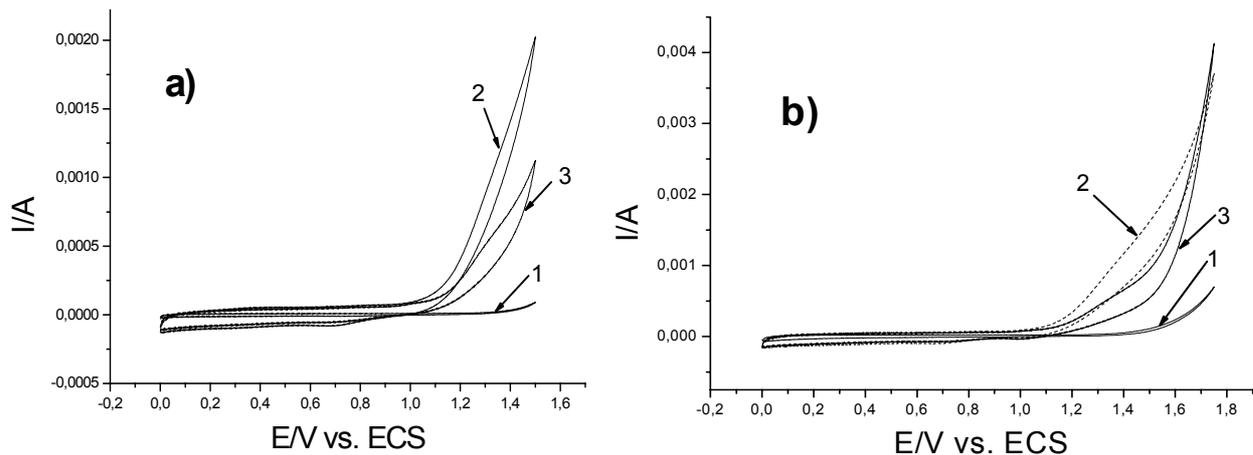


Fig. 6 – Voltammogrammes cycliques des compositions électrode dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M jusqu'au potentiel de: a) 1.5 V/ECS; b) 1.75 V/ECS; vitesse de balayage: 0.05 V s<sup>-1</sup>; 1- électrode C1; 2- électrode C2; 3 – électrode C3.

Les voltammogrammes cycliques aux anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées ont montré que l'oxydation directe de NF9, NF16 et NF40 n'est pas possible et que

l'oxydation pourrait se produire dans la région du potentiel de déchargement de l'oxygène. Pour vérifier si l'oxydation se produit on a effectué des

électrolyses dans une cellule équipée à des anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. On peut observer la diminution de la concentration résiduelle du polluant pour

chaque composition électrode par rapport à la concentration initiale (100 mg L<sup>-1</sup>). Ces résultats confirment que l'oxydation des NFE a eu lieu aux anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées.

Tableau 1

Les concentrations résiduelles de NF9, NF16 et NF40 pour 120 minutes d'électrolyse à des anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées

Composition électrode	Densité de courant/ A/m <sup>2</sup>	Polluant	Concentration résiduelle* mg L <sup>-1</sup>
C1	25	NF9	40.76
		NF40	71.53
C2	100	NF9	40.72
		NF16	53.89
		NF40	68.19
C3	100	NF9	19.92
		NF16	67.11
		NF40	74.74

\* la concentration initiale du polluant a été 100 mg L<sup>-1</sup>; la concentration résiduelle a été évaluée par détermination spectrophotométrique directe

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées ont été préparées en utilisant comme support le titane. Le sablage des fils en titan à diamètre 3 mm a été suivi par un traitement chimique avec de l'acide chlorhydrique technique pour 20 minutes à ébullition. Ensuite les fils ont été lavés avec de l'eau, eau distillée, alcool éthylique absolu (Chimopar Bucureşti).

Les fils ont été séchés en air et la solution des précurseurs a été appliquée sur leurs surfaces avec le pinceau. La solution des précurseurs a été obtenue par la dissolution de SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Aldrich) et SbCl<sub>3</sub> (Aldrich) dans alcool isopropylique (Chimopar Bucureşti). Le rapport molaire Sb:Sn dans la solution des précurseurs a été 3:97, respectivement 9:91.

Ensuite le matériel anodique a été séché à 110 °C dans l'étuve. Puis, le matériel anodique a été traité à 550 °C pour 10 minutes afin de décomposer les précurseurs.

Le cycle application à pinceau-séchage-décomposition thermique a été répété 15 fois. Finalement, on a appliqué un traitement thermique pendant 1 heure afin de stabiliser le film des oxydes.

Pour les compositions à couche en RuO<sub>2</sub>, on a appliqué sur les fils en titane une solution de RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (Fluka) dans alcool isopropylique, suivi par la décomposition thermique à 450 °C.

Pour les mesurages électrochimiques et le stockage des données on a utilisé un potentiostat/galvanostat AUTOLAB modèle PGSTAT 302 EcoChemie – Software GPES 4.9. Les conditions expérimentales ont été: électrolyte support Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M; vitesse de balayage 0.05 V s<sup>-1</sup>; contre-électrode Pt (1 cm<sup>2</sup>), et comme électrode de travail ASD constituée d'un fil (surface active 1 cm<sup>2</sup>); électrode de référence a été Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl<sub>sat</sub> et un pont de sel (KCl sat) avec agar-agar; la concentration des nonylphénols éthoxilés a été 100 mg L<sup>-1</sup>; température 22 °C.

Les voltamogrammes cycliques ont été enregistrés dans l'ordre suivant: 1. dans l'électrolyte support; 2. en présence de NF9; 3. dans l'électrolyte support; 4. en présence de NF16; 5. dans l'électrolyte support; 6. en présence de NF40; 7. dans l'électrolyte support.

Les électrolyses des solutions de NFE en l'électrolyte support ont été effectuées dans une cellule à deux anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées et trois cathodes en acier inoxydable. Les anodes ont eu une surface active de 38 cm<sup>2</sup> et la distance entre les électrodes a été 1 cm. La concentration de NFE a été 100 mg L<sup>-1</sup> dans l'électrolyte support Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M.

La concentration résiduelle de NFE a été évaluée par détermination spectrophotométrique directe en utilisant des courbes de calibration. Les spectres ont été enregistrés avec un spectrophotomètre UV-VIS Jasco V530 piloté par un ordinateur.

## CONCLUSIONS

Les anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées ont été étudiées par CV pour obtenir des informations sur le comportement électrochimique dans l'électrolyte support Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M et en présence de nonylphénols éthoxilés (NF9, NF16, NF40).

Le potentiel de déchargement de l'oxygène à l'électrode Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1.4 V/ECS) est plus positif qu'aux compositions électrodes avec couche intermédiaire de RuO<sub>2</sub> (1.1 V/ECS).

Les processus anodiques qui ont lieu aux électrodes mènent aux processus redox dans la couche des oxydes qui contribuent à l'amplification du courant de fond.

L'allure des voltamogrammes cycliques n'a pas été modifiée en présence de NFE vs. l'électrolyte support ce que suggère que l'oxydation des polluants puisse se produire en même temps avec le déchargement de l'oxygène et ainsi l'oxydation directe des NFE n'a pas lieu aux compositions électrode étudiées.

La diminution de la concentration de NF9, NF16 et NF40 pendant les électrolyses a démontré que l'oxydation de ces polluants phénoliques a eu lieu aux anodes en SnO<sub>2</sub> modifiées, en même temps avec le déchargement de l'oxygène. La concentration résiduelle des NFE arrive à (40-20)% pour le NF9, sur les électrodes Ti/RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

*Remerciements* : Les auteurs remercient l'Autorité Nationale pour la Recherche Scientifique pour le support financier accordé par le Programme de Recherche d'Excellence, les recherches effectuées en ayant déroulées par le projet 68/2006 Matnantech CEEX.

### BIBLIOGRAPHIE

1. J. Kim, G.V. Korshin et A. B. Velichenko, *Water Res.*, **2005**, *39*, 2527-2534.
2. G. Gatidou, N. S. Thomaidis, A. S. Stasinakis et T. D. Lekkas, *J.Chromatogr. A*, **2007**, *1138*, 32-41.
3. A. F. Martins, M. L. Wilde, T. G. Vasconcelos et D. M. Henriques, *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, *50*, 249-255.
4. U. Zoller, *Environ. Int.*, **2006**, *32*, 269-272.
5. H. Kuramitz, J. Saitoh, T. Hattori et S. Tanaka, *Water Res.*, **2002**, *36*, 3323-3329.
6. H. Habazaki, Y. Hayashi et H. Konno, *Electrochim.Acta*, **2002**, *47*, 4181-4188.
7. M. Panizza et G. Cerisola, *Electrochim. Acta*, **2003**, *48*, 1515-1519.
8. X. Chen, F. Gao et G. Chen, *J. Appl. Electrochem.*, **2005**, *35*, 185-191.
9. C. Badellino, C. A. Rodrigues et R. Bertazzoli, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *B137*, 856-864.
10. D. Rajkumar et K. Palanivelu, *J. Hazard.Mater.*, **2004**, *B113*, 123-129.
11. B. J. Hernlem, *Water Res.*, **2005**, *39*, 2245-2252.
12. Y. Yavuz et A. S. Koparal, *J. Hazard.Mater.*, **2006**, *B136*, 296-302.
13. B. Wang, W. Kong et H. Ma, *J. Hazard.Mater.*, **2007**, *146*, 295-301.
14. D. Rajkumar, B. J. Song et J.G. Kim, *Dyes Pigments*, **2007**, *72*, 1-7.
15. A. Wang, J. Qu, H. Liu et J. Ge, *Chemosphere*, **2004**, *55*, 1189-1196.
16. P. A. Carneiro, M. E. Osugi, C. S. Fugivara, N. Boralle, M. Furlan et M. V. B. Zanoni, *Chemosphere*, **2005**, *59*, 431-439.
17. B. Correa-Lozano, Ch. Comminellis et A. de Battisti, *J. Appl. Electrochem*, **1996**, *26*, 683-688.
18. C. L. P. S. Zanta, P.A. Michaud, Ch. Comminellis, A. R. de Andrade et J. F. C. Boodts, *J. Appl. Electrochem*, **2003**, *33*, 1211-1215.

