

L'ÉLECTROOXYDATION DU PHÉNOL. VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE

LIVIU ONICIU*, CARMEN GONCEA

ABSTRACT. The electrochemical oxidation of phenol at a platinum anode using linear sweep cyclic voltammetry was studied. The oxidation potential of phenol in 0,1M H₂SO₄ medium and in 1M NaOH solution, together with the mediated oxidation potential of phenol with K₃Fe(CN)₆, in alkaline medium were determined.

INTRODUCTION

L'électrooxydation du phénol présente un intérêt écologique pour la purification des eaux industrielles résiduelles [1-4] et pour la préparation de certains produits d'oxydation comme l'hydroquinone ou la benzoquinone [5].

Les anodes utilisées pour l'oxydation anodique du phénol ont été: Pt, graphyde, Au et PbO₂ [6].

La méthode utilisée a été la voltammétrie cyclique.

Études antérieures [7] ont montré que l'électrooxydation du phénol à un potentiel de 0,5 V/EHN.

Employant la même méthode d'investigation, nous avons étudié l'électrooxydation du phénol sur anode de platine, en milieu acide (H₂SO₄ 0,1M) et basique (NaOH 1M), ainsi que l'électrooxydation médiée du phénol avec K₃Fe(CN)₆ en milieu basique.

Expérimental

Les substances employées ont été de pureté analytique et ont été dissoutes dans l'eau doublement distillée.

Les mesures voltamétriques ont été effectuées utilisant une cellule à trois électrodes: électrode de travail, électrode de référence (l'électrode de calomel saturé) et la contreélectrode en platine.

L'électrode de travail a été un disque en platine ayant le diamètre de 1mm; après chaque expérimentation il y a avait polissage mécanique avec du papier émeri et rinçage à l'eau distillée.

Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de calomel saturé. La vitesse de balayage (v), la sensibilité (S) et les limites du potentiel explorées sont spécifiées sur les voltamogrammes obtenues.

* Université Babeș-Bolyai, Faculté de Chimie et Génie Chimique, 11, Arany Janos, 3400, Cluj-Napoca, Roumanie.

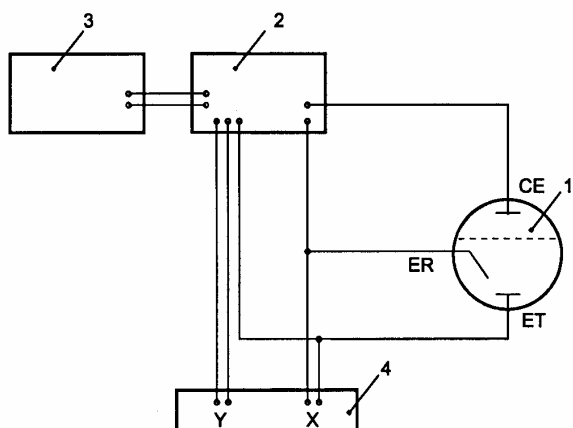


Fig. 1. Le montage expérimental employé dans les mesures de voltammétrie cyclique

- 1 - la cellule expérimentale:
 ET = l'électrode de travail (Pt)
 ER = l'électrode de référence (calomel saturé, ECS)
 CE = le contreélectrode (Pt)
- 2 - le potentiostat
- 3 - le générateur de signal du type PS₃
- 4 - l'enregistreur X-Y du type Recorder, Moseley 135 AM

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'électrooxydation du phénol en milieu acide

L'électrooxydation du phénol en milieu de H₂SO₄ 0,1M sur Pt a lieu à un potentiel de 0,2 V/ECS ou 0,447 V/EHN (figure 2).

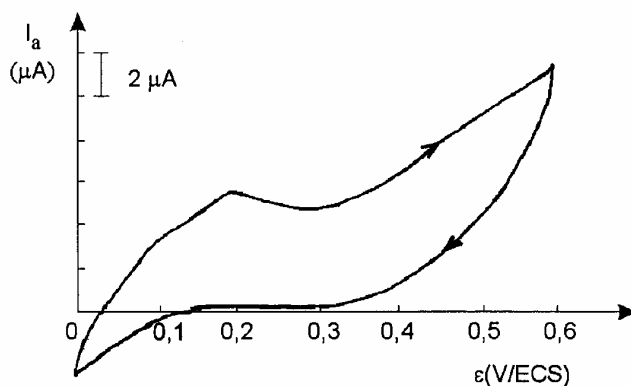


Fig. 2. Voltamogramme du phénol 10⁻² M en solution de H₂SO₄ 0,1 M à v=60mV/s et S=0,1 mA/V.

L'électrooxydation du phénol en milieu basique

En milieu de NaOH 1M, le phénol est oxydé sur l'électrode de Pt à un potentiel de 0,27 V/ECS ou 0,5 V/EHN (figure 3).

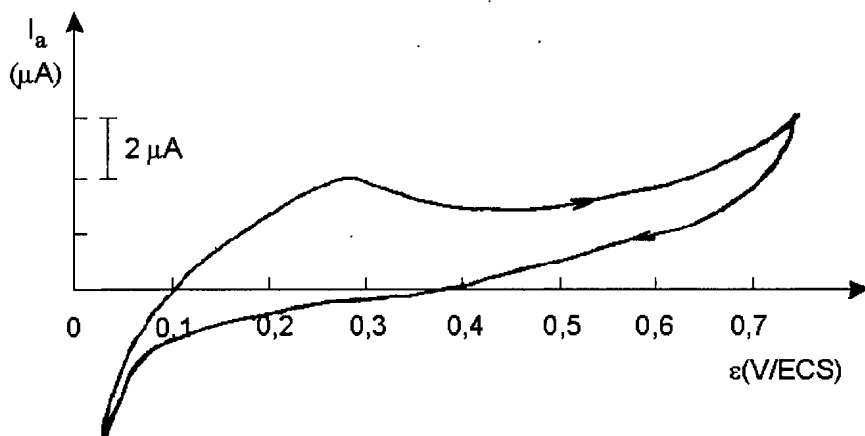


Fig. 3. Voltammogramme du phénol 10^{-2} M en solution de NaOH 1M à $v=60\text{mV/s}$ et $S=0,1\text{ mAV}$.

Sur l'électrode disque tournant de Pt, en milieu de NaOH 1M, le phénol présente un maximum d'oxydation dont la hauteur diminue avec le nombre de cycles (figure 4). Ce fait peut être une preuve de la formation d'une pellicule de polymère, le transfert de charge ayant lieu à travers de celle-ci [8-10].

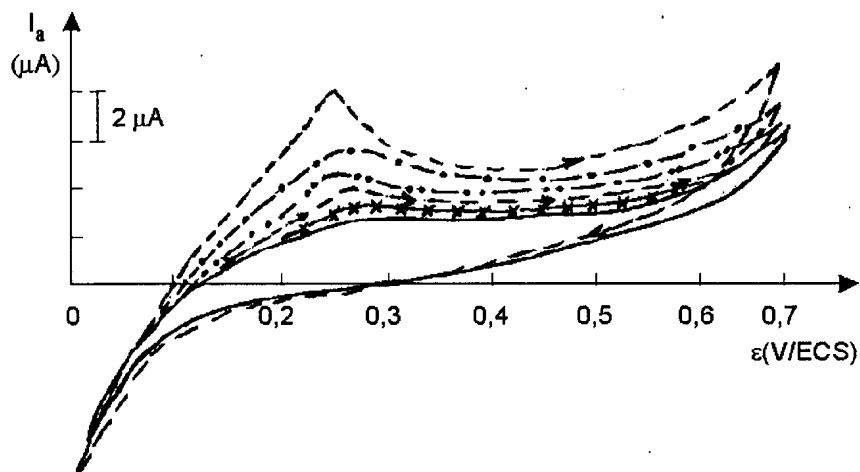


Fig. 4. Voltammogramme du phénol 10^{-2} M en solution de NaOH 1M sur disque tournant de Pt à $v=60\text{mV/s}$ et $S=0,1\text{ mAV}$.

De même, on observe dans la figure 4, qu'une augmentation de la vitesse de rotation du disque de 1600 à 1800 rotations/minute n'influence pas la valeur du courant limite d'oxydation du phénol. Celle-ci est une preuve pour une cinétique d'ordre zéro et s'expliquerait par la formation de la pellicule de polymère sur l'anode [8-10].

Si on compare les voltamogrammes des figures 2 et 3, on constate que le courant limite d'oxydation en milieu basique est plus petit que celui du milieu acide. On considère [11] que cette diminution de courant limite serait due à l'adsorption d'oxygène plus forte en milieu basique et qui concourt l'électrosorption du phénol à l'anode. D'autres [8, 12] affirment que la diminution du courant limite est due à certains produits solubles, fixés par adsorption sur l'électrode.

L'électrooxydation médiée du phénol avec $K_3Fe(CN)_6$

La voltamogramme du système $K_3Fe(CN)_6 10^{-3} M - K_4Fe(CN)_6 10^{-3} M$ en solution de NaOH 1M sur Pt est illustrée dans la figure 5; le maximum d'oxydation du $Fe(CN)_6^{4-}$ est à 0,26 V/ECS et le maximum de réduction du $Fe(CN)_6^{3-}$ à 0,24 V/ECS.

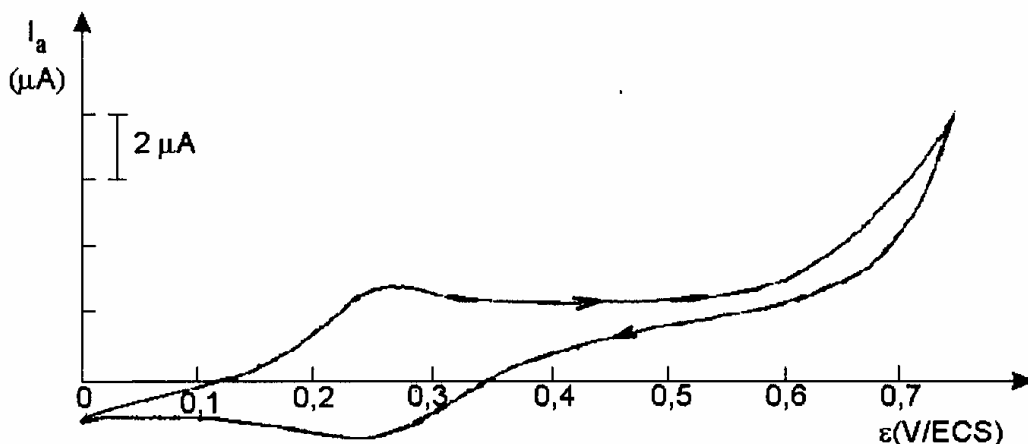


Fig. 5. Voltamogramme du système $K_3Fe(CN)_6 10^{-3} M - K_4Fe(CN)_6 10^{-3} M$ en solution NaOH 1M à $v=60mV/s$ et $S=0,1 mA/V$.

L'électrooxydation médiée du phénol avec $K_3Fe(CN)_6$ en milieu basique (NaOH 1M) est illustrée dans la figure 6.

On constate des déplacements petits vers des valeurs plus grandes autant du maximum d'oxydation du $Fe(CN)_6^{4-}$, de 0,26 V/ECS à 0,3 V/ECS que du maximum de réduction du $Fe(CN)_6^{3-}$, de 0,24 V/ECS à 0,31 V/ECS.

Le maximum d'oxydation du phénol se superpose sur celui d'oxydation du $Fe(CN)_6^{4-}$, parce que les potentiels sont très proches. De même, la diminution du courant limite d'oxydation du phénol pourrait être due à la formation d'un complexe entre $C_6H_5O^-$ et $Fe(CN)_6^{3-}$.

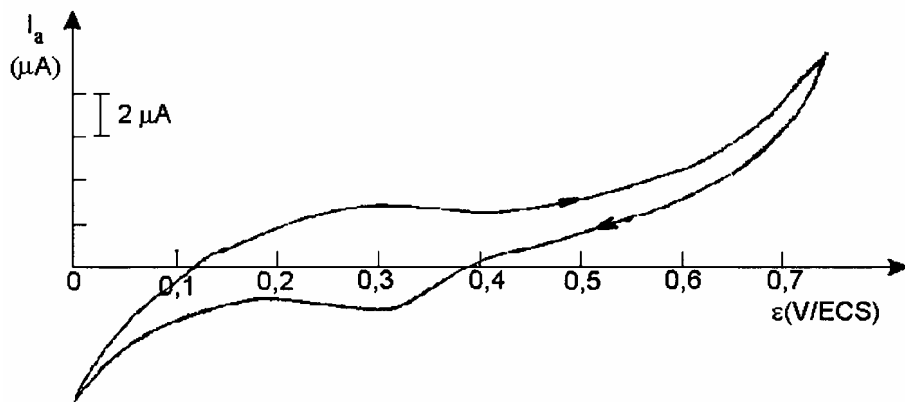


Fig. 6. Voltamogramme du système phénol 10^{-2} M- $K_3Fe(CN)_6$ 10^{-3} M - $K_4Fe(CN)_6$ 10^{-3} M en solution NaOH 1M à $v=60$ mV/s et $S=0,1$ mA/V.

Les résultats concernant l'électrooxydation du phénol à l'anode de platine dans des conditions expérimentales différentes conduisent aux conclusions suivantes:

- Le potentiel obtenu correspondant à l'oxydation anodique du phénol sur Pt, en milieu acide et basique, concorde très bien avec ceux obtenus par d'autres auteurs, à savoir 0,5 V/EHN.

- L'électrooxydation du phénol en milieu basique a lieu avec la formation d'une pellicule de polymère, ce fait étant constaté aussi par d'autres auteurs.

- L'oxydation électrochimique du phénol médiée par $K_3Fe(CN)_6$ en milieu basique n'est pas facile à relever parce que le potentiel d'oxydation du $Fe(CN)_6^{4-}$ en milieu basique est proche du potentiel d'oxydation du phénol.

REFERENCES

1. H. Scharifian, D.W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, **133**, 921.
2. Ch. Comninellis, E. Plattner, *Chimia*, 1988, **42**, 250.
3. Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 1993, **23**, 108.
4. Ch. Comninellis, A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, 23.
5. C. Oloman, *A.I. Ch. E. Symposium Series*, 1981, **77**, 264.
6. T.A. Kharlamova, G.A. Tederadze, *Uspehii. Khim.*, 1987, **56** (1), 29.
7. A. Avrutskaya, M.Y. Fioshin, *Zh. Prikl. Khim.*, 1967, **42**, 2294.
8. I. Izumi, M. Oue, A. Kunugi, *Memories of the Faculty of Engineering Osaka*, 1980, **21** (21), 131.
9. T. Fichter, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1924, **45**, 107.

10. B. Fleszar, J. Ploszynska, *Zeszyty naukowe politeh. slaskiej*, 1979, **91**, (631), 327.
11. G.D. Levina, G.M. Kolosova, Ju.B. Vasilev, *Electrokhimija*, 1977, **13**, 1056.
12. T. Shimizu, A. Kunugi, Sh. Nagaura, *Denki Kagaku*, 1975, **43** (5), 269.