



DÉGRADATION ÉLECTROCHIMIQUE DE LA LIAISON –N=N– : ÉTUDE DES PARAMÈTRES SUR UNE MOLÉCULE MODÈLE, METHYLORANGE♦

Maria Jitaru*, Marian Stan, Mihaela Hurducas

*Université Babes-Bolyai Cluj-Napoca, Roumanie
Faculté de Chimie et Génie Chimique, Laboratoire Associé Francophone
11, rue Arany Janos, 400028 Cluj-Napoca, Roumanie*

*Correspondance : mjitaru@chem.ubbcluj.ro, Tel. (40264)593833

Abstract: The main purpose of this paper is the electrochemical oxidation of azo linkage –N=N– and to obtain some data regarding the electrochemical behavior of Methyl Orange on different electrodes and conditions (pH, electrolytes, concentrations). Different electrode materials, like CV (glassy carbon), Hg and BDD (boron doped diamond) were used to investigate the electrochemical behavior of the mono-azo dye, especially of a model molecule methyl orange, but also for other substituted azo dyes. The results obtained from the voltamograms are useful to establish the influence of the factors mentioned earlier, on the discoloration yield.

Keywords: *electrochemical oxidation, cyclic voltammetry, azo dyes.*

INTRODUCTION

Les colorants azoïques sont des composés qui contiennent la liaison chromophorique azo (–N=N–) [1]. Les eaux résultées après les processus technologiques, avant leur

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

déversage dans l'environnement, doivent être traitées, parce que si les colorants arrivent dans l'environ ils actionnent comme des polluants. Les méthodes électrochimiques peuvent être utilisées comme un troisième traitement pour la décoloration de ces eaux qui contiennent des colorants, connaissant leur toxicité envers l'environnement (colorants textiles) ou envers la santé de l'homme (colorants alimentaires) [2]. Les données de la littérature montrent que la majorité de colorants azoïques sont réduits aux amines correspondantes, par un processus de $4e^-$ et $4H^+$, en passant par une forme intermédiaire hydraso instable [3]. L'oxydation électrochimique des composés qui contiennent des groupements azo dirige soit à l'obtention des intermédiaires instables qui participent aux réactions de polymérisation et mènent à la passivation de la surface de l'électrode, soit à l'obtention des produits d'oxydation totale. Ce qui dépend de la nature et de la position des groupements attachés au noyau benzénique [4] et de l'activité électrocatalytique des électrodes [5, 6].

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

On a suivi par voltammétrie cyclique, l'influence de différents facteurs (nature du matériel d'électrode, pH, concentration) sur la réduction électrochimique, en milieu de tampon Britton Robinson, sulfate de sodium 0,1 M pour le méthylorange (I) et milieu non-aqueux, acétonitrile, 0,1 SQA et EtOH/H₂O : 1/1- 3/2 pour les colorants insoluble (II) et (III) à l'aide du système électrochimique BAS 100W et Autolab PGSTAT 12. Les données voltampérométriques ont été utilisées pour établir l'influence des facteurs mentionnés sur la vitesse de dégradation du colorant par oxydation et par réduction électrochimique. Finalement, sur la base des renseignements obtenus la décoloration de méthylorange et des colorants nitro-azoïques a été suivi en mesurant le décroissement du curen durant l'électrolyse dans des conditions potentiostatiques ; le double contrôle a été assuré par UV-Vis (Pye Unicam Helios β). Les électrolyses ont été réalisées dans des cellules différentes (A, B, C) : type filtre-presse à circulation, Microflowcell produit par Electrocell, nommé ici (A) ; dans une cellule de taille différente sous agitation magnétique (Figure 1), $V = 100 \text{ cm}^3$, à diaphragme Nafion, nommé ici (B) ; dans une cellule à DDB électrodes nommé ici (C) [5, 6].

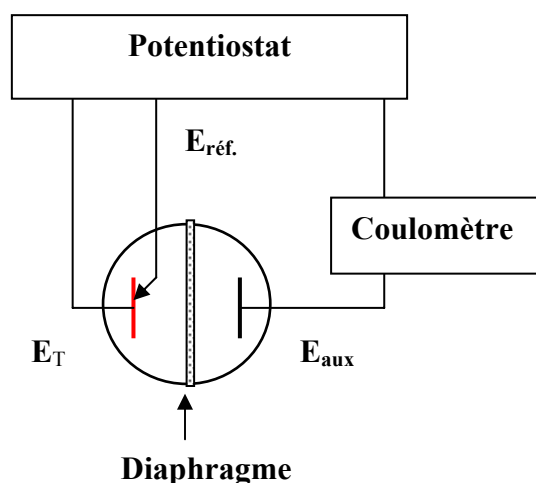
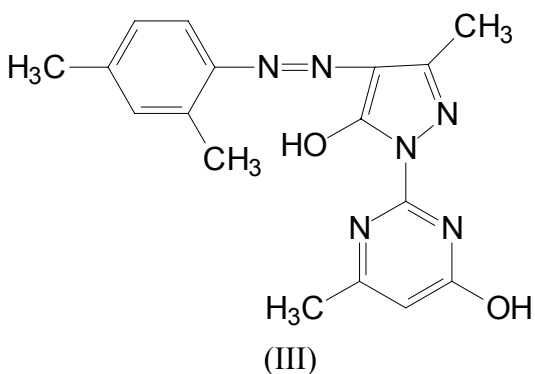
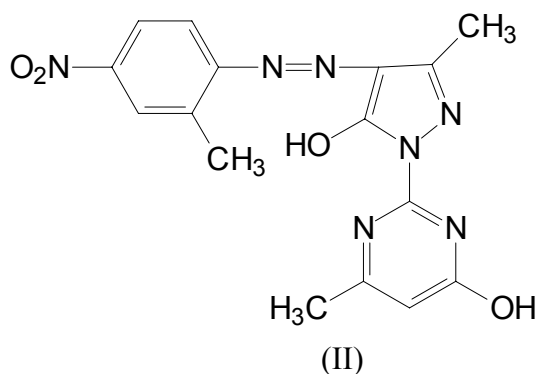
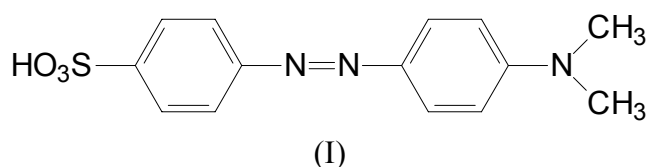


Figure 1. Montage expérimental pour l'électrolyse à potentiel contrôlé

L'évolution du degré de toxicité de la solution est déterminée par mesure du Carbone Organique Total (COT) et de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) à l'aide de l'Analyseur de Carbone Organique Total et Azote Total LIQUITOC – Elementar Analysensysteme et l'INOLAB 740 Terminal Oxygen – BOD meter – WTW.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La molécule modèle de méthylorange (I) et deux autres colorants ayant la même structure, substitué avec le groupement nitré (II) ou non- substitué (III) ont été étudié dans le but d'établir l'influence de la structure sur la réponse voltampérométrique du chromophore –N=N–, respectivement sur leur réactivité électrochimique.



Comportement voltampérométrique de méthylorange et des colorants nitro-azoïques

Le comportement voltampérométrique a été suivi aux vitesses du balayage entre 50mV/s et 1V/s. Dans la Figure 2 il y a seulement les vitesses pour lesquelles on a obtenu une dépendance linéaire du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. En accord avec l'équation Randles-Sevcik (1) suite à cette linéarité on peut dire que le transport des charges vers la surface de l'électrode se passe par diffusion:

$$i_{pic} = 2.687 \times 10^5 \times n^{3/2} \times v^{1/2} \times D^{1/2} \times A \times C \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

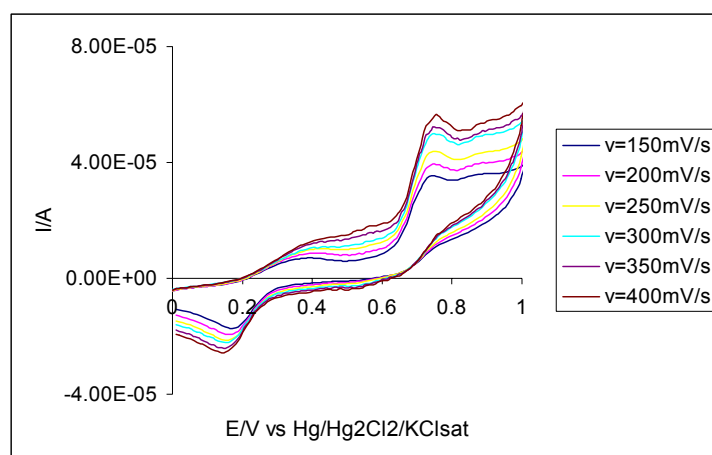


Figure 2. Les voltammogrammes cycliques de méthylorange $10^{-3} M$ aux différentes vitesses du balayage (Na_2SO_4 0,1 M, pH=7).

On peut bien observer (Figure 2) l'oxydation du groupement azo en deux étapes : la première mono-électronique quasi-réversible ($\Delta E = 150-200$ mV), dans le domaine de potentiel moins positif (200-500 mV vs. ECS, en dépendant de pH et de la nature d'électrode) et la deuxième étape irréversible aux potentiels plus positifs (700-900 mV vs. ECS).

Les colorants (II) et (III) sont soluble seulement dans le milieu hydro-alcoolique (1 : 1) et dans des solvants organiques (*voir* acétonitrile) mais leur solubilité reste toujours faible (10^{-5} - 10^{-4} M). Suite à leur structure et aux interactions électroniques intramoléculaires (processus de forte conjugation), en oxydation les colorants (II) et (III) ne donnent pas des pics bien évidentes ; on peut observer la dégradation continue des produits (II et III) suite à l'oxydation continue de leur structure conjuguée. Par contre la décoloration des solutions par réduction montre clairement, pour le produit (III) qui n'est pas substitué avec le groupement nitré) deux étapes de réduction de la liaison azo situées à $-(600-800$ mV vs ECS), respectivement à $> (-1,2$ mV vs ECS), Figure 3.

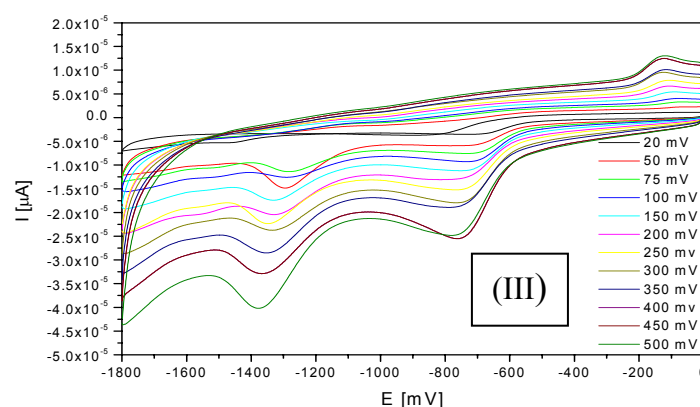


Figure 3. Les voltammogrammes cycliques de (III) $10^{-4} M$ en milieu alcool : eau 3 : 2 ; KCl 0,1 M, $v = 100$ mV/s sur charbon vitreux

Dans le milieu d'acétonitrile, les étapes de réduction sont moins séparées pour le produit nitré (II) fortement conjugué et les processus se déroulent aux potentiels plus positifs, (Figure 4). La réduction du groupement nitré a lieu après 1300 mV.

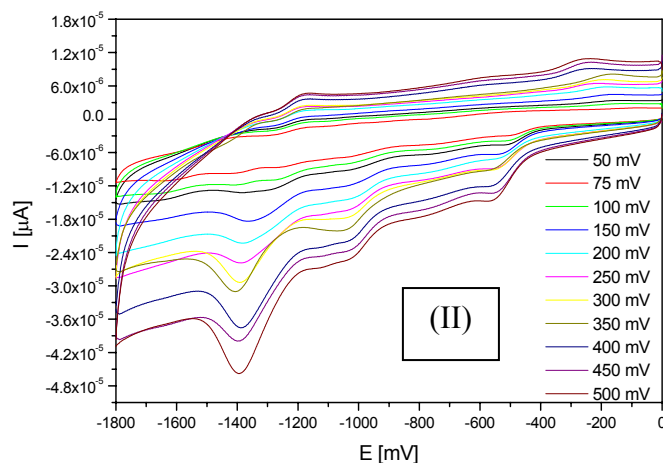


Figure 4. Les voltammogrammes cycliques de (II) $10^{-4}M$ en milieu AN et 0,1 M SQA

Les différences apparaissantes entre les voltammogrammes cycliques du Méthyle Orange en milieu acide, neutre et basique, Figure 5 sont dues à la forme de Méthyle Orange en fonctions de pH et à la distribution différente des protons en milieu acide et basique.

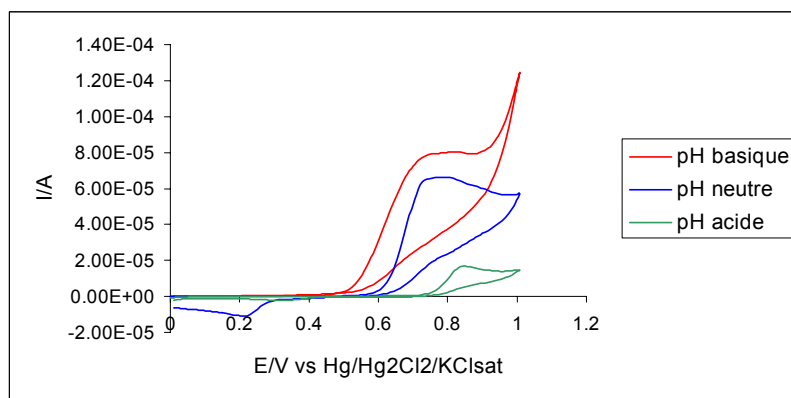
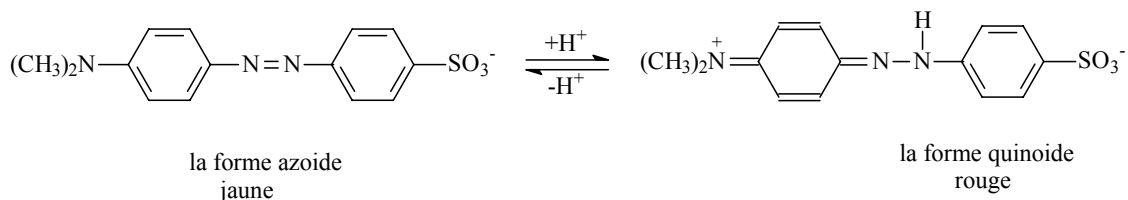


Figure 5. La variation de courant d'oxydation de Méthyle Orange $10^{-3}M$ en fonction de pH sur (BDD). Conditions ($v = 100 \text{ mV/s}$; pH basique NaOH 0,1 M et Na_2SO_4 0,1 M ; pH acide H_2SO_4 0,1 M et pH neutre Na_2SO_4 0,1 M)

Sur la base des données voltampérométriques, présentées brièvement ci-dessus, on peut conclure que :

- L'oxydation totale des colorants a lieu aux potentiels assez positifs, immédiatement avant ou presque en même temps avec le dégagement de l'oxygène ;
- La réduction du groupement azo peut être réalisée sélectivement avant la réduction du groupement nitré, mais on ne peut pas réaliser seulement la réduction du groupement nitré dans le but de préparer de nouvelles amines, produit de star pour la synthèse d'autres colorants.
- Le meilleur matériel d'électrode pour l'oxydation totale est le BDD (Diamant dopé au bore) [5,6].

Contrôle du processus d'électrolyse des colorants

L'intensité de pique est directe proportionnelle avec la concentration de Méthyle Orange, en concordance avec l'équation Randles-Sevcik, Figure 6 et par suite, on peut contrôler le processus de disparition du colorant durant l'électrolyse par voie électrochimique (polarographie et voltammétrie cyclique), Figure 6.

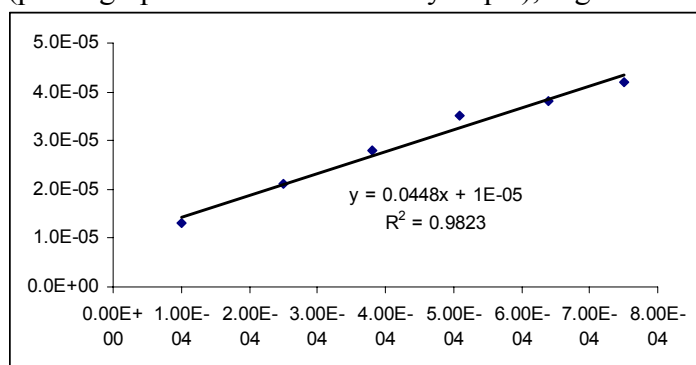


Figure 6. La variation de courant de Méthyle Orange 10^{-3} M en fonction de concentration

Parallèlement, le contrôle par spectrophotométrie UV-Vis a été fait durant l'électrolyse :

$$\Lambda(I) = 465 \text{ nm}, R^2=0,9823; \Delta\text{concentration:}(10^{-4}\text{-}8.10^{-4})\text{M}$$

$$\Lambda(II)^* = 197 \text{ nm}, R^2=0,9982; \Lambda(III)^* = 197 \text{ nm}, R^2=0,9890;$$

* en milieu hydro-alcoolique 1:1; domaine de concentration 10^{-5} - 10^{-4} M.

L'évolution du (COT) et de la (DCO) ont été au début et durant l'électrolyse.

Discoloration des solutions par l'électrolyse

Les électrolyses potentiostatiques et/ou intentiostatiques ont été faites dans des conditions présentées dans le Tableau 1.

A la fin de l'électrolyse, l'absorbance de la solution de Méthyle Orange a enregistré une diminution de 99,45% et seulement d'environ 85,5% pour les autres deux colorants (I et II), en dépendant des conditions, Tableau 2.

Tableau 1. Conditions d'électrolyse

Expéri- mente	Composé étudié	Electrolyte	Electrode du travail	Celulle	E _{imposé} [V vs ECS]	I _{imposé} (A)
1	(I)	Aqueux pH = 3,45	CV	A	+ (0,9±0,05)	-
2		Aqueux pH = 2,8±0,2	Hg	B	- (0,8±0,05)	-
3		Aqueux pH = 7,0±0,2	BDD	C	-	0,5
4	(II)	EtOH:H ₂ O = 1:1 pH = 3,45±0,2	CV	A	- (1,2±0,05)	-
5		EtOH:H ₂ O = 1:1 pH = 6,2±0,2	CV	B	+(1,3±0,05)	-
6		EtOH:H ₂ O = 1:1 pH = 3,45±0,2	Hg	B	-	0,5
7	(III)	EtOH:H ₂ O=1:1 pH=3,45±0,2	CV	A	- (1,2±0,05)	-
8		EtOH:H ₂ O = 1:1 pH = 6,2±0,2	CV	B	+(1,3±0,05)	-
9		EtOH:H ₂ O = 1:1 pH = 3,45±0,2	Hg	B	-	0,5

Durée du chaque électrolyse : 6 heures ;

Débit d'électrolyse pour le montage à circulation : 168 L/h.

Tableau 2. Disparition des colorants après l'électrolyse

Expéri- mente	Composé étudié	% de disparition du colorant		
		suivi UV-Vis	suivi VC (i _p)	% de diminution de COT
1	(I)	90	91	92,2
2		95	94	-
3		98	96	97,2
4	(II)	80	82	-
5		83	82	86,7
6		91	89	-
7	(III)	85	83	-
8		89	87	85,6
9		90	88	-

On peut conclure que le DDB est le meilleur matériel d'électrodes pour la minéralisation (oxydation totale) des colorants azoïques. D'autre part, après la réduction sur nappe de Hg (expériences 2, 6 et 9) on a obtenu des pourcentages de disparition des colorants, par réduction électrochimique supérieurs à 90%.

CONCLUSIONS

Nous avons effectué une étude sur le comportement électrochimique des dérivés et nitro en essayant de trouver les conditions d'électroréduction ou d'électro-oxydation du

groupement –N=N– dans une molécule modèle (I) et dans autres deux colorants (II et III).

Les amines aromatiques toxiques, formées après la réduction aussi que les résines observer dans des petites quantités à la fin d'électrolyse, peuvent être enlevées par coagulation ultérieure.

Les valeurs de COT :

$$\text{COT} = [\text{Colorant}] * n^{\circ}_{\text{carbone}} * M_{\text{carbone}}$$

durant l'oxydation diminue à cause de la diminution de la concentration de carbone organique, parce que le colorant azoïque se dégrade à CO₂ et H₂O. Par exemple, pour le produit (I) la valeur de (COT) diminue fortement de 98,56 mg/L à 9,588 mg/L (97,2%) - Tableau 2, expérience 3.

En perspective nous pensons à étudier le processus d'oxydation électrochimique sur d'autres électrodes, par exemple les oxydes métalliques modifiés.

REMERCIEMENTS

Programme CEE-RO contrat 47/2006 et Grant CNCSIS-RO code 1323/11/2006.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Floru, L., Langfeld, H.D.: *Coloranti azoici*, Editura Tehnica, Bucuresti **1981**, 15-16.
2. Bagane, M., Guiza, S.: Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par absorption, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **2000**, 25.
3. Goyal, N., Verma, S., and Singhal, K. Voltammetric Investigations of the Reduction of Direct Orange-31 a Bisazo Dye, *Croatia Chemical ACTA*, **1998**, **71** (3).
4. Eriksson, A.: Voltammetric Properties of Olsalazine Sodium and some Related Compounds, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertation from the Faculty of Science and Technology 638. *Acta Universitatis Upsaliensis*. **2001**.
5. Stan, M., Lang, M., Savall, A., Groenen-Serano, K., Weiss, E., Jitaru, M.: Voltammetric investigations of some food and textile dyes, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, **2005**, **1**(1), 137-142.
6. Stan, M., Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A., Jitaru, M.: Comportement électrochimique du méthyle orange: études de paramètres d'influence, Table Ronde, Chisinau, Republica Moldova, mai **2005**, *Cahier ELCONDES*, Ed. Casa Cartii de Stiinta, Cluj-Napoca, p. 53-58, ISBN 973-686-712-9.