

N° d'ordre : 2413



THESE

présentée à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le grade de



DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

en Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Véronique Andriès



Désoxygénation des eaux de chaudières. Recherche de réducteurs organiques de l'oxygène dissous, circulants ou immobilisés sur polymères.

Soutenue le 10 décembre 1998, devant la commission d'examen :

Rapporteurs :	M. Baudu	(Professeur à la Faculté des Sciences de Limoges)
	F. Rouelle	(Maître de conférences, HDR, Université Paris VI)
Examineurs :	D. Couturier	(Professeur à l'USTL)
	M. Wartel	(Professeur à l'USTL)
	A. Semmoud	(Maître de conférences à l'USTL)
	A. Marchetti	(Société Degremont-Erpac)
	M. Dulac	(Société Degremont-Erpac)

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille dirigé Monsieur le Professeur Daniel Couturier et la Société Degrémont-Erpac. Cette collaboration a été rendue possible grâce à l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT).

Je remercie vivement Daniel Couturier de m'avoir fait confiance en m'accueillant dans son équipe et de m'avoir permis de bénéficier de sa grande expérience.

Je remercie la Société Degrémont-Erpac, et en particulier Monsieur Angel Marchetti et Monsieur Marc Dulac, pour leur appui durant ces trois années.

Je tiens également à remercier l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (ANVAR) qui, par l'intermédiaire d'une Aide au Laboratoire, a soutenu financièrement cette recherche. Que Madame Eliane Buttung, Déléguée Régionale Adjointe, soit assurée de toute ma reconnaissance.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Michel Baudu, du Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement de l'Université de Limoges, et à Monsieur François Rouelle, du Laboratoire d'Electrochimie de l'Université de Paris VI, pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Michel Wartel de la Station Marine de Wimereux de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui a bien voulu examiner ce manuscrit, malgré un emploi du temps très chargé..... Qu'il soit assuré de ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier, Monsieur Ahmed Semmoud du L A S I R de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir également examiné ce travail, mais aussi pour ses conseils, son soutien, son humour et sa sympathie.

J'associe à ces remerciements Monsieur Bruno Hasiak et Monsieur le Professeur Pierre Vast, du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire, pour leur disponibilité et leur sympathie.

Je voudrais, également remercier Monsieur Alain Rives du Laboratoire de Catalyse Hétérogène de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour les conseils judicieux (et déprimants) qu'il m'a donnés lors de la rédaction de ce manuscrit. Qu'il soit assuré de ma plus profonde sympathie.

Que Madame Mireille Le Chevalier, "Directrice en Chef du Service Reproduction de l'U. F. R. de Chimie" (enfin!!!!) soit également associée à ces remerciements pour sa bonne humeur et sa disponibilité.

Je remercie sincèrement tous les membres du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et plus particulièrement François, Isabelle, Christian, Arnaud et Stéphane pour leur patience et leur soutien mais aussi, David, Christophe et David pour leur sympathie.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier, Anne et Elisabeth, "les catalysators", pour leur amitié, leur aide et leur patience.

Merci enfin, si besoin est, à ma famille et à tous mes amis.

Table des matières

Introduction générale.....	10
Généralités	13
I. La réduction de l’oxygène dissous dans l’eau.....	23
1.1. Désoxygénation des eaux de chaudières.	24
1.1.1. Les principaux réducteurs organiques.	24
<i>1.1.1.1. L’hydrazine et ses dérivés.</i>	<i>24</i>
<i>1.1.1.2. Les hydroxylamines.</i>	<i>27</i>
<i>1.1.1.3. L’acide ascorbique.</i>	<i>28</i>
<i>1.1.1.4. Les polyhydroxybenzènes.</i>	<i>29</i>
<i>1.1.1.5. Les oximes.</i>	<i>30</i>
<i>1.1.1.6. Les autres composés brevetés.</i>	<i>30</i>
1.1.2. Discussion-Comparaison des principaux réducteurs organiques utilisés dans les eaux de chaudières.	31
1.2. Réduction de l’oxygène dissous dans les milieux aqueux.	32
1.2.1. Diagramme potentiel-pH et intermédiaires potentiels dans la réduction de l’oxygène dissous.	33
1.2.2. Apport des études électrochimiques.	36
<i>1.2.2.1. Etape 1 : formation de l’eau oxygénée.</i>	<i>36</i>
<i>1.2.2.2. Etape 2 : formation de l’eau.</i>	<i>39</i>
1.2.3. Réactivité et propriétés du superoxyde.	40
1.2.4. Réduction chimique de l’oxygène par les molécules organiques.	42
<i>1.2.4.1. Oxydation des molécules organiques.</i>	<i>42</i>
<i>1.2.4.2. Mécanismes de réduction de l’oxygène par les molécules organiques.</i>	<i>43</i>
a) Définitions.	43
b) Mécanismes.	44
1.2.5. Influence de la présence d’espèces contenant du fer.	48
1.2.6. Résumé.	50

1.3. Conclusions.	5 1
II. Partie théorique : élaboration d'un modèle de sélection.	5 3
2.1. Les différentes méthodes d'approche de la réactivité.	5 4
2.1.1. Les bases physiques de la réactivité : la surface d'énergie potentielle.	5 4
2.1.2. Relations linéaires d'enthalpie libre.	5 5
2.1.3. Approche qualitative des déplacements de l'état de transition sur le profil d'énergie potentielle, provoqués par la modification d'un paramètre réactionnel : postulat de Hammond et relation de Leffler.	5 5
2.1.4. Approche quantitative du profil d'énergie potentielle : la relation de Marcus.	5 5
2.1.5. Diagramme de Jencks-More O'Ferrall.	5 6
2.1.6. Approche quantitative de Grunwald : extension des diagrammes de Jencks-More O'Ferrall et de l'équation de Marcus.	5 6
2.2. La théorie du transfert d'électron.	5 6
2.2.1. Le modèle physique - aspect qualitatif.	5 7
2.2.2. Equation de Marcus - aspect quantitatif.	5 9
2.2.2.1. Equation de Marcus.	5 9
2.2.2.2. Relations croisées de Marcus.	6 2
2.2.3. Les équations de Rehm Weller et de Agmon Levine.	6 3
2.2.4. Accès aux données - choix effectués avant l'élaboration d'un mode de sélection.	6 4
2.2.4.1. Quantité thermodynamique : variation d'énergie libre standard.	6 4
a) Les potentiels redox.	6 4
b) Les potentiels d'ionisation.	6 5
c) Les énergies des orbitales moléculaires.	6 9

2.2.4.2. Quantité cinétique : énergie de réorganisation.	6 9
2.3. Adaptation de la théorie de Marcus à notre problème - Modèle de sélection.	7 1
2.3.1. Construction du diagramme de l'étape d'échange du premier électron.	7 1
2.3.1.1. Transfert d'électron entre l'oxygène et un réducteur.	7 1
2.3.1.2. Limitations inhérentes au milieu.	7 3
2.3.1.3. Limitations inhérentes au dioxygène.	7 3
2.3.1.4. Diagrammes et interprétations.	7 4
2.3.2. Modèle de sélection - aspect qualitatif.	7 7
2.3.3. Proposition de molécules - discussion.	7 9
2.3.3.1. Méthodologie.	7 9
2.3.3.2. Résultats.	7 9
2.3.3.3. Discussion sur les résultats obtenus avec les produits utilisés dans la désoxygénation. ...	8 1
2.3.3.4. Molécules à caractère réducteur potentiel.	8 1
2.4. Conclusions.	8 4
III. Tests des molécules d'après le modèle de sélection.	8 7
3.1. Montage de test et méthodes.	8 8
3.1.1. Montage et matériels.	8 8
3.1.1.1. Schéma et descriptif.	8 8
3.1.1.3. Protocole opératoire.	9 0
3.1.2. Cinétiques de réduction des produits usuels.	9 1
3.2. Tests des molécules sélectionnées à priori.	9 4
3.2.1. Evaluation des propriétés réductrices des molécules - Validation du modèle de sélection.	9 4
3.2.1.1. La Cystéine.	9 4
3.2.1.2. La Cystéamine.	9 6

3.2.1.3. <i>La Cytosine.</i>	98
3.2.1.4. <i>La Guanine.</i>	99
3.2.1.5. <i>La N,N,N',N' tétraméthylparaphénylène diamine.</i>	99
3.2.1.6. <i>La dicyandiamide.</i>	100
3.2.1.7. <i>Le glyoxal.</i>	100
a) <i>Le glyoxal en association avec l'hydroquinone.</i>	101
b) <i>Le glyoxal en association avec la glycine ou avec la dicyandiamide.</i>	102
3.2.2. <i>Restrictions par rapport au cahier des charges-Discussions.</i>	106
3.3. Etude cinétique de l'auto-oxydation du glyoxal.	107
3.3.1. <i>Introduction.</i>	107
3.3.2. <i>Partie expérimentale.</i>	108
3.3.2.1. <i>Produits et mesures cinétiques.</i>	108
3.3.2.2. <i>Détermination de la stoechiométrie de la réaction d'oxydation du glyoxal par l'oxygène dissous.</i>	109
a) <i>Préparation du réactif nécessaire à l'obtention des 2,4diphénylhydrazones.</i>	110
b) <i>Préparation des échantillons.</i>	111
c) <i>Analyses.</i>	111
3.3.3. <i>Résultats.</i>	112
3.3.3.1. <i>Stoechiométrie.</i>	112
3.3.3.2. <i>Cinétiques.</i>	113
3.3.3.3. <i>Réduction de l'oxygène par l'association glyoxalhydroquinone.</i>	117
3.4. Conclusions.	119
IV. Désoxygénation de l'eau au moyen d'une résine régénérable.	121
4.1. Etude bibliographique.	122
4.1.1. <i>Utilisation de résines pour la désoxygénation de l'eau.</i>	122
4.1.2. <i>Les polymères à motifs redox Hydroquinone/Benzoquinone.</i>	123

4.1.3. Les polymères à motifs redox métal complexé.	1 2 5
4.2. Choix du motif réducteur Métal-Ligand.	1 2 5
4.3. Synthèse d'une résine 1,10-phénanthroline-métal.	1 2 6
4.3.1. Synthèse du motif complexant à partir de la lépidine : la 4-méthylphénanthroline.	1 2 7
4.3.2. Synthèse du monomère.	1 2 9
4.3.3. Polymérisation.	1 3 0
4.3.3.1. Synthèse du copolymère styrène / 4-(4-vinylphénéthyl)1,10-phénanthroline.	1 3 0
4.3.3.2. Synthèse du polymère de la 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10phénanthroline.	1 3 1
4.3.4. Complexation.	1 3 2
4.3.4.1. Synthèse.	1 3 2
a) complexation du copolymère avec le cobalt.	1 3 2
b) Complexation de l'homopolymère.	1 3 3
4.4. Test de résine en désoxygénation.	1 3 4
4.4.1. Montage.	1 3 4
4.4.2. Protocole opératoire.	1 3 5
4.4.3. Résultats.	1 3 6
4.4.3.1. Désoxygénation avec le copolymère.	1 3 6
4.4.3.2. Désoxygénation avec le polymère complexé de la -(4vinylphénéthyl)- 1,10-phénanthroline.	1 3 8
a) Le fer (II) complexé.	1 3 8
b) Le Co (II) complexé.	1 3 8
4.4.4. Régénération.	1 3 8
4.4.4.1. Essais.	1 3 9
4.4.4.2. Mode opératoire.	1 4 1
4.4.4.3. Cycle Désoxygénation - Régénération.	1 4 1
4.4.5. Dosage du métal relargué après test.	1 4 2

4.5. Conclusions.	143
Conclusion générale.	144
Références bibliographiques.	147
Annexes.	162
Annexes I	163
Annexes II	164
Annexes III	178
Annexes IV	185

Introduction générale

Les générateurs de vapeur ou chaudières sont des éléments vitaux dans les usines. Beaucoup de fabrications industrielles nécessitent l'emploi de vapeur. D'ailleurs, la qualité de cette dernière influe souvent sur la qualité du produit fini. L'investissement que représente une chaudière dans un process est très lourd, et son utilisation implique le respect de normes sévères. Pour produire la vapeur, des traitements et conditionnements doivent être appliqués afin de corriger les qualités initiales de l'eau car il est indéniable que si la préparation de l'eau en amont de la chaudière est mal conduite, il s'en suivra des dommages graves au niveau du générateur et de ses auxiliaires. De plus, ceci pourrait porter atteinte à la sécurité des personnes travaillant dans l'usine.

Le conditionnement d'une eau de chaudière, à l'inverse des techniques d'épuration, a pour but de modifier favorablement le comportement de l'eau et de la vapeur dans les appareils par addition de produits. Il doit donc permettre :

- ⇒ la production de vapeur de qualité,
- ⇒ une économie d'énergie,
- ⇒ la protection de la chaudière, de ses auxiliaires et du réseau des condensats, vis à vis de l'entartrage et du salissement,
- ⇒ une protection efficace contre la corrosion.

La corrosion, qui est la destruction chimique ou électrochimique d'un métal par le milieu environnant, représente un coût annuel en France de 88 milliards de francs ou encore 4 % du produit national brut soit 1600 francs par habitant. Celle-ci est responsable de gros dégâts dans les chaudières. Elle occasionne des pertes directes, c'est à dire le remplacement du générateur, mais aussi des pertes indirectes que sont les arrêts des installations, les pertes de rendement par perte de charge à l'écoulement par formation d'oxydes et le surdimensionnement prévu du matériel.

L'oxygène est l'un des principaux gaz dissous dans l'eau responsable de la corrosion des chaudières et des réseaux condensats. On comprend dès lors la nécessité d'éliminer l'oxygène dissous de l'eau avant son entrée en chaudière. Il existe plusieurs procédés de désoxygénation comme la réduction chimique de l'oxygène dissous par des réactifs réducteurs ou encore le dégazage thermique. Cependant, même si l'installation comprend un dégazeur thermique, l'addition de réactifs réducteurs est impérative.

Il existe actuellement sur le marché beaucoup de produits réducteurs. Les plus connus sont les sulfites et l'hydrazine. Les sulfites, apportant de la salinité à l'eau, sont employés pour le conditionnement des chaudières basses pressions. L'hydrazine est généralement réservée aux chaudières moyennes et hautes pressions, en complément du dégazage thermique.

L'hydrazine est une molécule très compétitive et efficace pour la réduction de l'oxygène dissous pourvu qu'elle soit utilisée dans certaines conditions et notamment associée à un catalyseur. Néanmoins, soupçonnée d'être cancérigène et mutagène, cette substance est petit à petit retirée du marché. Depuis 1985, un certain nombre de produits de substitution organiques sont apparus. Ceux-ci présentent néanmoins quelques inconvénients.

C'est dans ce contexte que s'est inscrit notre travail, engagé en collaboration avec la Société Degrémont-Erpac. Le but est la recherche de nouveaux produits de substitution de l'hydrazine.

De manière à situer correctement nos travaux, nous abordons quelques généralités sur les chaudières, sur le traitement et le conditionnement de l'eau d'alimentation et sur la corrosion. Ensuite, nous exposons succinctement les conditions en chaudières et le cahier des charges établi par la société Degrémont-Erpac.

Nous présentons également un état des connaissances techniques et scientifiques sur la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau. Pour pouvoir proposer de nouvelles molécules réductrices, nous rassemblons et étudions les indications provenant de la littérature sur les mécanismes de réduction de l'oxygène dissous dans les milieux aqueux par les produits brevetés et les différentes classes de composés organiques.

Nous sommes alors en mesure de proposer une méthode de sélection *à priori* de composés réducteurs. L'approche est validée par vérification avec des réactifs efficaces connus.

Nous étudions ensuite en désoxygénation les produits issus du modèle de sélection. L'un d'entre eux est abordé plus largement afin d'obtenir des précisions cinétiques sur sa réaction avec l'oxygène dissous et sur son comportement en milieu aqueux.

Enfin, la quatrième partie concerne l'élaboration de polymères réducteurs d'oxygène dissous. Nous avons envisagé la possibilité d'employer un procédé de désoxygénation de l'eau par une résine. Il est évident que l'usage d'un tel procédé serait un palliatif séduisant aux problèmes liés à la santé et à l'environnement engendrés par les réducteurs classiques.

Généralités

Notre travail étant de trouver une(des) molécule(s) destinée(s) à entrer dans le conditionnement des eaux de chaudières, il est important de prendre en considération que ce produit sera amené à être formulé avec d'autres composés employés dans le conditionnement et qu'il risque d'être soumis à des conditions particulières, propres à l'utilisation de celui-ci dans l'application : "désoxygénation des eaux de chaudières".

I. Introduction sur les chaudières et le traitement de leurs eaux [1].

Il existe différents types de générateurs de vapeur ou chaudières : les chaudières à tubes de fumées, les chaudières à tubes d'eau, les chaudières à thermoplongeurs, les chaudières à électrodes immergées et les chaudières à jets multiples. Celles-ci sont classées suivant leur débit de vapeur et leur timbre, c'est à dire la pression maximale de fonctionnement. Le tableau a-1 présente ce classement.

Tableau a-1 : Classement des chaudières suivant leur capacité.

	Débit de vapeur (tonnes/h)	Timbre (Bars)
Petites chaudières	0,1 à 2	1 à 10
Chaudières moyennes	2 à 20	5 à 25
Grosses chaudières	> 20	>25

L'utilisation d'un générateur de vapeur dans un procédé nécessite l'installation d'organes permettant son alimentation en eau (la bache alimentaire) et la récupération de la vapeur (circuits vapeur). La figure a-1 représente une installation comprenant une chaudière.

Les chaudières sont alimentées continuellement en eau pour produire la vapeur. La qualité de l'eau d'alimentation dépend du type de chaudière utilisé. En fonction de la qualité de l'eau brute, des traitements et des conditionnements plus ou moins complexes sont effectués pour préparer l'eau avant son entrée en chaudière. La figure a-2 décrit la préparation de l'eau d'une chaufferie.

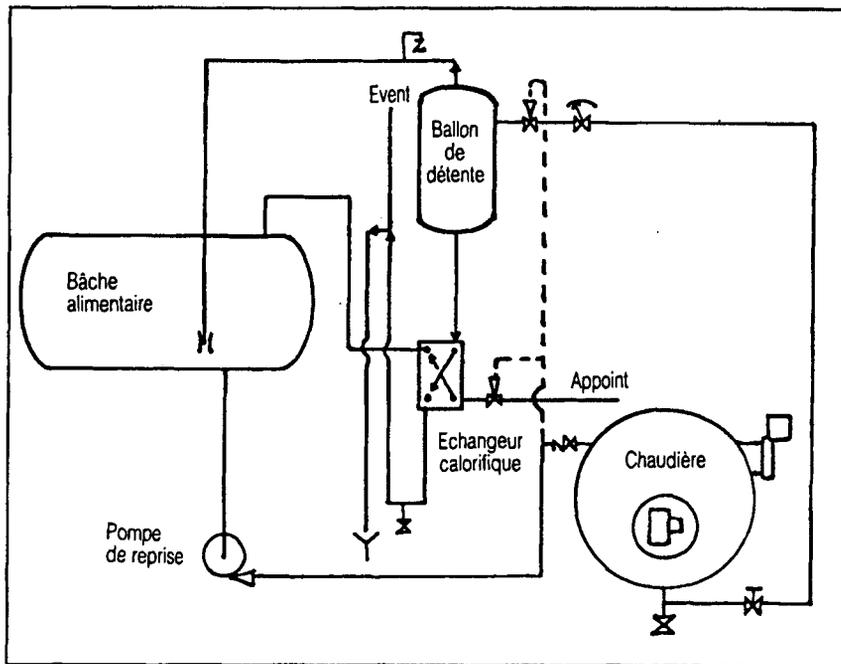


Figure a-1 : Schéma d'installation classique.

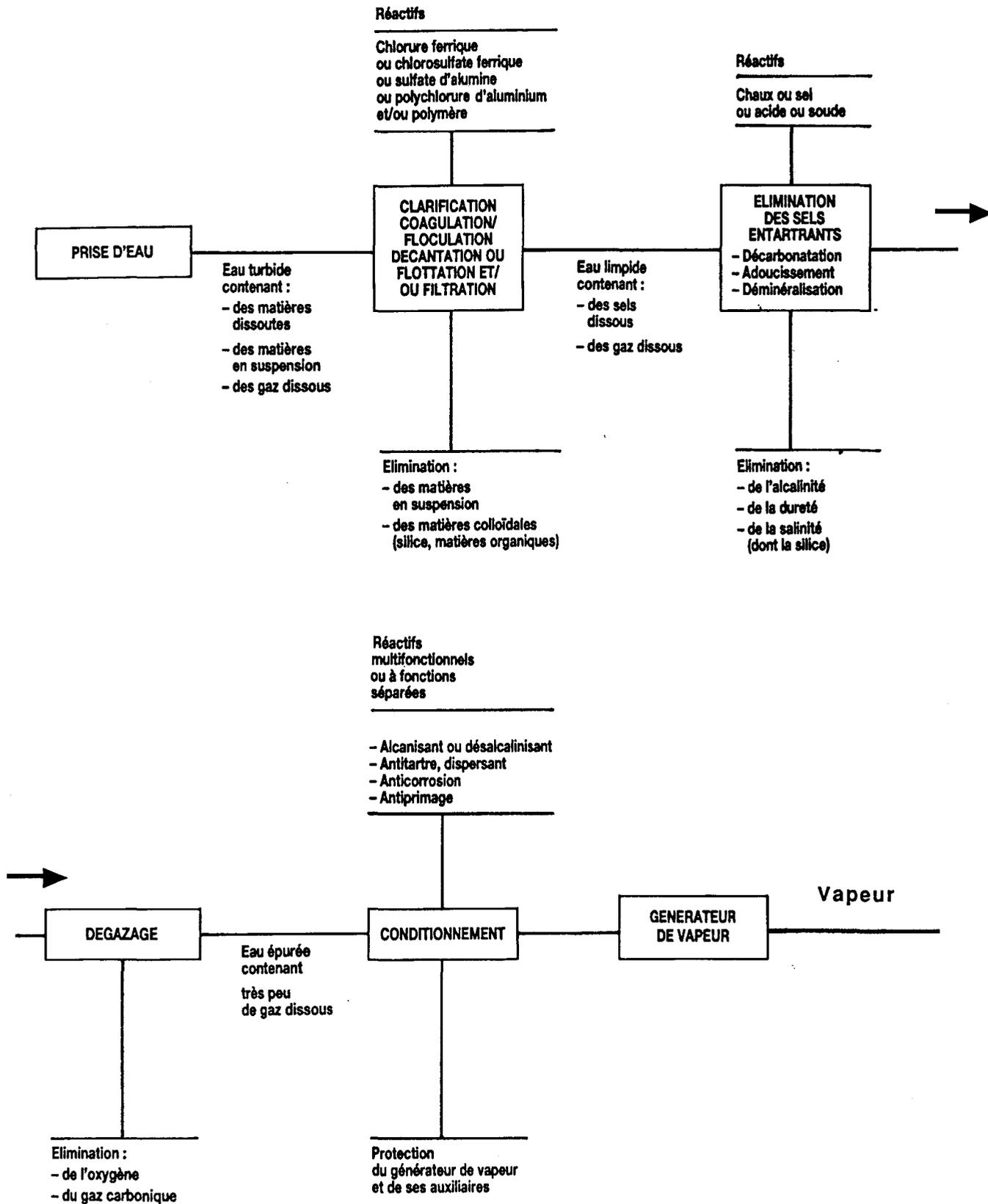


Figure a-2 : Schéma général de la préparation de l'eau pour la chaufferie.

Parmi les traitements courants des eaux de chaudières, nous pouvons citer : la clarification, la décarbonatation, l'adoucissement, la déminéralisation et le dégazage thermique. Après avoir été traitée, l'eau est conditionnée avant d'entrer en chaudière. Des réactifs chimiques sont alors additionnés dans l'eau afin de modifier favorablement son comportement dans les appareils. Il est notamment nécessaire d'effectuer sur l'eau un conditionnement réducteur pour prévenir les entrées éventuelles d'air.

Tableau a-2 : Conditionnement des eaux de chaudières.

Type de conditionnement	Action	Produits utilisés
Alcalinisant	Obtention de conditions moins corrosives	Phosphates alcalins ammoniaque amines neutralisantes
Phosphatant	Favorise la passivation Précipitation des traces de Ca^{2+} et Mg^{2+} sous formes facilement dispersables	Phosphates
Dispersant	Maintien en suspension les particules Favorise l'élimination des précipités par les purges	Tannins Acides polycarboxyliques ou phosphoniques Lignosulfonates
Réducteur d'oxygène	Réduction de l'oxygène dissous Lutte contre la corrosion	Sulfites alcalins Réducteurs organiques
Antiprimage	Permet d'éviter l'entraînement d'eau de chaudière dans la vapeur	
Neutralisant Vapeur	Neutralisation du dioxyde de carbone contenu dans la vapeur	Amines neutralisantes Amines filmantes

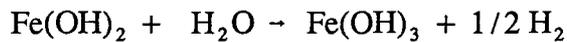
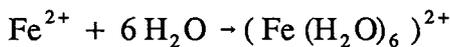
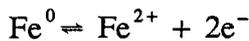
II. La corrosion.

La corrosion se définit comme étant la destruction chimique ou électrochimique d'un métal par le milieu ambiant. L'oxygène est l'un des principaux gaz responsable (avec le gaz carbonique) de la corrosion dans les eaux de chaudières. Cette corrosion est de forme électrochimique et se caractérise par la réduction cathodique de l'oxygène et l'oxydation anodique du métal.

Différents paramètres influencent la vitesse de corrosion du métal tels que la valeur du pH, la conductivité de la solution, mais également la pression partielle en oxygène dissous. Cette dernière est fonction de la température et de la pression [3]. Cette forme de corrosion peut être diminuée par la présence d'une couche de passivation sur le métal.

La passivation

La passivation est une forme d'inhibition anodique de la corrosion. C'est en fait la formation d'une couche protectrice superficielle de magnétite (Fe_3O_4). La passivation dépend des conditions auxquelles est soumis le métal. En chaudière, ce phénomène est souvent observé et peut même être accru sous certaines conditions. La passivation est un phénomène recherché en chaudière. Le mécanisme de formation de la magnétite dans l'eau est le suivant [2] :



Aspects thermodynamiques :

Les informations thermodynamiques sur la corrosion du fer peuvent être résumées par le diagramme potentiel-pH de Pourbaix [4]. La figure a-4 [5] permet de connaître l'espèce stable à un pH et à un potentiel donnés.

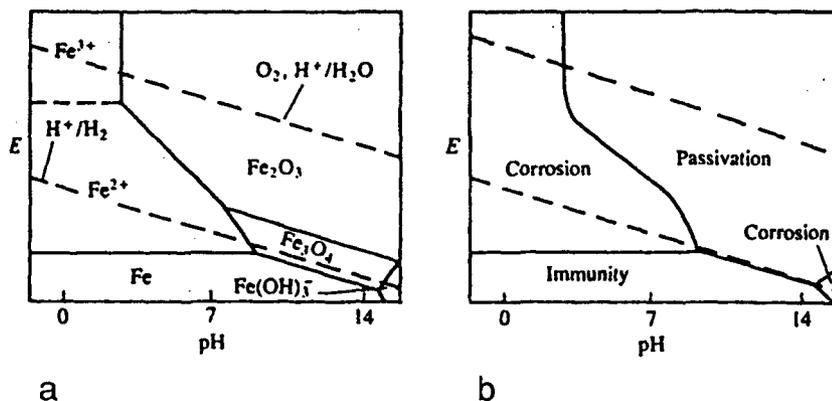


Figure a-4 : Diagramme de Pourbaix simplifié pour le Fer dans l'eau pure.

La zone de passivation mise en évidence sur la figure a-4 est assez importante et se situe à des pH basiques. Bien évidemment, ces diagrammes ne correspondent pas à une situation réelle puisque la force ionique des eaux de chaudière est supérieure à celle de l'eau pure dont la force ionique est de 10^{-6} . D'ailleurs, une augmentation de la force ionique provoque un agrandissement de la zone de corrosion.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour lutter contre la corrosion : la mise au point d'alliages résistants, la métallisation, les revêtements protecteurs, la protection cathodique, les inhibiteurs de corrosion, le conditionnement des eaux et enfin, la désoxygénation.

III. Cahier des charges.

Le cahier des charges établi par Degremont-Erpac donne des directives qui sont basées sur les caractéristiques et performances de l'hydrazine. En effet, nos travaux ont pour finalité de remplacer l'hydrazine dans l'application "Désoxygénation des eaux de chaudières". L'hydrazine, n'apportant pas de salinité en chaudière, est utilisée dans le conditionnement des eaux de chaudières moyennes et hautes pressions. Ses substituts sont par conséquent les réducteurs organiques.

3.1. Conditions en chaudière et en bache alimentaire.

La valeur du pH en chaudière est toujours comprise entre 8 et 11 afin de se placer dans une zone où la passivation est favorisée. C'est donc dans cette gamme de pH que le réducteur doit réagir avec l'oxygène dissous. La pression en chaudière est supérieure à 25 bars contrairement à la pression en bache alimentaire qui est inférieure. Quant à la température, celle-ci est supérieure à 100°C en chaudière alors que dans la bache alimentaire elle est généralement comprise entre 60 et 80°C. Par ailleurs, c'est au niveau de la bache alimentaire que le conditionnement réducteur est mis en oeuvre.

3.2. Descriptif succinct des clauses.

L'une des clauses principales figurant dans le cahier des charges établi par Degremont-Erpac est la non-toxicité de la(les) nouvelle(s) molécule(s) puisque ce sont les propriétés cancérigène et mutagène de l'hydrazine qui sont à l'origine de la demande en produits de substitution de

cette dernière.

D'autres clauses doivent être ajoutés au profil toxicologique, elles concernent :

- ⇒ la vitesse de réaction avec l'oxygène qui doit être satisfaisante et tendre vers un temps de réduction inférieur à 5 minutes,
- ⇒ la solubilité dans l'eau qui doit être importante dans la mesure du possible,
- ⇒ l'apport de salinité : le réducteur ne doit pas apporter de salinité en chaudière,
- ⇒ la formation de la couche protectrice de passivation qui doit être favorisée par le réducteur.

L'autre point très important est d'ordre économique ; le réducteur doit, en effet, pour être économiquement viable, posséder un coût de traitement voisin de 0,34 F par gramme d'oxygène réduit et ne pas dépasser 1 F/g O₂. Le coût de 0,34 F correspond à l'utilisation de l'hydrazine. Son prix usuel auprès des grands fournisseurs industriels de produits chimiques est de 11 francs le litre (solution à 64 %). Il est important de préciser que pour obtenir un coût de traitement faible, différents facteurs interviennent :

- ⇒ le prix du produit : il doit être bas,
- ⇒ la stoechiométrie de réaction avec l'oxygène : le rapport moléculaire doit être faible,
- ⇒ la masse molaire du composé : plus elle sera faible, moins la quantité en masse à utiliser sera grande à rapports stoechiométriques égaux,
- ⇒ le catalyseur (s'il est nécessaire) doit également avoir un prix et un dosage faible.

***Première partie : La réduction de
l'oxygène dissous dans l'eau***

I. La réduction de l'oxygène dissous dans l'eau.

Dans cette première partie, nous commençons par une description des connaissances techniques et scientifiques sur la réduction de l'oxygène dissous dans les eaux de chaudières et plus particulièrement dans les chaudières moyennes et hautes pressions. Cette étude nous permet de dénombrer les molécules employées dans la désoxygénation des eaux de chaudières. Nous verrons dans ce cadre que beaucoup de produits sont brevetés dans cette application. Cette étude est importante pour l'évaluation du créneau d'exploitation et de la brevetabilité.

Pour rechercher de nouveaux produits réducteurs organiques, il est également nécessaire de comprendre les phénomènes qui interviennent dans la réduction de l'oxygène dissous dans les milieux aqueux. Dans ce but, il est impératif de connaître les espèces chimiques impliquées dans cette réaction. L'identification et la détermination de ces espèces passent par la connaissance du mécanisme réactionnel. Dès lors, il devient possible de raisonner et de postuler sur la faisabilité d'une réaction avec les paramètres thermodynamiques et cinétiques appropriés.

Par conséquent, dans un premier temps, nous présentons les différentes espèces réduites potentielles de l'oxygène. Ensuite, nous tenons compte des apports des études électrochimiques sur la réduction de l'oxygène dissous. Enfin, nous abordons et effectuons un état des connaissances scientifiques sur la réduction de l'oxygène dissous dans les milieux aqueux par des molécules organiques.

1.1. Désoxygénation des eaux de chaudières.

Afin de remédier aux problèmes de la corrosion des chaudières et de leurs installations engendrés par la présence d'oxygène dissous dans les eaux d'alimentation, plusieurs procédés de désoxygénation sont utilisés, tels que le dégazage thermique [6-9], le dégazage par ultra-sons sous pression réduite, la purge à l'azote [9], la désoxygénation sur résine immobilisée [10-12], la réduction par voie électrochimique [13], et enfin, la réduction de l'oxygène dissous par des réactifs réducteurs circulants [14].

Ce dernier procédé peut être mis en oeuvre avec deux types de composés réducteurs, en fonction des installations à protéger contre la corrosion. En effet, les réducteurs minéraux ne sont utilisés que pour la désoxygénation des eaux de chaudières basses pressions, tandis que l'hydrazine et les réducteurs organiques trouvent des applications dans la désoxygénation des eaux de chaudières moyennes et hautes pressions.

Nos recherches portent sur les produits de substitution de l'hydrazine. Dans ce cadre, nous nous proposons de passer en revue les principales molécules utilisées dans ce dernier type de chaudières. Il s'agit, entre autre, de l'hydrazine, des hydroxylamines, de l'acide ascorbique, des polyhydroxybenzènes, des oximes.....

1.1.1. Les principaux réducteurs organiques.

Il existe déjà un certain nombre de réducteurs organiques utilisés dans l'application "désoxygénation des eaux de chaudières".

1.1.1.1. L'hydrazine et ses dérivés.

L'hydrazine, molécule réductrice faisant l'objet de nombreux brevets [15-19] est employée depuis plus de trente ans. C'était sans aucun doute le produit le plus utilisé dans ce secteur. En effet, ce réactif présente la particularité d'être bon réducteur de l'oxygène dissous à haute température, tout en favorisant la formation d'une couche de passivation protectrice, comme cela a été démontré par Bohnsack [20]. Par contre, à des températures relativement basses (<50°C), l'hydrazine est peu réactive.

Cependant, son coût, son ratio d'utilisation, son aptitude à favoriser la formation d'une couche de passivation et sa volatilité favorable à la protection des circuits vapeurs ont fait d'elle la molécule "leader" sur le marché pendant de nombreuses années. Enfin, l'hydrazine permet de diminuer le potentiel de repos de l'acier, elle a donc un effet inhibiteur.

L'hydrazine réagit de manière complexe avec l'oxygène moléculaire pour produire de l'azote et de l'eau, selon la réaction globale suivante :



La cinétique de cette réaction dépend de la température, de la valeur du pH, ainsi que des concentrations des réactifs [21]. D'autres études ont montré que l'oxydation de l'hydrazine suit une cinétique d'ordre 1 par rapport à cette dernière, lorsque la température est comprise entre 30 et 80°C [22].

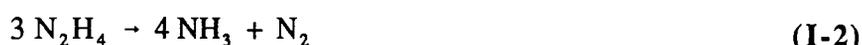
Par ailleurs, de nombreux travaux mettent clairement en évidence, l'augmentation de la vitesse de réaction en présence de catalyseurs judicieusement choisis. Les principaux catalyseurs répertoriés dans la littérature sont reportés dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Principaux catalyseurs d'oxydation de l'hydrazine par l'oxygène dissous brevetés pour la désoxygénation des eaux de chaudières.

Systèmes catalytiques	Références
Sels de cobalt, cuivre et manganèse complexés par des ligands NH_2OH	[23]
Cobalt (II) complexé avec l'EDTA	[24]
Cobalt (II) Acétylacétonate de sodium	[14]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ou $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ ou $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3\text{NO}_3$ ou $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}$ associés au pyrogallol	[18]
Sels de cobalt associés au 2-amino-4-nitrophenol ou au 2-acétamido-4-nitrophénol	[25]
Co acétateformate associé à l'acide 1,4-naphtoquinone-2-sulfonique	[26]
Co acétate formate associé au pyrogallol	[27]
Co ou Ni acétate formate associés à l'hydroquinone	[28]
Diméthylparabenzquinone ou diméthylhydroquinone	[29]
Amine aromatique telle que la 2,6-toluène diamine ou la paraphénylène diamine	[15]
Phénols tels que le 4,6-dinitro-2-méthylphenol, le 4,6-dinitro-2-aminophenol et le 4,6 diamino-2-methyl phénol	[30]
2-méthyl-1,4-naphtoquinone	[31]
Hydroquinone seule ou associée à une amine volatile ou au sulfate d'argent	[32]
Lit de charbon activé	[33, 34]
Membrane perméable	[35]
Résine $\text{SO}_3\text{-Cu}$	[36]

Néanmoins, l'hydrazine est soupçonnée d'être mutagène et cancérigène. Elle est donc petit à petit éliminée de cette application en raison de réglementations de plus en plus restrictives à son égard.

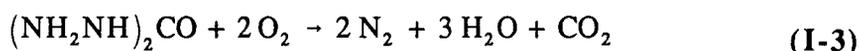
De plus, il est important de souligner que celle-ci présente l'inconvénient d'être à l'origine de la formation d'ammoniac dès 200°C selon l'équation suivante : [37]



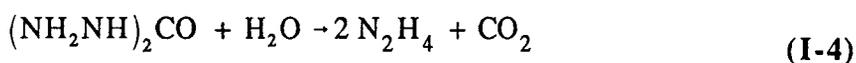
L'ammoniac est très corrosif et peut endommager les circuits de condensation en cuivre présents dans certaines chaudières.

D'autres hydrazines ont également été utilisées comme agent désoxygénant, notamment les tétrazines [38] et les alkylhydrazines [39].

Le carbohydrazide a également été introduit dans les eaux de chaudières dès 1981 [40]. En effet, à des températures inférieures à 100 °C, il réagit directement avec l'oxygène dissous pour former de l'azote, de l'eau mais également du dioxyde de carbone :



Cependant, à partir de 150°C, le carbohydrazide s'hydrolyse en hydrazine :



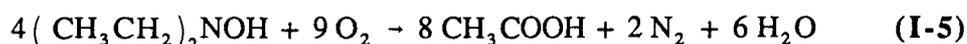
Ce composé permet donc de détourner la réglementation mais le coût de traitement des eaux de chaudières par celui-ci est important puisque le ratio à utiliser pour réduire l'oxygène est élevé.

1.1.1.2. Les hydroxylamines.

L'utilisation de ces composés dans la désoxygénation des eaux de chaudières est intéressante en raison des propriétés réductrices qu'elles possèdent, mais aussi parce qu'ils sont volatiles et permettent par conséquent, la protection des circuits de condensation.

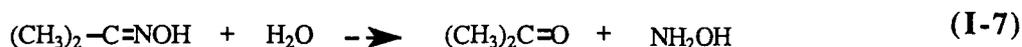
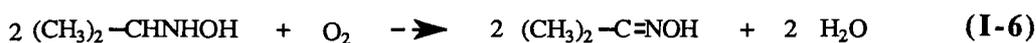
La plus connue et la plus commercialisée des hydroxylamines est la diéthylhydroxylamine (DEHA). Depuis 1981, cette molécule est introduite dans les circuits chaudières. Par ailleurs, elle peut être associée à un catalyseur tel que la 1,2-naphtoquinone, comme cela a été proposé en 1982 [41] puis breveté par Grace & Co [42].

La DEHA est de manière générale plus réactive que l'hydrazine vis à vis de l'oxygène (à pH alcalin). La réaction globale peut s'écrire :



Contrairement à l'hydrazine, la DEHA, est une molécule faiblement toxique et présente l'avantage de ne pas engendrer de produits de dégradation gênants [43]. De la même manière que l'hydrazine, ce réactif favorise la formation d'une couche de passivation protectrice de l'acier.

Une autre molécule semble également prometteuse pour la réduction de l'oxygène dissous, il s'agit de la N-isopropyl hydroxylamine (IPHA) [44] qui est oxydée en deux étapes successives :

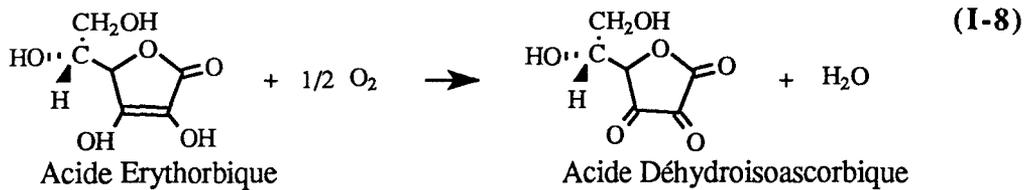


Plus récemment, la famille des hydroxyalkylhydroxylamines catalysée par des polyphénols a été brevetée par Betz [45] dans la désoxygénation des eaux de chaudières.

1.1.1.3. L'acide ascorbique.

Ce composé est un antioxygène puissant qui trouve de nombreuses applications dans l'industrie alimentaire. Il possède deux formes isomères : l'isomère L (acide ascorbique) et l'isomère D (acide isoascorbique ou acide érythorbique). En ce qui concerne la désoxygénation des eaux de chaudières, l'acide isoascorbique est breveté depuis 1983 et est largement utilisé [46]. Il est également employé associé à des catalyseurs tels que les sels de cuivre et les sels de manganèse [47].

Cet acide réagit avec l'oxygène dissous pour former de l'acide déhydroisoascorbique selon la réaction (I-8) :



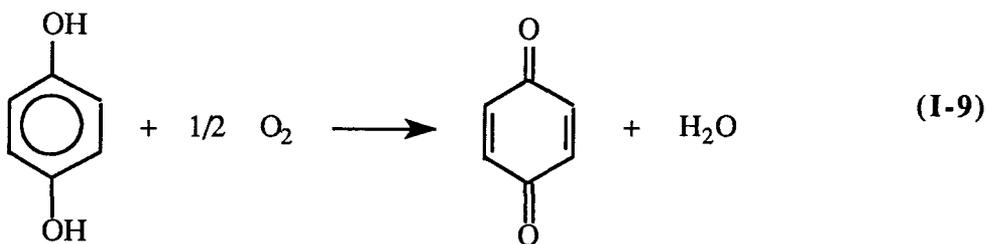
L'acide ascorbique (isomère L) peut être utilisé seul ou associé avec le diéthylaminoéthanol [48]. Un brevet européen décrit même son utilisation dans un procédé de désoxygénation fixe sur résine échangeuse d'ions. [49].

Ces deux dérivés sont, en outre, fortement réducteurs et favorisent la formation d'une couche de magnétite sur l'acier mais ne protègent pas les circuits de condensation. De plus, leurs coûts sont élevés.

1.1.1.4. Les polyhydroxybenzènes.

Parmi les composés polyhydroxybenzéniques employés dans la désoxygénation, on peut citer entre autre, des molécules telles que l'hydroquinone, le catéchol, le pyrogallol, et leurs dérivés substitués. Ces réactifs sont connus pour leurs propriétés réductrices dans les milieux aqueux mais également dans les milieux biologiques.

C'est tout d'abord en tant que catalyseurs associés à des réducteurs tels que l'hydrazine [29] et la DEHA que les dérivés de l'hydroquinone ont fait l'objet d'études pour cette application. Par la suite, l'hydroquinone et d'autres dihydroxybenzènes ont été retenus en tant qu'agents désoxygénants [17, 50].



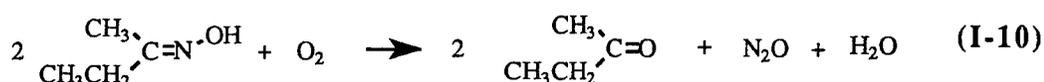
Ce produit permet d'obtenir des cinétiques de réduction de l'oxygène dissous très rapides. En association avec une amine [51] ou avec le salicylaldéhyde et une amine neutralisante [52], l'hydroquinone est encore plus efficace.

Cependant, elle est instable thermiquement et son coût est élevé par rapport aux autres réducteurs.

Les tannins, complexes organiques naturels, donnent par hydrolyse des polyhydroxyphénols tels que l'acide gallique et le pyrogallol mais ils peuvent malheureusement favoriser le moussage en chaudière. L'acide gallique et les tannins ont néanmoins fait leur apparition dans la désoxygénation des eaux de chaudières en 1987 [53].

1.1.1.5. Les oximes.

Depuis 1983, les oximes servent dans la désoxygénation des milieux aqueux afin de protéger les métaux contre la corrosion [54]. La méthyléthylcétoxime (MEKO) est d'ailleurs l'un des produits de substitution de l'hydrazine les plus prometteurs [55].



Plus récemment, un brevet européen décrit une application faisant intervenir plusieurs oximes associées à un catalyseur à base de cuivre, d'hydroquinone, d'acide 1,2-naphtoquinone sulfonique, de pyrogallol et de t-butyl catéchol [45].

1.1.1.6. Les autres composés brevetés.

Il est important de signaler que la littérature relate également l'utilisation d'autres types de molécules réductrices dans la désoxygénation des eaux de chaudières. Il s'agit tout d'abord, de réducteurs, éventuellement associés à l'hydroquinone :

- la dihydroxyacétone brevetée pour la première fois en 1982 [56] puis en 1992 en association avec l'hydroquinone et une amine volatile [57],
- l'aminoguanidine catalysée avec de l'hydroquinone ou du catéchol [58],
- le furfural en association avec la méthoxypropylamine et catalysé par l'hydroquinone [59].

Il s'agit ensuite, d'autres réducteurs utilisés seuls tels que :

- les acides hydrazonoalkanoïques [60],
- les nitrones [61],
- les cétogluconates [62].

1.1.2. Discussion-Comparaison des principaux réducteurs organiques utilisés dans les eaux de chaudières.

Après ce passage en revue des principales molécules organiques réductrices d'oxygène dissous employées dans les eaux de chaudières moyennes et hautes pressions, ainsi que de leurs caractéristiques essentielles, il est nécessaire de pouvoir comparer leur caractère réducteur.

Ainsi, une étude cinétique de la réduction de l'oxygène dissous par ces composés réalisée par Cuisia et coll. [44], est une bonne base de comparaison. La figure I-1, présentée par ces auteurs montre l'évolution du taux d'oxygène réduit en fonction du temps à pH=9 et à 54°C, pour les principales molécules réductrices.

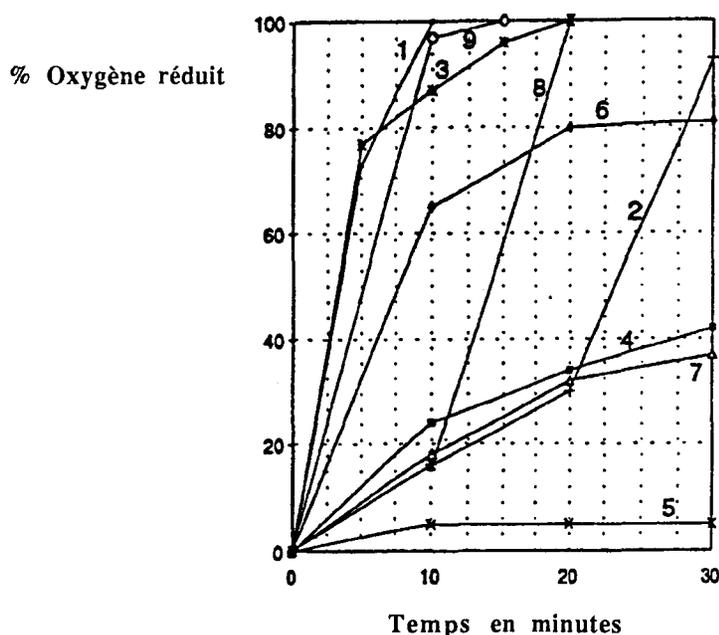


Figure I-1 : Pourcentages de réduction de l'oxygène par les composés les plus utilisés à pH9 et 54°C en fonction du temps; (1) DEHA catalysée; (2) Hydrazine ; (3) DEHA/NIPHA; (4) DEHA; (5) MEKO; (6) Erythorbate; (7) Carbohydrazide; (8) Hydroquinone; (9) IPHA.

Il apparaît clairement que les cinétiques obtenues avec ces différents composés sont très inégales dans les conditions de température et de pH employées. En effet, au bout de 30 minutes, toutes les réductions ne sont pas complètes.

A titre d'exemple, la méthyléthylcétoxime (MEKO) permet d'atteindre au mieux un taux de réduction de 5%, tandis que la N-isopropylhydroxylamine (IPHA) réduit totalement l'oxygène en 15 minutes. En outre, parmi les molécules présentant des taux de réduction maximum, la cinétique de réduction la plus rapide est obtenue avec la diéthylhydroxylamine catalysée : 100 % de réduction en 10 minutes.

Il est étonnant de constater que l'hydrazine n'est pas la molécule réductrice la plus efficace. Celle-ci ne permet pas de réduire la globalité de l'oxygène dissous en 30 minutes.

Soulignons également, que l'emploi d'un catalyseur approprié induit une nette amélioration des performances de la molécule réductrice, illustrée à la fois en terme de taux et de vitesse de réduction. Ceci est évident au regard des courbes représentant la DEHA seule (courbe 4) et la DEHA catalysée (courbe 1).

Finalement, cette étude a mis en évidence que l'hydrazine, bien que molécule "leader" pour la désoxygénation, ne semble pas être la plus intéressante en terme de réactivité. Une étude plus détaillée de cette molécule, réalisée par Degremont-Erpac, est présentée en annexe-III-2, et confirme cette constatation.

Cependant, l'inconvénient des réactifs ci-dessus est leur coût de traitement qui est relativement élevé par rapport à l'hydrazine.

1.2. Réduction de l'oxygène dissous dans les milieux aqueux.

L'oxygène intervenant lors de nombreuses réactions d'oxydation ainsi que dans de nombreux processus biologiques, sa chimie d'oxydo-réduction a largement été étudiée. Néanmoins, les mécanismes et la détermination des énergies de réduction de l'oxygène ne sont appréhendés que depuis les années 1975.

L'oxygène est un oxydant capable de capter 4 électrons pour donner de l'eau.

En milieu acide, la réaction globale de réduction s'écrit :



En milieu basique, elle devient :



Cependant, la réduction de l'oxygène dissous en eau ne peut résulter d'une seule étape réactionnelle. En effet, les différents travaux expérimentaux de Sawyer et Seo [63], de Wroblowa et coll. [64], et de Buvet et Le Port [65] mettent clairement en évidence cette interdiction. En effet, les espèces provenant de la réduction de l'oxygène et pouvant intervenir dans les mécanismes de réductions chimiques, électrochimiques ou biologiques, sont nombreuses.

A partir de cette constatation et en se basant sur les diagrammes potentiel-pH proposés dans la littérature, nous tenterons de déterminer la probabilité d'intervention de chaque processus élémentaire de la réduction de l'oxygène dissous en milieu neutre ou basique.

Dans cette optique, l'abord des études électrochimiques nous permettra d'apporter des précisions mécanistiques sur cette réaction que nous étayerons ensuite par les études réalisées sur la réduction de l'oxygène par les molécules organiques.

1.2.1. Diagramme potentiel-pH et intermédiaires potentiels dans la réduction de l'oxygène dissous.

Pour évaluer l'importance de l'intervention des différentes espèces pouvant intervenir dans la réduction de l'oxygène dissous, il nous a paru opportun de se baser sur les différents diagrammes potentiel-pH disponibles dans la littérature [66-70]. Le diagramme proposé par Sawyer et Nanni [69] est particulièrement intéressant puisqu'il retranscrit chaque espèce potentiellement formée dans trois conditions de pH limites. Par conséquent, nous nous baserons sur la figure que proposent ces auteurs pour les discussions ultérieures (figure I-2). Néanmoins, celle-ci peut être complétée par le diagramme potentiel-pH classique construit par Séchaud en 1982 [66] (Cf. Annexe I).

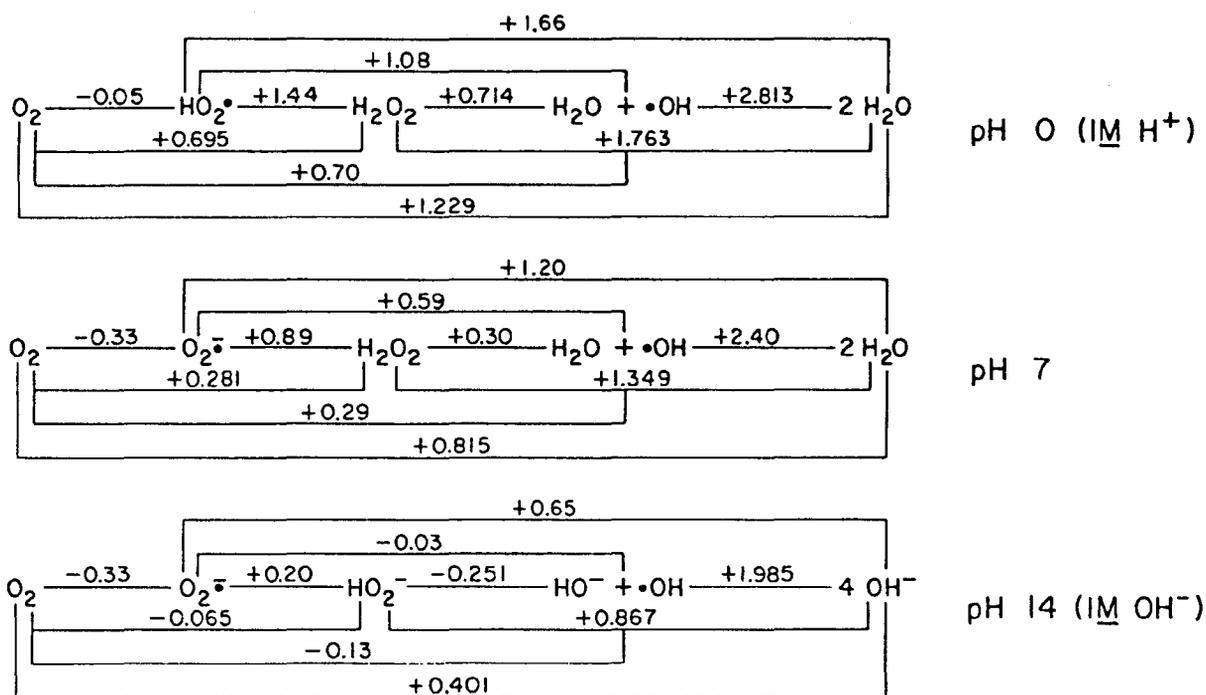


Figure I-2 : Diagramme potentiel-pH de l'oxygène et de ses espèces réduites.

La figure I-2 montre que la réduction de l'oxygène dissous en milieu neutre ou basique donne donc successivement le radical anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou sa base conjuguée HO_2^- , le radical hydroxyl HO^\bullet et l'eau H_2O ou l'ion hydroxyde HO^- . De plus, l'interprétation du diagramme potentiel-pH de Sawyer [69] montre que la formation du superoxyde se fait de manière lente à un potentiel inférieur à celui des autres couples.

En outre, ce diagramme met en évidence que les intermédiaires intervenant dans la réduction de l'oxygène peuvent être impliqués dans des équilibres acido-basiques. Par conséquent, pour pouvoir préjuger des espèces intervenant dans le mécanisme de réduction, il faut aussi tenir compte des constantes de dissociation acido-basique. La valeur des pK_a de chaque couple acide et base conjuguée est présentée dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Valeurs des pKa des espèces réduites de l'oxygène relevées dans la littérature.

	pK _a	Références
$O_2^{\cdot-} + H^+ \rightleftharpoons HO_2^{\cdot}$	4,48	[71]
	4,88	[72]
	4,75	[73]
	4,69	[74]
	4,8	[75, 76]
$HO_2^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$	11,7	[77]
	11,6	[78]
$HO_2^{\cdot} + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2^+$	≈ 1,3	[72]
$O^{\cdot-} + H^+ \rightleftharpoons HO^{\cdot}$	11,8	[68]
	11,9	[79]
$O_2^{\cdot-} + H^+ \rightleftharpoons HO_2^{\cdot}$	> 14	[66]

La valeur des pK_a varie en fonction des sources bibliographiques, comme l'indique le tableau I-2. L'examen de ce tableau montre bien que l'espèce superoxyde $O_2^{\cdot-}$ ne se protone qu'en milieu acide, et que des espèces telles que $H_2O_2^+$ et $O_2^{\cdot-}$ ont peu de chance d'exister quelque soit le milieu.

Les constatations précédentes montrent que la réduction de l'oxygène dissous est un processus complexe pouvant faire intervenir un grand nombre d'espèces. Les mécanismes possibles sont multiples en fonction des conditions de pH et de milieu. C'est pourquoi, il nous a paru opportun de prendre connaissance des études électrochimiques de ce processus.

1.2.2. Apport des études électrochimiques.

Compte tenu des espèces réduites (H_2O_2 , H_2O) relativement stables de l'oxygène, celui-ci pourrait à priori être réduit suivant deux mécanismes : soit une réduction directe à quatre électrons, soit une réduction en deux étapes bi-électroniques, schéma qui a été proposé par Wroblowa en 1976 [64]. Cet auteur exclue la réduction en une étape de l'oxygène en eau mais ne tient pas compte du fait que l'apport de 2 électrons en une seule étape est cinétiquement limité. Dès 1963, les études électrochimiques de Palous et coll. [80], sur électrodes d'or et de mercure, montrent que la réduction de l'oxygène passe effectivement par l'intermédiaire peroxyde d'hydrogène [80]. D'autres études réalisées par Kuta et Korita [78] en milieu aqueux à $\text{pH}=13$, préconisent un mécanisme bi-électronique direct.

C'est pourquoi, Buvet [65] propose en 1980 de considérer comme acquises, les deux règles d'interdiction cinétique *intuitivement et expérimentalement évidentes* qui stipulent que :

- toute oxydation ou réduction mettant en jeu plus de deux électrons ne saurait se dérouler que par une succession d'étapes n'impliquant que des échanges mono ou bi-électroniques,
- toute oxydation ou réduction effectuée par transfert d'électron intermoléculaire ou entre une électrode et un substrat impliquant la formation ou la rupture de liaisons covalentes simples entre deux atomes relativement lourds, c'est à dire tous deux différents de H, est également interdite.

Cependant, avec l'accès rendu possible à des paramètres cinétiques et thermodynamiques sur le couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ [72, 81], d'autres schémas mécanistiques de 4 étapes mono-électroniques ont été proposés [82].

1.2.2.1. Etape 1 : formation de l'eau oxygénée.

D'après Jacq et Bloch [83], il est possible de rendre compte des différents chemins réactionnels possibles par le schéma suivant faisant intervenir toutes les espèces provenant de transferts mono-électroniques et leurs acides conjugués (figure I-3 [83]).

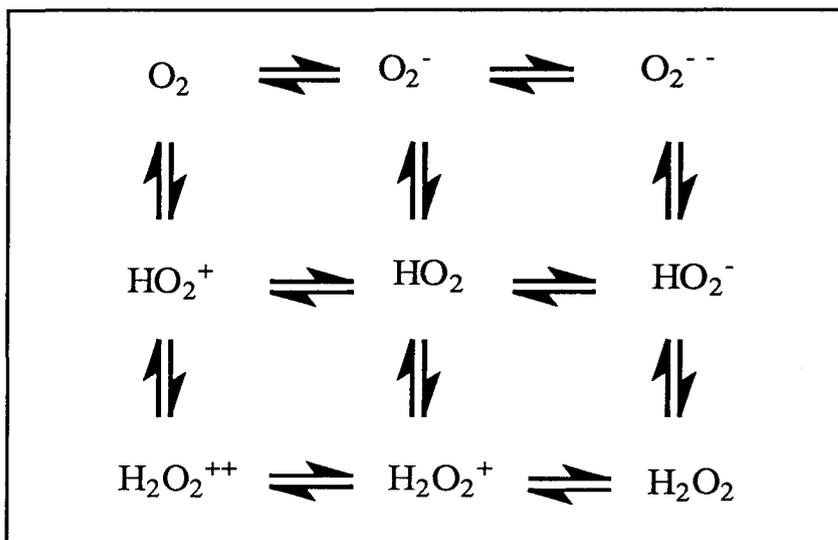


Figure I-3 : les différents chemins réactionnels possibles de la formation de H_2O_2

Certaines des espèces de la figure I-3 n'ont bien sûr jamais été mises en évidence mais l'approche de ces auteurs est intéressante dans la mesure où ils ne négligent aucun des actes élémentaires pouvant intervenir dans la réduction de O_2 en H_2O_2 .

Les observations expérimentales de Sawyer [63] montrent clairement que la première étape de réduction de l'oxygène, que ce soit en milieu aqueux ou en milieu aprotique, est la réduction mono-électronique en superoxyde. En solution aqueuse saturée en surfactants (α -quinoléine), certaines études par voltamétrie cyclique ont permis de montrer l'intervention du radical anion superoxyde [82, 84]. La première vague de réduction est en fait une succession de deux étapes mono-électroniques, dont la première est très nettement réversible au sens électrochimique et donne le radical anion $O_2^{\cdot -}$, dont la réactivité sera discutée ultérieurement.

Tous les auteurs s'accordent pour affirmer que la première étape de réduction de l'oxygène dissous est la formation du superoxyde suivant l'équation :



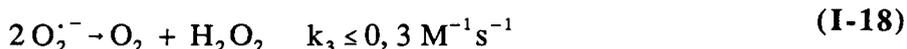
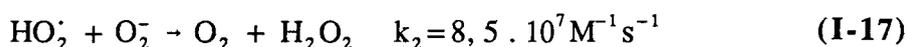
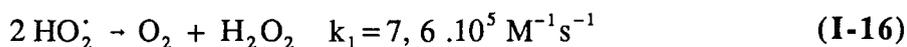
Le deuxième électron intervenant dans la réduction de l'oxygène pourrait être transféré selon un processus plus complexe, résultant de la compétition entre le transfert direct de l'électron et la dismutation du superoxyde. De plus, après sa formation le superoxyde peut se protoner suivant la valeur du pH. En effet, le superoxyde se protone à pH acide.



Selon Sawyer et Seo [63, 85], le transfert du second électron ne peut avoir lieu directement; en effet, la réduction électrochimique du superoxyde apparaît à un potentiel très négatif. Ceci implique que l'étape suivante ne se fait pas, puisqu'elle est thermodynamiquement impossible :



La deuxième étape est donc selon les auteurs précités, soit la protonation du radical anion superoxyde, soit la dismutation du superoxyde qui fournit de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène. Mais cette dismutation peut également s'effectuer à partir de l'acide conjugué du superoxyde suivant les 3 équations suivantes :



Selon Bielski [73, 74], la vitesse de la réaction I-18 peut toujours être négligée par rapport à celle des réactions I-16 et I-17. Il est donc évident que la deuxième étape dans la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, est la protonation du superoxyde.

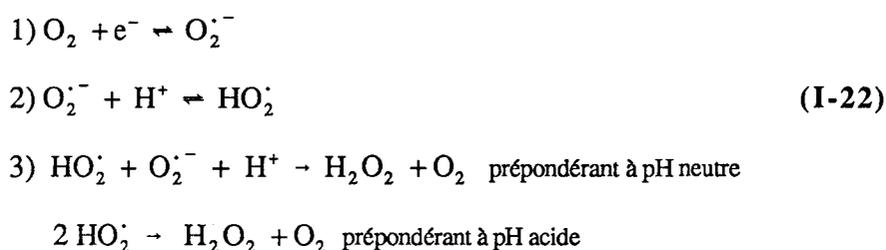
L'espèce HO_2^{\cdot} formée à partir du superoxyde peut, comme déjà mentionné, se dismuter ou donner lieu à un deuxième transfert d'électron, puis capter un proton ($\text{pK}=11,6$) selon les équations I-19 et I-20.



Séchaud, en 1982 [66] décrit la réduction de l'oxygène en peroxyde à pH supérieur à 10 comme étant, la fixation d'un électron sur l'oxygène pour donner le superoxyde puis la protonation de celui-ci, suivi de la fixation d'un second électron par l'acide conjugué du superoxyde pour donner après une deuxième protonation le peroxyde d'hydrogène suivant le mécanisme :



Lorsque le pH diminue, la cinétique de dismutation du superoxyde est de plus en plus rapide, le mécanisme devient alors à pH neutre et acide :



Le transfert direct du second électron est alors négligeable.

Nous pouvons donc résumer la formation de H_2O_2 comme étant le résultat d'un transfert d'électron sur O_2 lors d'une étape cinétiquement limitante, suivi d'une étape de protonation, puis du transfert d'un second électron et d'une protonation ou/et suivant la valeur du pH d'une dismutation donnant de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène.

1.2.2.2. Etape 2 : formation de l'eau.

La deuxième étape bi-électronique de réduction de l'oxygène est plus favorisée thermodynamiquement que la première au regard des potentiels de réduction reportés dans la figure I-2, elle est donc moins déterminante, c'est pourquoi nous ne la développerons que très peu.

Le comportement du peroxyde d'hydrogène ressemble à celui du superoxyde puisque celui-ci peut être réduit suivant les équations I-23 et I-24 schématisant deux transferts mono-électroniques.



Le peroxyde d'hydrogène peut également se dismuter pour donner de l'oxygène et de l'eau [80] ou peut être réduit en une étape bi-électronique directe.

Le radical hydroxyl est un oxydant puissant comme l'indique son potentiel. Sa réaction avec un substrat réducteur est souvent représentée comme étant un transfert d'électron simple dont nous discuterons plus amplement ultérieurement [79]. Mais comme l'a suggéré Meyerstein [86], la formation d'un complexe antérieur au transfert d'électron est plus juste.

Le pK_a de $\text{HO}^\cdot / \text{O}^-$ est de 11,9; donc en milieu basique à des pH inférieurs à 11, l'espèce à considérer est OH^\cdot .

1.2.3. Réactivité et propriétés du superoxyde.

Etant donné que suivant toutes les études précitées, le transfert du premier électron s'avère être l'étape limitante de la réduction de l'oxygène, il est important de prendre en considération les propriétés du superoxyde, produit d'oxydation de la première étape.

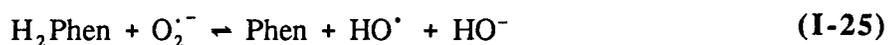
Mis en évidence comme étant le produit formé dans la réduction électrochimique de l'oxygène dissous par Maricle et Hodgson en 1965, Sawyer et Bielski font partie des auteurs qui ont le plus étudié la réactivité du superoxyde [63, 69, 76, 85, 87].

Son énergie de solvatation dans l'eau indique qu'en milieu aqueux il y a formation de liaisons hydrogène très fortes. D'ailleurs, sa réactivité redox est clairement gérée par ses propriétés de solvatation ($E_0 = -0,60 / -0,8\text{V}$ dans le DMF et $-0,1 / -0,4\text{V}$ suivant les auteurs et les méthodes de détermination avec $P_{\text{O}_2} = 1\text{ atm}$ et $[\text{O}_2^{\cdot-}] = 1\text{ mol.l}^{-1}$, cf. Tableau I-3).

Cependant au regard de son potentiel normal redox, il peut être considéré comme étant un réducteur moyen. Le pK_a de son acide conjugué est de 4,8 ce qui lui confère une réactivité relativement importante avec des réducteurs susceptibles de lui fournir un proton.

En effet, de nombreuses études ont montré que le superoxyde est un oxydant efficace de substrats réducteurs acides tels que les thiols, les hydroquinones, l'acide ascorbique et les

alcools. Par ailleurs, le superoxyde est également un excellent oxydant de substrats basiques tels que les flavines, les hydrazines et les hydroxylamines par transfert d'hydrogène. Ainsi, les mécanismes donnés par Nanni [88] portant sur l'étude de l'oxydation des hydrophénazines (H_2Phen), et des hydroxylamines dans la diméthylformamide sont les suivants :



Cette étude met en évidence que l'intermédiaire superoxyde peut oxyder une molécule directement, si celle-ci est capable de lui céder un atome d'hydrogène. L'oxydation de l'acide ascorbique par le superoxyde en milieu aqueux, passe par le même type de mécanisme [89]. La caractéristique principale de ce radical anion est donc d'être une base puissante.

Le potentiel redox du couple $O_2/O_2^{\cdot -}$ a donné lieu à beaucoup d'études : les valeurs relevées dans la littérature sont rassemblées dans le tableau I-3 :

Tableau I-3 : Valeurs des potentiels redox relevés dans la littérature pour le couple $O_2/O_2^{\cdot -}$ à pH=7.

$E^0(O_2/O_2^{\cdot -})$ en V Pour $P_{O_2}=1$ atm et $O_2^{\cdot -}=1$ mol.l ⁻¹	Références	Mode de détermination
-0,06	[83]	Calcul
-0,27	[82]	Mesure polarographique (Electrode Hg)
-0,10	[90]	Calcul
-0,33	[81]	Calcul à partir de la 2,5-diméthyl benzoquinone
-0,31	[91]	Calcul à partir de la duraquinone
-0,16	[87]	Estimation sur valeurs relevées
-0,25	[66]	Mesure polarographique (Electrode Au)

1.2.4. Réduction chimique de l'oxygène par les molécules organiques.

Les études électrochimiques indiquent que la première étape, lors de la réduction de l'oxygène dissous, est une étape mono-électronique et que celle-ci est cinétiquement limitante. Après avoir pris connaissance de ces études, il est nécessaire de rendre compte du comportement de l'oxygène vis à vis de la réduction chimique. Par conséquent, nous nous proposons de relever dans la littérature les mécanismes connus de réduction chimique de l'oxygène par les molécules organiques.

1.2.4.1. Oxydation des molécules organiques.

Il existe plusieurs catégories de réactions redox en chimie organique [92] :

- le transfert d'électron direct [93],

Ce type de mécanisme est rencontré dans trois cas : la réduction ou oxydation de radicaux libres, l'oxydation d'un ion négatif et l'oxydation électrochimique (Kolbe).

- la formation d'intermédiaires esters,
- le mécanisme dit de "déplacement",

Ex : addition de bromine sur une oléfine

- le mécanisme d'addition-élimination

Ex : Réaction des $\alpha\beta$ -cétones insaturées avec le peroxyde d'hydrogène.

D'un point de vue thermodynamique, les potentiels redox des différentes classes de composés organiques sont bien connus [65] :

- les potentiels apparents des couples du type CH/CHOH sont compris entre 0,2 et 0,05V à pH=7,
- ceux des aldéhydes et cétones/alcools sont compris entre -0,05 et -0,25 à pH=7,
- et ceux de COO^-/CHO sont compris entre -0,5 et -0,6 également à pH=7.

D'un point de vue cinétique, plusieurs modèles d'interprétation et de prévision ont été élaborés dans le passé, parmi lesquels on peut citer :

- la théorie de Shaffer [94],
- la théorie de Michaelis [95] qui prend en compte les intermédiaires radicaux libres,
- la théorie de transfert d'électron de Marcus-Husch [96] qui prend en compte des échanges mono-électroniques.

1.2.4.2. Mécanismes de réduction de l'oxygène par les molécules organiques.

a) Définitions.

Avant de rendre compte des acquis bibliographiques sur la réduction de l'oxygène par des molécules organiques, il est nécessaire de définir un terme qui est énormément employé : l'auto-oxydation. Elle est définie, de manière assez inappropriée, comme étant l'oxydation d'un composé par l'oxygène. Ainsi, ce phénomène très courant (aussi bien en chimie qu'en biologie) a été étudié pour la première fois en 1929 par Temple et La Mer [97], qui ont mesuré les vitesses d'auto-oxydation de l'hydroquinone. Depuis, un grand nombre de composés organiques ont été étudiés dans ce cadre, et la littérature regorge d'étude sur ce sujet surtout concernant les molécules d'intérêt biologique (NADH, Catéchols...). En 1961, Uri [98] donne une définition un peu plus restrictive de ce phénomène : "*oxydation, apparemment non catalysée, d'une substance exposée à l'oxygène de l'air*". Mais cette définition a évolué puisque l'on parle maintenant de catalyseur d'auto-oxydation [99, 100]. L'oxydation de molécules à base de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène dans les milieux aqueux par l'oxygène dissous, est donc un cas particulier de l'auto-oxydation.

Il est également utile de souligner qu'il existe un autre terme relatif à la consommation d'oxygène par des composés, il s'agit de l'oxygénation. Ce terme est généralement utilisé pour décrire l'addition réversible d'oxygène sur une molécule (hémoglobine par exemple). Cette expression n'est donc pas appropriée pour décrire des réactions mettant en jeu des échanges électroniques.

Nous terminerons ce passage en revue du vocabulaire en définissant le terme "oxygen scavenger" : capteur d'oxygène, qui est souvent l'expression retenue pour décrire la capacité d'un composé à réduire l'oxygène moléculaire. En outre, c'est ce terme qui est le plus employé par les entreprises de traitement de l'eau pour décrire les réducteurs qu'ils incluent dans leur formulation pour les chaudières.

b) Mécanismes.

Les phénomènes de transferts mono-électroniques sont connus depuis 1938 et concernent une molécule organique puisqu'ils sont invoqués dans l'oxydation de l'hydroquinone [95].

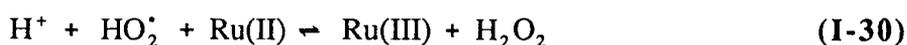
Chimiquement, la réduction non catalytique, de l'oxygène dissous par un agent réducteur ne se produit jamais si celui-ci travaille à un potentiel supérieur à 0,2 V. Cela signifie que la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, faisant intervenir deux protons et deux électrons, ne peut avoir lieu facilement à l'équilibre thermodynamique [101].

Pour appuyer cette constatation, il est possible de prendre l'exemple de l'hydroquinone comme agent réducteur, dont le potentiel apparent varie de 59 mV par unité de pH. Son potentiel à pH=0 étant de 0,70 V, à pH=9, le potentiel se trouve donc au voisinage de la valeur critique 0,15 V, valeur pour laquelle un transfert mono-électronique vers l'oxygène peut être induit [101]. En outre, Buvet et Le port [65] ont montré en 1980 que les cinétiques de l'oxydation de l'hydroquinone (QH₂) par l'oxygène ne peuvent être justifiées par la réaction directe suivante :



En fait, les résultats montrent que la réduction chimique primaire de l'oxygène se fait par un mécanisme qui reproduit le mécanisme électrochimique en remplaçant l'électrode par un réducteur travaillant à un potentiel qui permet la production de O₂⁻ [65].

Un mécanisme intéressant sur l'auto-oxydation des Ruthénium-ammines en milieu aqueux, est proposé par Stanburry et coll. [102] :

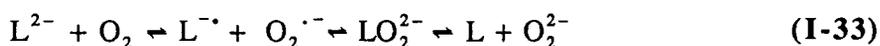
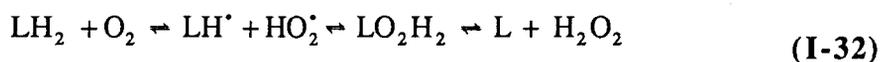


Ces auteurs montrent bien l'intervention du superoxyde et la protonation de ce dernier comme lors des études mécanistiques électrochimiques.

D'après Merenyi et coll. [103], la formation de liaisons entre une molécule organique à l'état fondamental et l'oxygène est interdite de spin. L'auto-oxydation de certaines molécules a donc été présumée comme étant initiée par un transfert mono-électronique entre la molécule et l'oxygène. Mais bien que *théoriquement irrésistible* [103] cette supposition, a rarement été prouvée expérimentalement. Parmi les quelques études se dirigeant vers cette voie, Russell et coll. [104] ont été les premiers à mettre en évidence la formation d'un radical lors de l'auto-oxydation de certains anions organiques. Ces auteurs précisent que l'implication d'intermédiaires radical-anions est très répandue dans les solutions basiques.

Par ailleurs, Eberlein et Bruice [105] mettent en évidence l'oxydation des 1,5-dihydroflavines en solution aqueuse avec l'oxygène moléculaire et précisent que cette réaction se fait par des transferts mono-électroniques. De plus, l'auto-oxydation du luminol (symbolisé LH₂) étudiée par Merenyi [103] en milieu aqueux, bien que très lente se fait par un mécanisme impliquant également une succession d'étapes dont certaines sont des transferts mono-électroniques.

Selon le pH, le mécanisme d'oxydation du luminol peut s'écrire :



Le schéma énergétique proposé par Merenyi [103] est présenté sur la figure I-4.

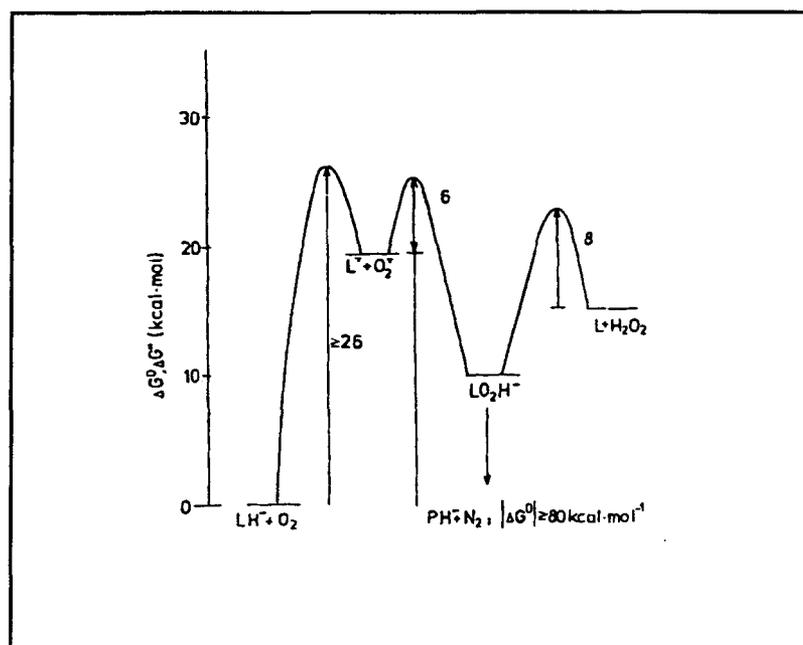


Figure I-4 : Niveaux énergétiques des espèces impliquées dans l'auto-oxydation du luminol à pH=11.

Ce mécanisme est du type "transfert d'électron par sphère externe" (mécanisme et nomenclature dont nous discuterons dans la deuxième partie).

En comparant les constantes de vitesse expérimentales avec les constantes calculées (transfert mono-électronique), Merenyi conclut, que de manière générale, l'auto-oxydation des molécules organiques se fait par ce mécanisme [103]. Par contre, les données qu'il a rassemblées montrent aussi que les anions radicaux présentés ne peuvent réagir avec l'oxygène par le même mécanisme, puisque la formation d'une liaison entre un doublet et un triplet est permise, contrairement à la formation entre un singulet et un triplet qui est interdite.

Une étude similaire à celle effectuée sur le luminol, a été faite sur la réaction des flavines avec l'oxygène par Eberlein et Bruice [105]. Leurs conclusions sur le mécanisme sont très proches de celles de Merenyi ; en effet, ils préconisent plusieurs étapes de transfert mono-électronique.

L'auto-oxydation dans l'eau des amines tertiaires, a d'abord été étudiée en 1950 par Weil et coll. [106]. Ils ont déterminé que les vitesses d'oxydation des amines sont fonction du pH et ont identifié des N-oxydes comme étant les produits majoritairement formés. La vitesse de réaction avec l'oxygène est maximale à pH=9.

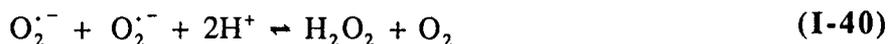
En 1983, Beckwith étudie l'auto-oxydation de la N-méthylpyrrolidine et d'autres amines cycliques [107]. Les produits majoritaires de leurs réactions étant là encore les N-oxydes. Le mécanisme de formation n'a pas pu être énoncé clairement mais, il est probablement initié par un transfert d'électron, ce que confirment des études plus récentes [108]. Les amines réagissent directement avec l'oxygène moléculaire dans des conditions assez dures en milieu aqueux ($P_{O_2}=50$ Bars, $T=120^\circ\text{C}$) mais présentent un mécanisme d'oxydation par l'oxygène du même type que ceux précédemment définis. L'échange d'un électron entre l'amine et l'oxygène produit un intermédiaire superoxyde et le radical cation de l'amine, qui s'additionnent ensuite à une autre molécule d'oxygène pour donner une N-oxyde [108, 109].

Ce transfert d'électron est cependant moins favorable pour les thioéthers que pour les amines mais ces composés donnent lieu à une auto-oxydation du même type [110] :



L'acide 3-hydroxyanthranilique s'oxyde également en milieu aqueux quelque soit le pH [111]. Par contre, les mécanismes d'oxydation varient en fonction du pH mais quelque soit le milieu, la première étape est un transfert d'électron entre l'oxygène et le composé aromatique. Des intermédiaires quinolhydroperoxides sont également impliqués tout comme dans l'oxydation des phénols, des catéchols et des résorcinols.

L'acide homogentisique (acide 2,5-dihydroxyphénylacétique : DH_2) qui possède une structure semblable à l'hydroquinone, s'auto-oxyde rapidement en milieu alcalin. Le mécanisme, proposé par Martin et coll. [112], est du type :



Le peroxyde d'hydrogène ainsi formé va réagir avec une autre molécule DH_2 .

Plus récemment, l'étude de l'oxydation de composés 1,4-dihydropyrazines a montré que le mécanisme est également du type transfert d'électron par sphère externe [113].

De manière générale, les auteurs s'accordent à penser que l'oxydation des composés organiques se produit en mettant en jeu des étapes de transferts mono-électroniques entre l'oxygène (et ses intermédiaires) et le réducteur organique. Plus précisément, l'ion superoxyde est formé suite à l'échange d'un électron entre l'oxygène et la molécule organique, même si cette dernière est engagée dans un équilibre acido-basique avant de pouvoir céder un électron. De plus, cette étape est généralement considérée comme étant l'étape cinétiquement limitante.

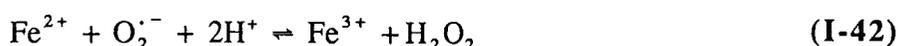
L'ion superoxyde ainsi formé est un intermédiaire; il doit ensuite être en mesure d'arracher un proton au substrat réducteur et de se dismuter pour donner de l'eau oxygénée, qui oxyde ensuite le substrat si le milieu est neutre ou acide. Ainsi, dans les milieux aqueux neutres et dans les milieux aprotiques, le superoxyde se comporte comme un oxydant à transfert de proton, comme nous l'avons déjà précisé.

Par contre en milieu alcalin, le superoxyde formé peut se comporter comme un oxydant à transfert d'hydrogène avec des réducteurs basiques tels que les flavines, les hydrazines et les hydroxylamines.

Pour finir, il est important de connaître l'influence de la présence de fer sur les mécanismes de réduction de l'oxygène dissous puisque les eaux de chaudières en contiennent toujours sous diverses formes.

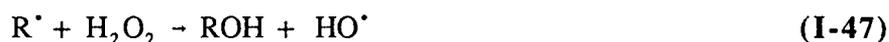
1.2.5. Influence de la présence d'espèces contenant du fer.

Tout d'abord, intrinsèquement, les complexes ferreux (tout comme les cuivreux) sont des composés auto-oxydables. Le mécanisme d'auto-oxydation des complexes Fe(II) a été largement étudié et fait également intervenir des étapes d'échange d'un électron avec l'oxygène du type transfert d'électron par sphère externe [114, 115]. Ce mécanisme peut être écrit :

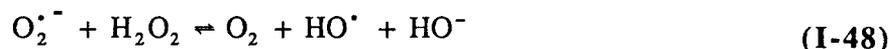


Les ligands organiques des complexes ferreux peuvent intervenir en formant des radicaux libres par arrachement d'un hydrogène par HO[•], radicaux qui peuvent ensuite donner lieu à des réactions de transferts d'électrons.

Par ailleurs, une autre réaction très intéressante est la réaction de Fenton, très étudiée par les organiciens. Elle permet d'hydroxyler divers composés et notamment les composés aromatiques par action de H₂O₂ en présence de fer (II). Le mécanisme de cette réaction, décrit ci-dessous, ferait intervenir des transferts mono-électroniques qualifiés de transferts d'électrons par sphère interne.



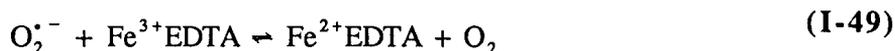
Il est à noter que le superoxyde peut avec l'eau oxygénée donner de l'oxygène, des radicaux hydroxyles et l'ion hydroxyde, selon la réaction d'Haber-Weiss en présence de fer ce qui peut être gênant [116].



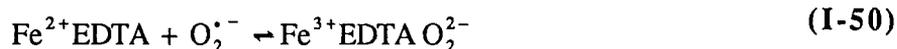
Cependant, des travaux récents de Burkitt et Gilbert [116], montrent que la présence de complexe ferreux ou ferriques catalyse la réduction de l'oxygène dissous par l'acide ascorbique.

Enfin, il a été démontré que le Fe(II) et le Fe(III) catalysent la dismutation du superoxyde et que les complexes Fe(III) peuvent former des intermédiaires de type peroxy, ce qui correspond également à un mécanisme de transfert d'électron par sphère interne [117].

Fonction du pH : (entre pH=7 et 11) $k_{\text{obs}} = 2 \cdot 10^6 \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+ + K_a)} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Indépendante du pH : $k_{\text{obs}} = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Dépendant du pH : catalysé par les acides



Nous pouvons conclure de ces études que la présence de fer ne modifie pas la nature des mécanismes de réduction de l'oxygène dissous bien que celle-ci les complique sensiblement.

1.2.6. Résumé.

Les études portant sur les différents chemins réactionnels possibles lors de la réduction de l'oxygène dissous mettent en évidence qu'un grand nombre d'espèces (stables ou non) peuvent intervenir. Ces études montrent bien que cette réduction est complexe.

Il ressort des études électrochimiques que la réduction de l'oxygène en eau peut, au moins, être décomposée en deux étapes bi-électroniques [64, 65]. Ces deux étapes sont favorisées thermodynamiquement (potentiel standard de réduction, E_0). La réduction directe en eau (une étape d'échange de quatre électrons) est par contre interdite. Cependant, en tenant compte des limitations cinétiques et des observations expérimentales, il apparaît que la formation de l'intermédiaire stable, le peroxyde d'hydrogène, résulte de plusieurs étapes.

La première étape est la formation du superoxyde par transfert d'électron sur l'oxygène. Elle est cinétiquement limitante [63, 82]. Ensuite, le radical anion superoxyde peut se comporter différemment suivant le milieu.

Selon tous les auteurs, le transfert du second électron ne peut avoir lieu directement. Le superoxyde est protoné et c'est cette espèce protonée qui fournit le peroxyde d'hydrogène soit par dismutation, soit par transfert d'un second électron [63, 73, 74, 85].

La formation de l'eau résulte d'une compétition entre la dismutation du peroxyde d'hydrogène, un transfert bi-électronique et deux transferts mono-électroniques [79, 86].

Les études portant sur la réactivité du superoxyde montrent que sa réactivité redox est gérée par son état de solvation. Celui-ci, en tant que base forte, est un oxydant assez fort des substrats acides. Il se révèle également capable d'oxyder les substrats basiques par transfert d'hydrogène [69, 87].

En outre, les études sur les réactions d'auto-oxydation des molécules organiques montrent que le superoxyde est un intermédiaire réactionnel. Plusieurs étapes de transfert d'électron interviennent dans la réaction entre les molécules organiques et l'oxygène moléculaire. L'étape cinétiquement limitante de cette réaction est le transfert du premier électron, cette étape est du type transfert d'électron par sphère externe [88, 102, 103, 105, 111].

Enfin, la présence d'ions ferriques ou ferreux catalyse la dismutation et oriente le transfert du second électron avec formation de complexes peroxy, ce qui correspond à un transfert d'électron par sphère interne [117].

1.3. Conclusions.

La recherche de nouveaux réducteurs organiques pour la désoxygénation des eaux de chaudières a donné lieu à un certain nombre de brevets. Les molécules utilisées sont pour certaines très satisfaisantes d'un point de vue réactivité. Ces réducteurs sont rarement utilisés seuls. En effet, l'emploi d'un catalyseur est généralement nécessaire.

Ces produits de substitution de l'hydrazine ne présentent malheureusement pas des caractéristiques aussi intéressantes que celle-ci d'un point de vue économique.

Pour trouver de nouveaux réducteurs utilisables dans cette application, il était nécessaire de connaître les phénomènes pouvant influencer la réduction de l'oxygène dissous. Les différentes études expérimentales et théoriques relevées dans la littérature montrent que l'oxygène dissous est réduit en eau en plusieurs étapes et que cette réaction est complexe. Elle fait intervenir des transferts mono-électroniques, des étapes de protonation et des réactions de dismutation. La constatation majeure de ce travail bibliographique est que le radical anion superoxyde est la première espèce formée lors de la réduction de l'oxygène dissous par les composés organiques quelque soit la fonctionnalité de celles-ci et que l'étape de formation de cette espèce est cinétiquement limitante.

De plus, la première étape de réduction de l'oxygène dissous par les molécules organiques est du type transfert d'électron par sphère externe selon une majorité des études citées.

Deuxième partie : partie théorique

II. Partie théorique : élaboration d'un modèle de sélection.

Le but de notre travail est de trouver de nouvelles molécules réductrices de l'oxygène dissous dans l'eau, les différentes voies possibles pour l'atteindre peuvent être résumées sous deux grandes lignes :

- ⇒ le screening suivant un balayage d'essais portant sur des classes de composés à caractère réducteur d'oxygène dissous connus. En effet, nous pouvons nous appuyer sur les connaissances de la désoxygénation des eaux, puis extrapoler et tester des molécules dans ce cadre. L'utilisation de relations structure-caractère réducteur établie ou à établir peuvent permettre de resserrer le champ d'investigation.
- ⇒ la prévision réactionnelle. Nous pouvons opter à partir des mécanismes réactionnels définis dans la première partie, pour cette méthode. Celle-ci permet d'obtenir un pourcentage de réussite en matière d'innovation plus élevé pourvu qu'elle soit faisable.

Pour proposer de nouvelles structures réductrices, il est indispensable de poser correctement les paramètres qui gèrent la faisabilité d'une réaction d'oxydo-réduction. Or, l'étude bibliographique sur les mécanismes de réduction de l'oxygène dissous exposée dans la première partie, nous a permis de les identifier en milieux aqueux. Par conséquent, nous sommes en mesure d'effectuer un choix sur l'orientation de nos travaux.

Nous avons vu que la réduction de l'oxygène dissous passe par un mécanisme mettant en jeu une succession de processus élémentaires de transferts d'électrons et de protons. Il ressort également de la littérature que l'échange du premier électron est l'étape limitante de la réduction complète, même si celui-ci n'est pas forcément la première étape du processus, qui peut être l'arrachement d'un proton. Nous tiendrons donc compte de ces constatations dans notre approche.

Dans le passé, les chimistes ont développé des théories ou modèles qualitatifs et quantitatifs permettant d'évaluer la faisabilité d'une réaction. Avant de discuter de celle-ci pour la réaction de l'oxygène dissous avec des molécules organiques, nous commençons par passer brièvement en revue les différentes méthodes de la chimie organique physique, et mécanistiques de prévision réactionnelle. Ensuite à partir d'une de ces théories, nous élaborons un modèle de sélection, adapté à notre objectif. D'après ce dernier, nous pourrions proposer de nouvelles molécules réductrices pour l'application qui nous intéresse et discuter de leur réactivité vis à vis de l'oxygène dissous.

2.1. Les différentes méthodes d'approche de la réactivité.

2.1.1. Les bases physiques de la réactivité : la surface d'énergie potentielle.

La chimie organique physique cherche à comprendre et à identifier par quelles voies se transforme un système chimique macroscopique.

Les phénomènes physiques mis en jeu au cours d'une transformation chimique sont décrits par une hypersurface d'énergie potentielle où se trouve explicitée la variation de l'énergie en fonction de la position relative des atomes dans le système réactionnel complet. Mais le caractère tridimensionnel de cette surface d'énergie, ainsi que l'impossibilité de l'analyser quantitativement dans la grande majorité des réactions, limitent sérieusement son utilisation.

Les chimistes font d'ailleurs appel le plus souvent aux profils d'énergie potentielle qui visualisent les variations énergétiques et les points remarquables, l'état de transition et les intermédiaires, le long du chemin réactionnel (fig. II-1 : [118]).

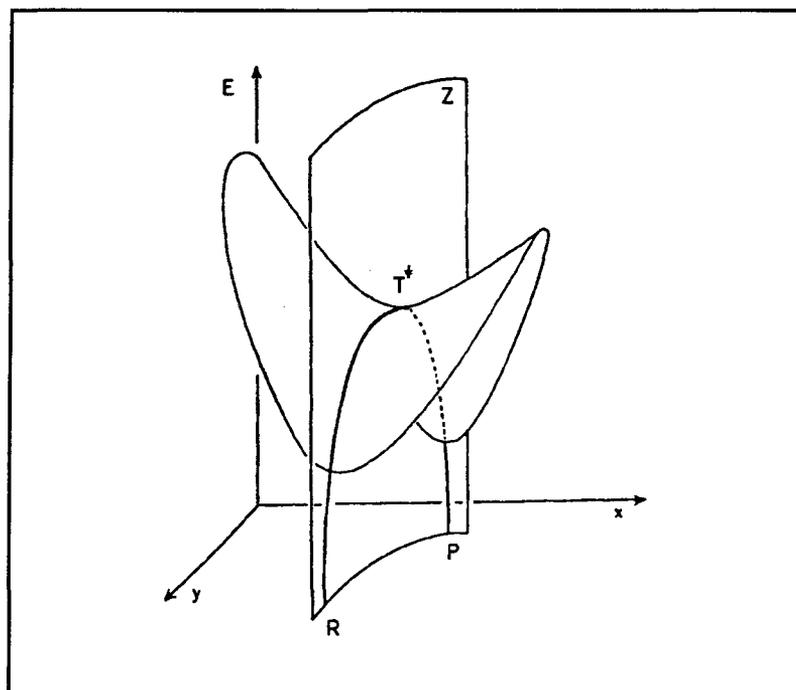


Figure II-1 : Surface d'énergie potentielle.

L'état de transition apparaît comme étant situé au "point de selle", et le complexe activé correspondant est une pseudo-espèce chimique à laquelle on peut attribuer des propriétés thermodynamiques et structurales.

La transcription des données énergétiques en terme de structure à l'état de transition est possible suivant plusieurs approches.

2.1.2. Relations linéaires d'enthalpie libre.

L'une des méthodologies consiste à mesurer les variations des constantes de vitesse et d'équilibre de la même étape, induites par des modifications quantitatives de l'un des paramètres de la réaction (changement de substituant, de catalyseur ou de solvant) [118].

Les relations obtenues sont du type Vitesse-Equilibre, Réactivité-Structure, Solvant-Structure.

2.1.3. Approche qualitative des déplacements de l'état de transition sur le profil d'énergie potentielle, provoqués par la modification d'un paramètre réactionnel : postulat de Hammond et relation de Leffler.

Le postulat de Hammond établit que le passage d'un état de transition à un produit d'énergie voisine s'effectue avec une petite réorganisation de structure. Autrement dit, plus une réaction est exergonique, plus son état de transition ressemble à l'état initial (état de transition précoce) et inversement, plus une réaction est endergonique, plus son état de transition est proche de l'état final [119].

Les modélisations de Bell, Evans et Polanyi illustrent ce principe en plaçant l'état de transition à l'intersection des courbes d'énergie potentielle des réactifs et des produits. Une modification de l'enthalpie libre d'un système réactionnel entraîne donc d'une part, une accélération ou un ralentissement, et d'autre part une modification de structure de l'état de transition [120].

La relation de Leffler traduit que la variation d'énergie libre d'activation est fonction de la variation d'énergie libre de réaction [121].

2.1.4. Approche quantitative du profil d'énergie potentielle : la relation de Marcus.

Cette théorie, initialement établie pour les transferts d'électrons [122], étendue par la suite aux transferts de protons, aux transferts d'hydrogène, et finalement aux transferts de groupements d'atomes, considère que deux facteurs contribuent à l'enthalpie libre d'activation : la

réorganisation des molécules de solvant et la réorganisation de structure des réactifs. Le premier terme est évalué par Marcus à l'aide d'un modèle diélectrique continu du milieu, et le deuxième à partir des courbes d'énergie potentielle. Ce modèle a permis une progression énorme en chimie de la réactivité en dépassant le stade des relations empiriques précitées. Il présente cependant un inconvénient : il ne tient pas compte du fait que le chemin réactionnel peut se déplacer sur la surface d'énergie potentielle.

2.1.5. Diagramme de Jencks-More O'Ferrall.

Ce modèle prend en compte le déplacement du chemin réactionnel négligé par Marcus mais n'est qu'une approche semi-quantitative.

Cependant, ces diagrammes permettent d'expliquer les changements de mécanisme en visualisant des transformations ou déformations de zone sur des cartographies de surface d'énergie potentielle.

L'autre aspect très intéressant de cette représentation concerne les différentes approches de la réactivité chimique à partir des surfaces d'énergie potentielle ou à partir des interactions entre orbitales frontières. Des zones où, contrôle orbitalaire et contrôle de charge seraient alternativement prépondérantes, ont été mises en évidence par Williams en 1985 [123].

2.1.6. Approche quantitative de Grunwald : extension des diagrammes de Jencks-More O'Ferrall et de l'équation de Marcus.

Cette approche permet d'appliquer la méthodologie de Marcus sur le chemin réactionnel et dans la direction perpendiculaire en associant à la barrière cinétique intrinsèque, un puit de potentiel intrinsèque [124]. Bien que plus rigoureuse, cette approche est néanmoins beaucoup plus délicate à mettre en oeuvre.

2.2. La théorie du transfert d'électron.

La théorie de Marcus est le modèle qui prédomine dans la théorie du transfert d'électron.

Sa facilité d'utilisation a retenu notre attention. Le fait qu'elle puisse être étendue au transfert de proton et au transfert d'hydrogène implique qu'elle peut, à priori, être utilisée dans notre cas. Nous avons en effet constaté, que la réduction de l'oxygène dissous par des molécules

organiques met en jeu des étapes mono-électroniques, des transferts de protons et des transferts d'hydrogène dans certains cas.

Le premier postulat de la théorie du transfert d'électron est que les électrons sont transférés d'une molécule à une autre un par un. Le traitement proposé par Marcus est mathématiquement simple et représente un outil théorique inestimable pour résoudre les problèmes de réactivité.

Il existe plusieurs types de mécanismes du transfert d'électron :

- ⇒ mécanisme par sphère interne (lié)
- ⇒ mécanisme par sphère externe (non lié).

Enfin, bien que cette théorie repose sur la supposition que le mécanisme du transfert d'électron soit du type sphère externe, il a été montré qu'elle peut être appliquée dans certaines conditions aux réactions dont les mécanismes sont du type sphère interne [125]. Nous avons opté pour cette théorie afin de bâtir une méthode de sélection et d'effectuer un choix *à priori* de molécules réductrices d'oxygène dissous. Par conséquent, pour une meilleure compréhension de nos travaux, nous commencerons par présenter succinctement la théorie du transfert d'électron et plus particulièrement, la théorie de Marcus.

2.2.1. Le modèle physique - aspect qualitatif.

Le modèle physique lié au traitement de Marcus est simple, car il assimile les réactifs D et A de l'équation (1) à des sphères de rayons r_1 et r_2 .



Les charges respectives, Z_1 et Z_2 , de D (l'oxydant) et de A (le réducteur), sont dans un milieu de constante diélectrique D . Le modèle de Marcus, qui est représenté sur la figure II-2 [93], est un modèle sphérique. Les deux molécules, assimilées à des sphères, diffusent ensemble avec une constante de vitesse k_d et forment un complexe précurseur. La distance séparant le centre des deux sphères est égale à $r_{12} = r_1 + r_2$.

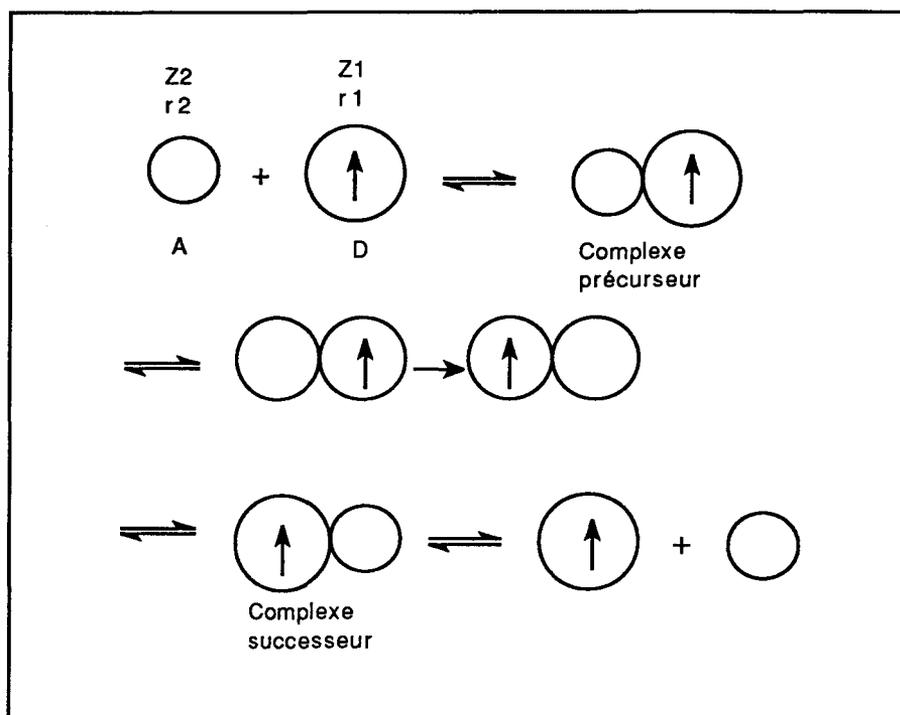


Figure II-2 : Modélisation de l'état de transition du transfert d'électron par sphère externe entre deux espèces de nature différente.

Pour atteindre l'état de transition, les niveaux d'énergie entre lesquels l'électron est transféré, doivent être compris entre $\pm RT$ selon le principe de Franck-Condon. Cette condition est remplie par accroissement de l'énergie du système, jusqu'à ce que les niveaux d'énergie soient égaux par réorganisation des liaisons et des molécules de solvant. Ces réorganisations dépendent des énergies correspondantes, respectivement λ_i et λ_0 . L'énergie de réorganisation globale λ est égale à la somme $\lambda_i + \lambda_0$. Quand le réarrangement du complexe précurseur a eu lieu, l'électron est transféré ; puis il y a relaxation de l'état de transition pour donner le complexe successeur. Ce dernier se dissocie ensuite pour donner les deux nouvelles espèces.

Cependant, pour les molécules organiques dont la forme est rarement sphérique, il est possible d'utiliser un modèle ellipsoïdal.

2.2.2. Equation de Marcus - aspect quantitatif.

2.2.2.1. Equation de Marcus.

Marcus s'est servi à l'origine de la théorie de polarisation diélectrique non stationnaire [126] pour calculer l'énergie libre d'activation pour un système à sphère de coordination rigide [122].

Ainsi, il a dérivé une expression quadratique de l'énergie libre d'activation ΔG^\ddagger .

$$\Delta G^\ddagger = \frac{Z_1 Z_2 e^2 f}{D r_{12}} + \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^{0'}}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{II-2})$$

ΔG^\ddagger	:	Energie libre d'activation (kcal.mol ⁻¹)
$\Delta G^{0'}$:	Variation d'énergie libre corrigée (kcal.mol ⁻¹)
λ	:	Energie de réorganisation (kcal.mol ⁻¹)
Z_1, Z_2	:	Charges respectives de l'oxydant et du réducteur
D	:	Constante diélectrique
r_{12}	:	Distance de collision (Å)
e	:	Charge électronique
f	:	Facteur de force ionique

Le premier terme de l'équation (II-2) de Marcus retranscrit la perte (ou le gain) d'énergie libre électrostatique quand le complexe précurseur est formé, ou autrement dit, il représente l'énergie libre nécessaire pour que les réactifs s'assemblent. Le second terme prend en compte l'énergie de réorganisation λ et la variation d'énergie libre corrigée de l'étape du transfert d'électron.

La correction sur la variation d'énergie libre peut être exprimée suivant l'équation (II-3) ou l'équation (II-4). L'énergie libre corrigée dépend de l'énergie libre standard, de l'énergie libre nécessaire pour que les réactifs s'assemblent W_{12} et de l'énergie libre nécessaire pour que les produits se séparent W_{21} .

$$\Delta G_{12}^{0'} = \Delta G_{12}^0 + W_{21} - W_{12} \quad (\text{II-3})$$

- ΔG_{12}^0 : Energie libre standard (kcal.mol⁻¹)
 W_{12} : Termes de travail qui représentent l'énergie libre nécessaire pour que les réactifs s'assemblent (kcal.mol⁻¹)
 W_{21} : Termes de travail qui représentent l'énergie libre nécessaire pour que les produits se séparent (kcal.mol⁻¹)

Les différents termes de l'équation de Marcus peuvent être représentés schématiquement sur un diagramme (figure II-3 [118]) représentant l'énergie libre en fonction des coordonnées de réaction.

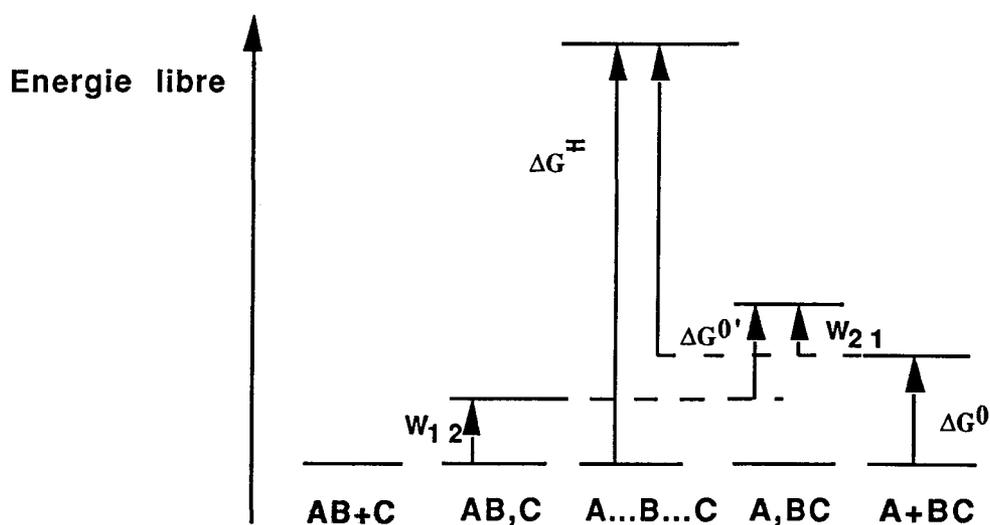


Figure II-3 : Termes de l'équation de Marcus.

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 + (Z_1 - Z_2 - 1) \frac{e^2 f}{Dr_{12}} \quad (\text{II-4})$$

- $\Delta G^{0'}$: Variation d'énergie libre corrigée
 ΔG^0 : Variation d'énergie libre standard
 Z_1, Z_2 : Charges respectives de l'oxydant et du réducteur
 r_{12} : Distance de collision
 e : Charge électronique
 f : Facteur de force ionique
 D : Constante diélectrique

$$W = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{D r^\ddagger} \exp(-\kappa r^\ddagger) \quad (\text{II-5})$$

- Z_1, Z_2 : Charges formelles des réactifs
 D : Constante diélectrique statique du milieu
 r^\ddagger : Distance entre les centres des réactifs
 κ : Rayon réciproque de Debye
 e^2 : Charge électronique

Le terme électrostatique de l'équation (II-3) est égal à 0 si une des espèces est neutre (ce qui est courant pour les systèmes organiques).

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^{0'}}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{II-6})$$

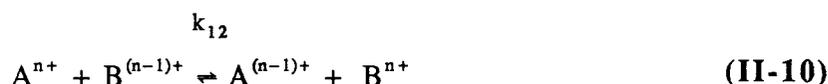
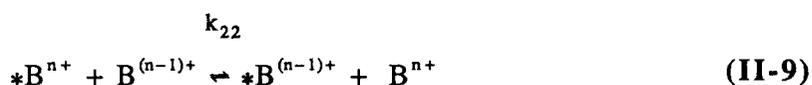
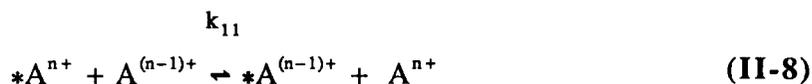
L'équation (6) peut aussi être exprimée en fonction de la variation de l'énergie libre d'activation $\Delta G^{\ddagger(0)}$ pour un processus dont le $\Delta G^{0'} = 0$.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^{\ddagger(0)} \left(1 + \frac{\Delta G^{0'}}{4 \Delta G^{\ddagger(0)}} \right)^2 \quad (\text{II-7})$$

Ceci implique qu'il est possible de déterminer expérimentalement l'énergie de réorganisation à partir des constantes de vitesse des réactions d'auto-échanges qui, par définition, ont un $\Delta G^{0'} = 0$.

2.2.2.2. Relations croisées de Marcus [127].

Tous les processus de transfert d'électron "non lié" entre deux espèces différentes peuvent être formulés comme étant des réactions croisées de deux réactions d'auto-échanges (représentées ci-dessous par les équations : II-8, II-9, II-10).



Les deux relations reliant les constantes de vitesses de ces trois réactions sont :

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f)^{1/2} \quad (\text{II-11})$$

- k_{12} : Constante de vitesse de la réaction II-10
 K_{12} : Constante d'équilibre de la réaction II-10
 f : Facteur fonction de la force ionique

$$\ln f = \frac{(\ln K_{12})^2}{4 \ln(k_{11}k_{22}/Z_1^2)} \quad (\text{II-12})$$

Les équations (II-11) et (II-12) peuvent être combinées et réécrites avec les énergies libres d'activation pour donner la relation suivante :

$$\Delta G_{12}^\ddagger + (0,5)(2,303) RT \log f = 0,5(\Delta G_{11}^\ddagger + \Delta G_{22}^\ddagger) + 0,5\Delta G_{12}^{\ddagger 0'} \quad (\text{II-13})$$

En dérivant l'équation (9), il est possible d'accéder expérimentalement à une estimation correcte de λ_{12} à partir des énergies de réorganisation des réactions d'auto-échanges puisque l'on obtient :

$$\lambda_{12} = (\lambda_{11} + \lambda_{22}) / 2 \quad (\text{II-14})$$

2.2.3. Les équations de Rehm Weller et de Agmon Levine.

L'utilisation de relations empiriques est parfois nécessaire pour permettre un ajustement des courbes expérimentales. L'équation de Rehm-Weller [128] et celle d'Agmon-Levine [129] en sont des exemples.

Rehm-Weller

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\Delta G^{0'}}{2} + \left\{ \left(\frac{\Delta G^{0'}}{2} \right)^2 + \left(\frac{\lambda}{4} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{II-15})$$

Agmon-Levine

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^{0'} + \frac{\lambda}{4 \ln 2} \left\{ 1 + \exp \left(- \frac{4 \Delta G^{0'} \ln 2}{\lambda} \right) \right\} \quad (\text{II-16})$$

Un descriptif plus complet de cette théorie est proposé dans l'annexe II de ce manuscrit.

La théorie de Marcus (et ses extensions) peut être utilisée à plusieurs niveaux de sophistication pour analyser et prévoir le comportement des systèmes redox organiques. Mais que ce soit d'un point de vue qualitatif ou quantitatif, il est nécessaire pour son utilisation, de pouvoir estimer les deux paramètres importants de l'équation quadratique qui en découle. Cette théorie crée donc un besoin énorme en valeurs d'énergie de réorganisation et d'énergie libre standard. Par conséquent, la difficulté d'utilisation de celle-ci réside dans l'accès à ces paramètres.

2.2.4. Accès aux données - choix effectués avant l'élaboration d'un mode de sélection.

La faisabilité d'une réaction est fonction de deux paramètres, l'un cinétique et l'autre thermodynamique. Il faut donc, pour pouvoir évaluer la réactivité d'un produit avec l'oxygène dissous en milieu aqueux, récupérer les données figurant dans l'équation de Marcus de ce produit, pour l'évaluation de deux quantités qui gèrent la faisabilité du transfert d'électron.

2.2.4.1. Quantité thermodynamique : variation d'énergie libre standard.

a) Les potentiels redox.

La première source d'accès à l'énergie libre standard ΔG^0 pour une étape de transfert d'électron, est bien évidemment les valeurs de potentiel standard E^0 , par l'intermédiaire de la relation bien connue retranscrite dans l'équation (II-17).

$$\Delta G^0 = - n * 23,06 E^0 \quad (\text{II-17})$$

E^0	Potentiel standard (V)
n	Nombre d'électrons transférés
ΔG^0	Exprimée en kcal.mol ⁻¹

La littérature concernant les molécules organiques, parmi laquelle on peut citer l'ouvrage de Clark [77], a tout d'abord relaté des potentiels normaux de couples redox échangeant plusieurs électrons puisque ces systèmes sont généralement capables de céder ou capter plusieurs électrons. Cependant, beaucoup de couples capables d'échanger deux électrons donnent lieu à deux processus d'échange mono-électroniques. Plus précisément, pour un couple redox A/A^{2-} , $E^0_{A/A^{2-}}$ résulte en fait des E^0 des couples A/A^- et A^-/A^{2-} .

Malheureusement, la littérature portant sur les potentiels redox à un électron des molécules organiques [68, 130] est néanmoins restrictive. De plus, un autre facteur de complication pouvant intervenir dans le choix d'un potentiel est le pH. Comme nous l'avons constaté dans la première partie, les équilibres de protonation possibles pouvant intervenir dans les mécanismes sont nombreux et les espèces protonées possèdent souvent un potentiel largement différent des

espèces bases conjuguées. Par ailleurs, les potentiels sont, soit déterminés expérimentalement grâce à des techniques électrochimiques [131] ou à partir des concentrations à l'équilibre par des techniques de radiolyse [132], soit déterminés par calcul à partir de cycles thermochimiques par exemple [133].

Les corrélations Potentiels-Structures sont, d'autre part, assez nombreuses et peuvent être utilisées pour prévoir la valeur des potentiels de couples inconnus [134]. Néanmoins, celle-ci deviennent dures à exploiter si les espèces sont protonables. Par conséquent, l'utilisation du potentiel standard pour estimer ΔG^0 est souvent délicate.

Les conventions de l'IUPAC préconisent l'écriture des couples en terme de potentiel de réduction. Donc, l'aptitude d'une molécule à s'oxyder sera caractérisée par un potentiel standard de réduction faible.

Un autre moyen d'estimer les potentiels de réduction est d'utiliser les corrélations avec d'autres quantités expérimentales ou théoriques, comme les potentiels d'ionisation (pour les oxydations) et les affinités électroniques (pour les réductions), ou encore les coefficients d'énergie des orbitales moléculaires, HOMO (pour les oxydations) et LUMO (pour les réductions) [135-137].

b) Les potentiels d'ionisation.

Les électrons impliqués dans les processus redox sont des électrons de valence. Il est donc logique de corréler propriétés d'oxydo-réduction et structures électroniques des espèces considérées. Ainsi le processus d'oxydo-réduction le plus élémentaire est le départ ou l'arrivée d'un électron de l'atome à l'état gazeux (équation (II-18) et (II-19)) :

I: Potentiel d'ionisation



A : Affinité électronique



La possibilité de corréler les potentiels redox avec les potentiels d'ionisation (I) est connue depuis longtemps notamment avec les potentiels de demi-vague polarographiques : $E_{1/2}$. En effet, beaucoup de travaux relatent de cette corrélation, parmi lesquels on peut citer ceux de Pysh et Yang [135], auteurs qui proposent une corrélation linéaire pour les composés aromatiques. L'équation de la droite qu'ils obtiennent est :

$$I = 1,473 * E_{1/2 (ox)} + 5,821 \quad (\text{II-20})$$

Ces auteurs précisent, cependant, que l'équation ci-dessus n'est correcte que si la variation d'énergie de solvatation est petite par rapport à la variation des potentiels d'ionisation ou si l'énergie de solvatation varie de manière régulière avec les potentiels d'ionisation. Beaucoup d'autres équations de ce type ont été proposées. En 1972, Miller et Coll. [138] proposent une corrélation prenant en compte des composés organiques portant des groupements fonctionnels complètement différents et étendent ainsi les corrélations précédentes, en notant toutefois que l'énergie de solvatation peut influencer énormément les valeurs des $E_{1/2}$. En 1969, Dewar et Worley [136] discutent de la corrélation entre les énergies des orbitales moléculaires et les potentiels d'ionisation. Ils commentent également leurs valeurs de potentiel d'ionisation (I) en fonction de la structure des molécules. Ainsi, une ramification de chaîne carbonée entraîne une augmentation du potentiel d'ionisation. Celui-ci est fonction de l'orbitale moléculaire impliquée dans le processus. Par contre, le remplacement d'un hydrogène oléfinique par un groupement méthyl provoque une diminution des potentiels d'ionisation.

Enfin en 1986, Pearson [139] permet une utilisation plus correcte des potentiels d'ionisation pour l'estimation de E^0 et de ΔG^0 , en introduisant une méthode de correction des potentiels d'ionisation en phase gaz par utilisation de l'affinité protonique, des énergies d'hydratation et des valeurs des pK_a . Les valeurs corrigées obtenues sont les potentiels d'ionisation en solution aqueuse (I') et permettent l'accès à la valeur du potentiel d'oxydation :

$$E^0 = - I' + 4,50 \text{ V} \quad (\text{II-21})$$

Pour les réductions, les affinités électroniques corrigées donnent accès au potentiel de réduction au moyen de l'équation (II-22).

$$E^0 = A' - 4,50 \text{ V} \quad (\text{II-22})$$

Il est important de préciser que par convention, $E^0 = - E^0'$ [140] et que la valeur de 4,50 V introduite dans les équations de Pearson (équations (II-21) et (II-22)) représente, en fait, le potentiel standard absolu du couple H^+ / H_2 déduit de la valeur de l'énergie libre d'hydratation

du proton qui est de $-259,5 \text{ kcal. mol}^{-1}$. Les conditions standards sont prises à $P=1 \text{ atm.}$ et 25 °C pour les gaz et 1 mol.l^{-1} , 25 °C pour les solutions aqueuses.

La valeur calculée pour le couple $\text{O}_2 / \text{O}_2^{\cdot-}$ grâce aux équations de Pearson, est de $-0,2 \text{ V}$ ($A = 0,44 \text{ eV}$ et $A' = 4,3 \text{ eV}$). Cette valeur calculée est relativement proche de la valeur de $-0,15 \text{ V}$ donnée par Meisel [91].

Les corrections de potentiel d'ionisation et d'affinité électronique, données par Pearson, permettent une application étendue et plus juste de l'estimation de ΔG^0 dans notre cas, puisque la réaction que nous traitons, se déroule au sein d'un milieu aqueux. I' peut donc être calculé aussi bien pour les molécules neutres que pour les anions, en utilisant les modèles suivants détaillés par Pearson [139, 141] et Ritchie [133, 142].

Cas des molécules chargées négativement :



En connaissant la valeur de I, il est facile de calculer I' puisque :

$$\text{I}' = \text{I} + \Delta G_{\text{X}^-}^0 - \Delta G_{\text{X}}^0 \quad (\text{II-25})$$

$\Delta G_{\text{X}^-}^0$: Energie libre d'hydratation de X^- à 25 °C

ΔG_{X}^0 : Energie libre d'hydratation de X à 25 °C

L'énergie libre d'hydratation de X peut être assimilée à l'énergie libre d'hydratation de HX [133], valeurs qui sont disponibles dans la littérature [143].

L'énergie libre d'hydratation de X^- doit être calculée à partir des affinités protoniques (PA) et des pK_a .

$$-\Delta G_{\text{X}^-}^0 = \text{PA} - 267 - \Delta G_{\text{HX}}^0 - 1,36 \text{ pK}_a \quad (\text{II-26})$$

Malheureusement, les données d'énergies d'ionisation pour les molécules chargées négativement sont peu disponibles dans la littérature.

Cas des molécules neutres :



I' devient alors :

$$I' = I + \Delta G_{B^+}^0 - \Delta G_B^0 \quad (II-29)$$

Avec les énergies libres d'hydratation correspondantes,

$$\Delta G_{B^+}^0 = \Delta G_{BH^+}^0 \quad (II-30)$$

$$- \Delta G_{BH^+}^0 = -PA + 267 - \Delta G_B^0 + 1,36 pK_a \quad (II-31)$$

Les valeurs des énergies d'hydratation des molécules neutres sont également disponibles dans la littérature.

Bien que l'estimation du potentiel d'ionisation pour les molécules chargées soit délicate, nous avons choisi cette méthode pour accéder à l'énergie libre d'activation. En effet, le gros avantage de l'utilisation des potentiels d'ionisation est qu'ils sont disponibles en grand nombre dans la littérature sous forme de bases de données étendues [144-146].

Ainsi, il nous suffit de consulter ces bases et de relever les potentiels d'ionisation en phase gaz intéressants. Nous effectuons, ensuite, la correction pour obtenir la valeur du potentiel d'ionisation en phase aqueuse, qui donne directement accès à l'énergie libre standard.

Plus le potentiel d'ionisation en solution aqueuse sera faible, plus la molécule sera facile à oxyder.

c) Les énergies des orbitales moléculaires.

La valeur des potentiels redox peut être déterminée à partir des énergies des orbitales moléculaires.

$$-I = E_{\text{HOMO}} \quad \text{et} \quad -A = E_{\text{LUMO}} \quad (\text{II-32})$$

Nous n'avons pas retenu les énergies des orbitales moléculaires en tant que moyen d'estimer ΔG^0 . Il est évident que cette méthode nous aurait contraint à effectuer un choix de structure au lieu d'un choix de valeur.

2.2.4.2. Quantité cinétique : énergie de réorganisation.

Le deuxième terme important de l'équation de Marcus est l'énergie de réorganisation λ . Celle-ci représente la somme de deux contributions, l'une inhérente à l'énergie nécessaire pour qu'il y ait réarrangement des molécules pour atteindre l'état de transition (allongement des liaisons, torsion, ...) et l'autre inhérente à la réorganisation des molécules de solvant [93].

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_0 \quad (\text{II-33})$$

- λ_i : Énergie de réorganisation des molécules (ou de réorganisation interne) kcal.mol⁻¹
 λ_0 : Énergie de réorganisation du solvant (ou de réorganisation externe) kcal.mol⁻¹

Les deux termes précités peuvent être calculés de manière classique, d'après les équations suivantes pour les modèles sphériques [147] :

$$\lambda_i = \frac{k_j^R k_j^P}{k_j^R + k_j^P} (q_j^R - q_j^P)^2 \quad (\text{II-34})$$

- k_j^R, k_j^P : Constantes de forces des j^{em} coordonnées de vibrations des réactifs et des produits
 $q_j^R - q_j^P$: Changement des longueurs de liaison et d'angle de liaison pour aller des réactifs aux produits.

$$\lambda_0 = e^2 \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \left(\frac{1}{D_0} - \frac{1}{D} \right) \quad (\text{II-35})$$

D_0	:	Constante diélectrique optique
D	:	Constante diélectrique
r_1, r_2	:	Rayons des réactifs
r_{12}	:	Rayon de l'état de transition

r_{12} est souvent pris comme étant la somme : $r_1 + r_2$.

Le problème de la détermination de λ pour les molécules organiques réside dans le fait qu'elle ne sont pas sphériques. Plusieurs modèles ellipsoïdaux ont été proposés et permettent une meilleure estimation de λ mais au prix d'un choix assez ambigu sur la valeur de la distance inter-noyaux de l'état de transition [148]. Une comparaison du modèle sphérique de Marcus et d'un modèle ellipsoïdal réalisée par Brunschwig et Sutin [149], montre que le modèle sphérique simple est largement satisfaisant.

Pour les molécules organiques, l'énergie de réorganisation interne est souvent négligeable devant la réorganisation externe [147]. Grampp et Jaenick [150] proposent une méthode de détermination de λ_i semi-empirique qui nécessite un grand nombre d'approximations. Mikkelsen et Coll. [151, 152] proposent, en 1991, une méthode basée sur un formalisme de la structure électronique plus moderne (Hessian) reposant sur une méthode de calcul ab-initio. Cette méthode, bien que rigoureuse est complexe.

Une autre méthode d'accès à l'énergie de réorganisation globale est de raisonner avec les quantités correspondantes dans les réactions d'auto-échanges. Pour une réaction d'auto-échange impliquant une espèce neutre, $\lambda(0) = 4 \Delta G^\ddagger_{(0)}$ (l'indice 0 signifiant que pour une réaction d'auto-échange, la variation d'énergie libre est égale à 0). Si la constante de vitesse peut être mesurée, l'énergie de réorganisation intrinsèque est directement accessible.

La relation suivante permet d'avoir accès à l'énergie de réorganisation pour la réaction :



$$\lambda_i(A/D) = 1/2 (\lambda_i(A/A^- \cdot) + \lambda_i(D/D^+ \cdot)) \quad (\text{II-37})$$

Une relation similaire peut être adoptée pour l'énergie de réorganisation du solvant, si la taille des molécules est voisine. Ebersson [93] montre d'ailleurs que l'erreur introduite dans les valeurs de $\lambda(0)$ reste négligeable même avec des différences importantes de taille. Beaucoup de valeurs de l'énergie de réorganisation, présentes dans la littérature, ont été calculées grâce à ces réactions d'auto-échanges. Cette quantité s'avère être la plus délicate à estimer.

Néanmoins, il est possible d'utiliser des considérations qualitatives pour mesurer la contribution de cette énergie dans la formation du complexe activé.

Nous nous sommes donc servis de tous les moyens disponibles pour l'estimation de cette quantité :

- de la méthode classique, prenant en compte les quantités de réorganisation du solvant (en négligeant le terme intrinsèque, pratique courante pour les molécules organiques [153])
- à partir des constantes de vitesses d'auto-échanges disponibles dans la littérature.

2.3. Adaptation de la théorie de Marcus à notre problème - Modèle de sélection.

2.3.1. Construction du diagramme de l'étape d'échange du premier électron.

2.3.1.1. Transfert d'électron entre l'oxygène et un réducteur.

L'étape limitante de la réduction de l'oxygène dissous étant le transfert du premier électron vers l'oxygène, nous avons choisi pour déterminer et orienter l'énergie d'activation d'une part, et la constante de vitesse de cette étape d'autre part, de tracer les courbes résultant de l'équation de Marcus pour la réaction :



En accord avec la relation d'énergie libre de Marcus, on peut écrire l'équation suivante pour la réaction ci-dessus :

$$\Delta G_{12}^\ddagger = w_{12} + \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{12}^{0'}}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{II-39})$$

avec :

$$k_{12} = Z \exp \left(-\Delta G_{12}^\ddagger / RT \right) \quad (\text{II-40})$$

$$\lambda_{12} = 2 \left(\Delta G_{11}^\ddagger - w_{11} + \Delta G_{22}^\ddagger - w_{22} \right) \quad (\text{II-41})$$

$$\Delta G_{12}^{0'} = \Delta G_{12}^0 + W_{21} - W_{12} \quad (\text{II-42})$$

- Z : Fréquence de collision en solution ($10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $\Delta G_{11}^\ddagger, \Delta G_{22}^\ddagger$: Energies libres d'activation pour les réactions d'auto-échanges
 W_{12}, W_{21} : Termes de travail qui représentent l'énergie libre nécessaire pour que les réactifs s'assemblent ou pour que les produits se séparent
 W_{11}, W_{22} : Termes de travail pour les réactions d'auto-échanges

$$W = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{D r^\ddagger} \exp \left(-\kappa r^\ddagger \right) \quad (\text{II-43})$$

- Z_1, Z_2 : Charges formelles des réactifs
D : Constante diélectrique statique du milieu
 r^\ddagger : Distance entre les centres des réactifs
 κ : Rayon réciproque de Debye
 e^2 : Charge électronique

W_{11} et W_{12} sont nuls, puisque le dioxygène est non chargé.

$$W_{21} - W_{12} = W_{\text{produits}} - W_{\text{réactifs}} = (Z_1 - Z_2 - 1) \frac{e^2 f}{D r^\ddagger} \quad (\text{II-44})$$

- f : Facteur de force ionique $f = \exp \left(-\kappa r^\ddagger \right)$

2.3.1.2. Limitations inhérentes au milieu.

W_{22} peut être égal à zéro si le réducteur considéré donne lieu à un transfert d'électron dans sa forme neutre. Mais comme nous l'avons souligné dans la première partie, le réducteur peut être engagé dans un équilibre acido-basique, qui peut donner lieu à une entité réductrice chargée. C'est pourquoi, nous envisagerons les deux cas en prenant en compte que la gamme de pH intéressante est comprise entre 8 et 11. Ce qui implique qu'en présence de composés organiques à caractère acide, il peut y avoir avant le transfert d'électron vers l'oxygène, l'arrachement d'un proton. Ainsi nous pourrions rendre compte de l'effet des charges (sur les molécules) sur les paramètres d'activation, sans toutefois postuler sur les valeurs de potentiel d'ionisation en solution aqueuse (I') pour ces espèces chargées.

La force ionique intervient dans les termes de travail de l'équation de Marcus. Bien que celle-ci soit sans influence sur l'entropie d'activation, elle joue un rôle sur l'enthalpie d'activation [154]. Pelizetti et coll. [155] ont montré que les termes de travail peuvent jouer un rôle important dans l'estimation des constantes de vitesses (d'autant plus quand les réactifs sont fortement chargés). De même, ils ont montré que la correction sur ses termes due à la force ionique, permet d'obtenir des prévisions plus justes sur les constantes de vitesse expérimentales.

Cependant, pour des forces ioniques élevées, les termes de travail peuvent être négligés [156], puisque plus la force ionique du milieu est élevée, plus f est bas.

Dans notre cas de figure, $Z_1=0$ et $Z_2=0, 1, 2$ suivant le nombre de protons acides existants sur la molécule réductrice et nous prendrons $f=1$ (en approximation) correspondant à une force ionique de zéro mol. l⁻¹. Comme une augmentation de la force ionique ayant pour effet de diminuer les termes de travail, nous obtiendrons avec cette approximation des valeurs limites en énergie d'activation. Nous prendrons les valeurs de constantes diélectriques de l'eau en fonction de la température dans la référence [157].

2.3.1.3. Limitations inhérentes au dioxygène.

Le potentiel de réduction du couple $O_2/O_2^{\cdot-}$ est de -0,16V pour une concentration en O_2 de 1 mol. l⁻¹ [67].

Le choix de la valeur de l'énergie de réorganisation $O_2/O_2^{\cdot-}$ est délicat puisqu'elle varie énormément suivant les moyens de détermination. L'estimation de ce paramètre à l'aide de calcul ab-initio par Ebersson et son équipe en 1993 a donné pour l'énergie de réorganisation

interne : 24,9 kcal.mol⁻¹ alors qu'un traitement classique donne : 15 kcal.mol⁻¹ pour λ_i et 45 kcal . mol⁻¹ pour λ_0 [158].

Les méthodes de détermination grâce à des études cinétiques de λ (à partir des relations croisées de Marcus) donnent des valeurs comprises entre 22 et 103 kcal.mol⁻¹ [158] ! Selon Merenyi [103], l'utilisation des relations croisées de Marcus implique systématiquement une surestimation de la constante de vitesse d'auto-échange du couple O₂/O₂'⁻ et donc une sous-estimation de l'énergie de réorganisation globale. Néanmoins, les valeurs importantes de λ ont été déterminées par des études considérant la réduction de l'ion superoxyde.

En 1988, Zahir et coll. [159] déterminent une valeur de 58 kcal.mol⁻¹ lors d'une étude cinétique de la réduction de l'oxygène par des complexes chrome(II). Ces auteurs utilisent par conséquent la relation croisée de Marcus pour leurs calculs. Ils proposent également une revue de valeurs d'énergies de réorganisation globales calculées grâce à cette relation. Celles-ci sont comprises entre 55 et 60 kcal.mol⁻¹.

En 1985, Ebersson [160] propose une valeur de 60 kcal.mol⁻¹ issue de calculs classiques à partir des constantes de force des coordonnées de vibration pour l'énergie de réorganisation interne et à partir de la taille des molécules et de la constante diélectrique du solvant pour l'énergie de réorganisation externe. (équation (II-34) et (II-35))

En accord avec les valeurs trouvées par les méthodes de calcul de λ classiques [160], et avec la valeur de λ proposée par Zahir et coll. [159], nous utiliserons une valeur de l'énergie de réorganisation qui nous semble la plus juste et égale à 58 kcal.mol⁻¹.

Les dimensions de O₂ proviennent de la référence [102], auteurs qui stipulent que le rayon de O₂ dans le complexe activé, calculé à partir de l'énergie libre d'activation standard (2,28 Å) est plus important que celui déterminé à partir de la densité (2,07 Å) [157].

2.3.1.4. Diagrammes et interprétations.

Le terme de travail apportant une correction sur l'énergie libre de réaction a été estimé à partir d'une valeur arbitraire de rayon pour les réducteurs potentiels. Cette valeur a été choisie pour transcrire des molécules de petites tailles. Nous avons pris $r_2 = 3,5 \text{ \AA}$. Cette valeur moyenne de rayon de molécule (dans l'approximation sphérique) correspond d'ailleurs à l'acide

ascorbique. Le tableau II-1 regroupe les valeurs que nous avons utilisées pour construire les diagrammes à partir de l'équation de Marcus.

Tableau II-1 : Valeurs utilisées pour la construction des diagrammes

Données	Symboles	Valeurs utilisées	Références
Dimensions	r_1	2,38 Å	[102]
	r_2	3,5 Å	
Milieu	D	78,54	[149]
	n_D Variation f(P,T)	1,333	[157]
Energies Oxygène (kcal mol ⁻¹)	λ	58	[159]
	E^0	-0,15 V	[67]
	Z	10 ¹¹ L. mol ⁻¹ . s ⁻¹	[93]
	e^2	331,2	

Avant de corréler l'énergie libre d'activation du transfert d'électron entre l'oxygène et un réducteur en milieux aqueux avec les potentiels d'ionisation en phase aqueuse, nous évaluons dans un premier temps l'influence de la charge du réducteur, de la température et de la pression, sur les termes correctifs de travail.

La correction de ΔG^0 par le terme de travail varie en fonction de la charge du réducteur, de la température et de la pression. En effet, D varie en fonction de T et P. Nous avons calculé ce paramètre correctif en faisant varier ces trois facteurs importants ($0 \leq Z_2 \leq 2$; $25^\circ\text{C} \leq T$ ($^\circ\text{C}$) ≤ 100 ; $1 \leq P$ (atm) ≤ 100)

- $W_{21} - W_{12}$ varie de -0,69 kcal.mol⁻¹ à 1,03 kcal.mol⁻¹ pour $Z_2 = 0$ suivant la température et la pression considérées.
- $W_{21} - W_{12}$ varie de -1,39 kcal.mol⁻¹ à 2,05 kcal.mol⁻¹ pour $Z_2 = -1$ suivant les mêmes facteurs.
- $W_{21} - W_{12}$ varie de -2,09 kcal.mol⁻¹ à 3,08 kcal.mol⁻¹ pour $Z_2 = -2$ suivant les mêmes facteurs.

La valeur de l'énergie de réorganisation varie également avec la pression et la température puisqu'elle est également fonction de la constante diélectrique optique et de la constante diélectrique statique. La variation de ces données (utilisées pour nos calculs) en fonction de la pression et de la température est présentée dans l'annexe II.

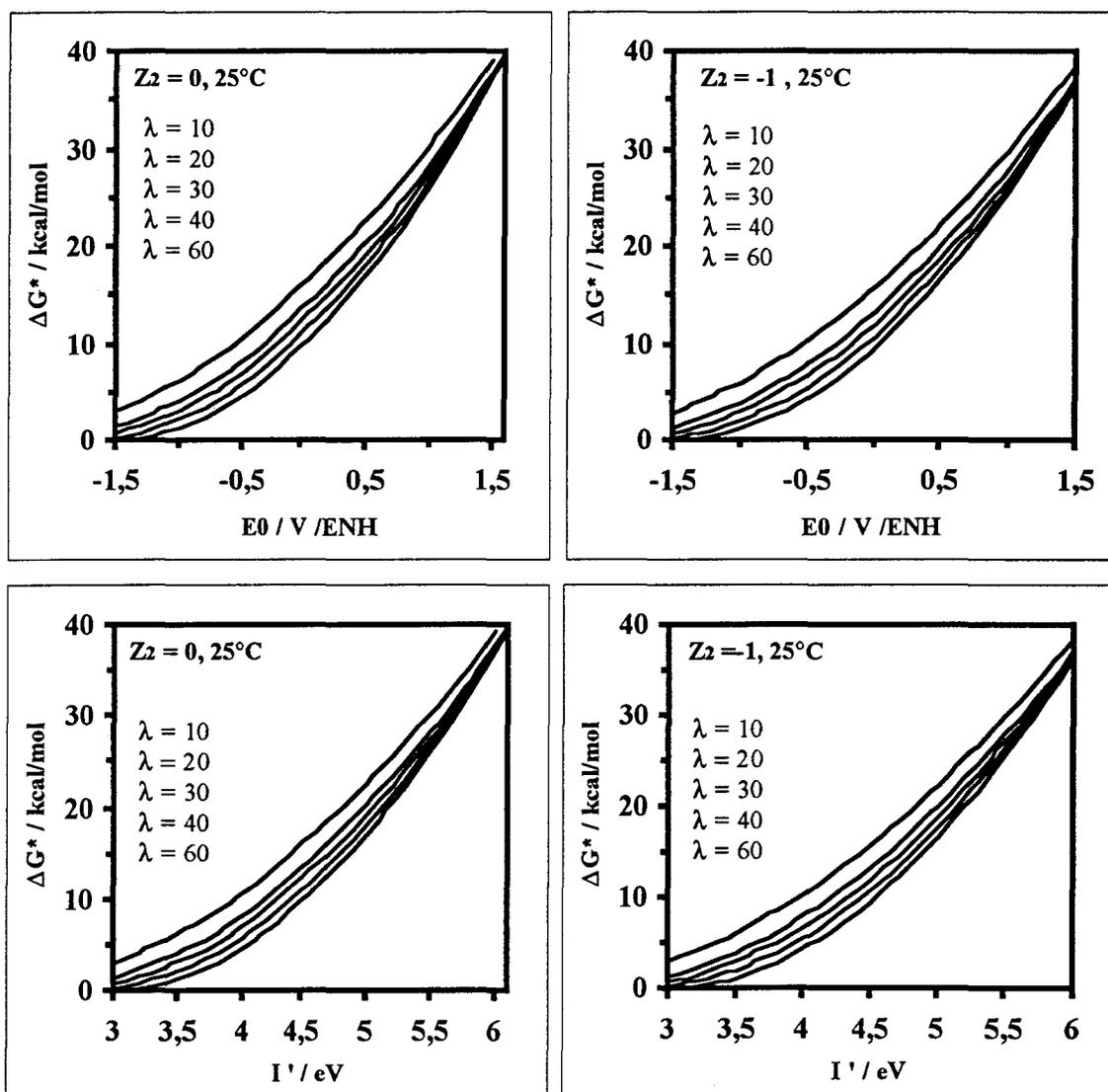


Figure II-4 : Variation de l'énergie libre d'activation de la réaction entre l'oxygène et une autre espèce en fonction du potentiel standard ou en fonction du potentiel d'ionisation corrigé de l'espèce considérée et de l'énergie de réorganisation.

Sur le diagramme $\Delta G^\ddagger = f(E^0)$ que nous avons construit grâce aux données précédemment explicitées (figure II-3), nous constatons bien évidemment que plus le potentiel de réduction du réducteur est bas, plus l'énergie d'activation pour atteindre l'état de transition est faible. Nous pouvons également noter que la charge du réducteur n'influence que très peu la grandeur de l'énergie libre d'activation.

L'énergie de réorganisation du réducteur nécessaire pour permettre le transfert d'électron est également très importante. En effet, plus l'énergie de réorganisation sera faible, plus l'énergie à fournir au système pour donner le complexe activé sera faible.

La figure II-5 permet de prévoir la constante de vitesse de la réaction d'échange du premier électron entre l'oxygène et un réducteur suivant le potentiel d'ionisation en phase aqueuse de celui-ci.

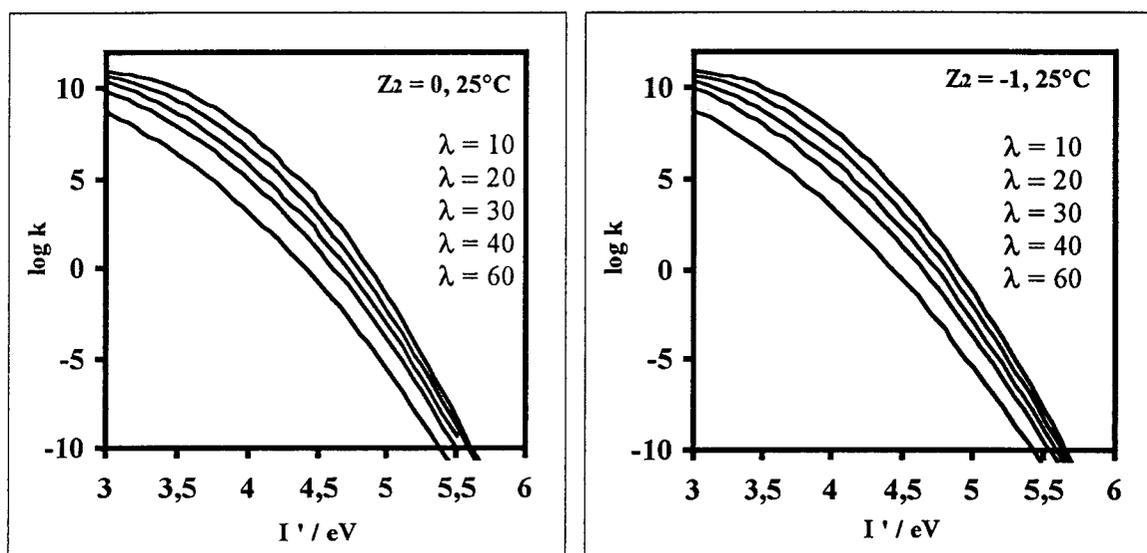


Figure II-5 : Variation de la constante de vitesse du transfert d'électron entre l'oxygène et une espèce hypothétique en fonction du potentiel d'ionisation corrigé et en fonction de l'énergie de réorganisation de l'espèce réductrice.

En outre, la contribution de la grandeur de l'énergie de réorganisation du réducteur sur les constantes de vitesse de réaction des réducteurs avec l'oxygène lors de la première étape de réduction est importante. En effet, les constantes de vitesse considérées diminuent fortement avec l'augmentation de λ . (figure II-5)

2.3.2. Modèle de sélection - aspect qualitatif.

Comme le décrivent les diagrammes précédents et les règles de la thermodynamique, pour qu'un composé soit réducteur d'oxygène dissous, son potentiel d'oxydation doit être bas. Cela

implique que son potentiel d'ionisation (I) doit être faible, surtout lorsqu'il est corrigé des facteurs influençant sa valeur transposée en solution aqueuse (I').

Etant donné que les molécules qui ont des I' faibles sont des entités qui ont un pouvoir donneur d'électron élevé, il est important de consulter les valeurs des paramètres pouvant influencer I' (Plus I' est bas, plus la molécule est facile à oxyder).

Si la molécule est neutre, $I' = I + \Delta G^0_{B+} + \Delta G^0_B$ sera d'autant plus faible que l'énergie d'hydratation de la molécule sera grande et que l'énergie d'hydratation de l'espèce oxydée engendrée sera faible.

Si la molécule est chargée négativement, $I' = I + \Delta G^0_{X-} + \Delta G^0_X$ sera d'autant plus faible que l'énergie d'hydratation de la molécule sera faible et que l'énergie d'hydratation de l'espèce oxydée engendrée sera grande.

Comme nous l'avons vu dans les diagrammes précédents, pour qu'une molécule réagisse correctement avec l'oxygène, il faut qu'elle ait une énergie de réorganisation faible.

Enfin, les facteurs structuraux qui engendrent des valeurs d'énergie de réorganisation λ faibles apparaissent dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Facteurs qui influencent la valeur de l'énergie de réorganisation nécessaire au transfert d'électron.

Facteurs qui favorisent des valeurs faibles de l'énergie de réorganisation λ	Facteurs qui favorisent des valeurs élevées de l'énergie de réorganisation λ
<ul style="list-style-type: none"> • Grand degrés de délocalisation • Solvant peu polaire • Pas de paires d'ions (ou faibles) • Présence de groupes polarisables • Peu de changement de conformation 	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de délocalisation • Solvant polaire • Paires d'ions • Pas de groupes polarisables présents • Changement de conformation

2.3.3. Proposition de molécules - discussion.

2.3.3.1. Méthodologie.

La première étape de sélection d'une molécule est de vérifier que cette dernière possède un caractère réducteur, c'est à dire qu'elle possède un potentiel d'ionisation I faible, puisque c'est le paramètre que nous avons choisi pour évaluer cette propriété. Il est ensuite nécessaire de vérifier que cette molécule garde en solution aqueuse cette propriété en effectuant la correction due à la solvatation sur le potentiel d'ionisation.

L'étape suivante consiste à vérifier que cette molécule pourra donner lieu à un transfert d'électron vers l'oxygène en estimant l'énergie de réorganisation nécessaire à celui-ci.

Si la réduction est globalement favorisée, il devient alors intéressant de vérifier expérimentalement le caractère réducteur d'oxygène dissous.

2.3.3.2. Résultats.

Une grande partie de notre travail a donc consisté à réunir les données nécessaires pour appliquer de manière qualitative dans un premier temps, le modèle proposé à partir des potentiels d'ionisation et de l'énergie de réorganisation. Nous ne proposerons ici, qu'une partie des données, calculs et estimations de la réactivité par rapport à l'oxygène dissous que nous avons effectués.

Les données nécessaires à l'estimation de la quantité thermodynamique de l'équation de Marcus à partir des potentiels d'ionisation sont présentées dans les annexes II-2 et II-3. Les potentiels d'ionisation phase gaz ont été relevés dans les références : [144-146] ; les valeurs des affinités protoniques sont tirées principalement de la référence [161] ; les pK_{BH^+} proviennent en partie d'un ouvrage de Stewart [162] et les énergies d'hydratation ont été calculées suivant la référence [143] pour les molécules neutres et suivant l'équation (II-31) pour les BH^+ .

Les données nécessaires à l'estimation de l'énergie de réorganisation externe figurent dans l'annexe II-4 et ont été relevées dans les références [157, 163].

Le tableau II-3 regroupe un certain nombre de données calculées. Celui-ci expose les valeurs de potentiels d'ionisation en phase aqueuse calculées de différentes classes fonctionnelles de molécules organiques. Nous incluons également dans ce tableau les valeurs calculées pour l'hydroquinone et l'hydrazine, valeurs nécessaires à la discussion. Les énergies de réorganisation de certaines molécules figurent également dans ce tableau. Enfin, cette série de valeur constitue la base des constatations et discussions que nous allons développer.

Tableau II-3 : Résumé de quelques valeurs de potentiel d'ionisation relevées dans la littérature puis corrigées et des énergies de réorganisation du solvant pour la réaction de ces molécules avec l'oxygène.

Molécules :	I (eV)	Sources	I ' calculé (eV)	$\lambda_{out} O_2/Red$ calculée kCal. mol ⁻¹
hydrazine	8,74	[139]	5,59	41,68
Sulfure de diéthyle	8,43	[139]	6,05	37,33
Glycine	8,80	[144]	5,95	38,59
Cystéine	9	[146]	6,29	
Valine	8,71	[144]	6,09	37,57
Glyoxal	10,10	[144]	5,95	39,44
Acétylaldéhyde	10,22	[139]	7,31	39,09
Benzaldéhyde	9,51	[145]	7,01	37,43
4-méthylbenzaldéhyde	9,33	[144]	6,95	37,17
4-Nitrobenzaldéhyde	10,27	[144]	7,41	37,45
Dicyandiamide	8,40	[144]	4,78	38,84
Guanidine	9,10	[144]	6,95	
Cytosine	8,45	[144]	6,31	
Guanine	7,85	[144]	5,36	
Hydroquinone	7,95	[144]	4,91	37,90
Catéchol	8,15	[144]	5,11	37,92
Tétraméthylhydroquinone	7,48	[164]	4,59	
o-aminophénol	8,13	[145]	5,56	37,91
p-aminophénol	8,13	[145]	5,51	
Ammoniac	10,17	[139]	6,99	
Triméthylamine	7,80	[139]	5,39	37,74
TMPDA (para)	6,20	[144]	4,16	
TMPDA (ortho)	7,10	[144]	5,06	

2.3.3.3. Discussion sur les résultats obtenus avec les produits utilisés dans la désoxygénation.

Les données relatives à l'hydrazine confirment le caractère réducteur très modéré de celle-ci énoncé dans la première partie. Il est cependant intéressant de constater que le transfert d'électron entre l'oxygène et l'hydrazine se produit avec une réorganisation externe assez importante comparativement aux autres molécules.

Il n'est par contre pas surprenant de voir que les amino-phénols sont plus difficilement oxydés que les polyhydroxybenzènes (hydroquinone, catéchol, tétraméthylhydroquinone). Dans cette série, la tétraméthylhydroquinone possède le caractère réducteur le plus important, ce qui est également logique puisque le potentiel standard de réduction du couple tétraMeHy· / tétraMeHy à pH=7 est de 350 mV contre 459 mV pour l'hydroquinone [130]. Il est également intéressant de constater que pour l'hydroquinone, le potentiel standard de réduction calculé à partir de I est de 410 mV, voisin du potentiel proposé par Wardman [130]. Les potentiels diminuent d'ailleurs fortement avec l'augmentation du pH, puisqu'à des pH plus élevés les dérivés de l'hydroquinone peuvent être engagés dans des équilibres acido-basiques.

2.3.3.4. Molécules à caractère réducteur potentiel.

Il est tout d'abord intéressant de constater que la molécule qui est la plus facile à oxyder, d'après les valeurs de potentiel d'ionisation en phase aqueuse, est la N,N,N',N' tétraméthylparaphénylénédiamine.

Les données relatives aux aldéhydes, composés qui possèdent une fonction oxydable, montrent qu'à priori, cette série présente des molécules peu réductrices en milieu aqueux. Leur facilité intrinsèque à céder des électrons est faible puisque leurs potentiels d'ionisation sont élevés. Néanmoins, le glyoxal (éthanédial) apparaît comme étant le plus réducteur.

Les acides aminés possèdent également un caractère réducteur faible alors que, des molécules telles que la dicyandiamide (ou encore la cyanoguanidine) et la guanine possèdent un caractère réducteur plus important que l'hydrazine.

Les énergies de réorganisation varient peu, ce qui est toutefois logique, puisque celles-ci sont principalement influencées par l'oxygène.

Comme nous l'avons déjà signalé, le potentiel d'ionisation corrigé dépend de facteurs tels que les dissociations. La valeur de I' pour le carboxylate de la glycine le démontre. Le cas de la

cystéamine (2-aminoéthanethiol) est particulier, puisque l'on peut considérer que cette molécule est dans les conditions de pH considérées, sous sa forme zwitterion.

Tableau II-1 : Valeur calculée de I' pour la glycine et la cystéamine prise respectivement sous forme basique et zwitterion.

Molécules	I' (eV)
-SCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	< 5,6 [165]
NH ₂ CH ₂ COO ⁻	6,25

La cystéine est un cas encore plus particulier, puisque dans la zone de pH qui nous intéresse (8-11), ce produit peut exister sous différentes formes. En effet, elle possède également un caractère amphiprotique avec trois sites de protonation (ou déprotonation) différents (pK₁=2,22; pK₂=8,87; pK₃=10,86). Entre pH=8 et pH=11, elle peut exister sous trois formes différentes. Nous n'avons pu trouver les données nécessaires pour traiter cette molécule sous sa forme potentielle en phase aqueuse, c'est pourquoi, nous l'avons considérée comme une espèce neutre.

Nous pouvons donc, sur les constatations effectuées, nous baser sur l'hydrazine pour sélectionner des molécules et les tester pour vérifier qu'elles possèdent un caractère réducteur d'oxygène dissous. C'est à dire qu'à priori, nous pouvons tester en désoxygénation tous les composés dont le potentiel d'ionisation corrigé est inférieur à 5,6 eV.

Il est néanmoins indispensable de rester critique quant aux valeurs choisies pour corriger le potentiel d'ionisation. Les constantes de vitesses de transfert du premier électron entre l'oxygène et les molécules peuvent être prédites sur la figure II-6. Il est important de préciser, qu'étant donné que ces valeurs concernent des systèmes évoluant dans les conditions standards, nous ne pouvons utiliser celui-ci que pour obtenir le caractère réducteur intrinsèque des molécules organiques. Ce caractère pourra ensuite être amélioré.

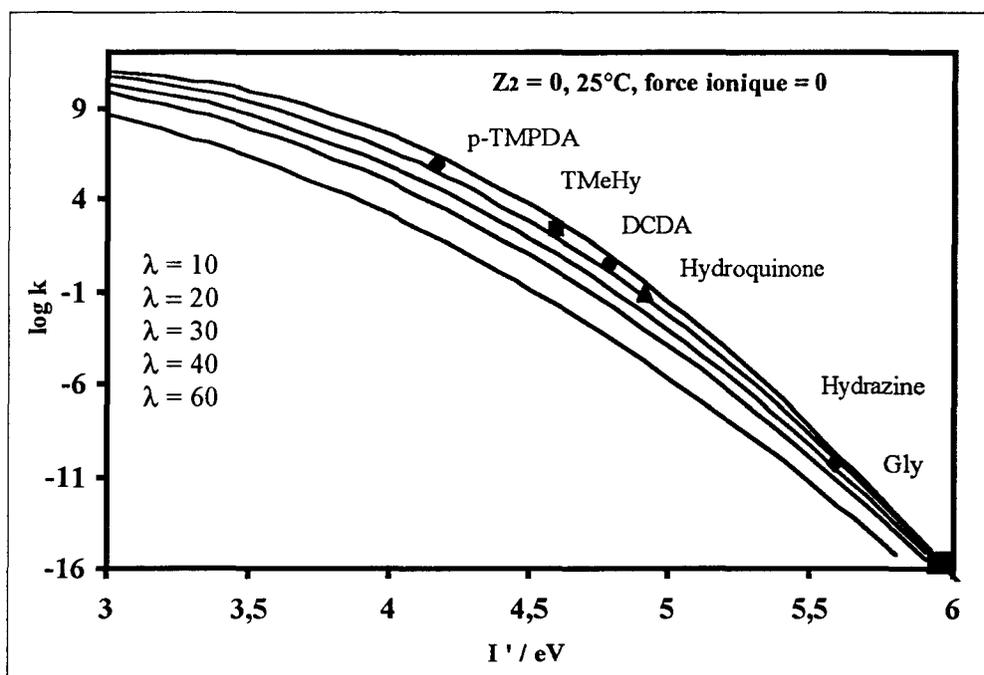


Figure II-6 : Prévisions des constantes de vitesse d'échange du premier électron avec l'oxygène à partir des potentiels d'ionisation corrigés.

Les molécules qui paraissent à priori être les plus intéressantes, d'un point de vue réactivité sont évidemment la N, N, N', N' tétraméthylparaphénylènediamine et la dicyandiamide.

Nous n'écarterons pas, toutefois, des molécules comme la cystéamine, le glyoxal, la guanine, la glycine et la cystéine qui possèdent une réactivité voisine de celle de l'hydrazine.

2.4. Conclusions.

A partir du fait que l'étape limitante de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aqueux est l'échange du premier électron avec la molécule réductrice, nous avons choisi une méthode de prévision réactionnelle, la théorie de Marcus, que nous avons adaptée à notre problème pour en ressortir un modèle de sélection de molécules à caractère réducteur.

Nous proposons ici une application originale de la théorie de Marcus : le milieu et un des réactifs étant imposés, l'objectif était de trouver un deuxième réactif capable de réagir avec le premier à une vitesse convenable.

Après avoir analysé de manière critique les différentes sources d'accès aux paramètres gérant la faisabilité du transfert d'électron, nous avons pu dégager une orientation paramétrée du profil du réducteur idéal à partir des potentiels d'ionisation ; données largement disponibles dans la littérature. Néanmoins, nous n'avons pas pu utiliser largement le deuxième paramètre de l'équation de Marcus, l'énergie de réorganisation. En effet, il s'avère que son estimation est délicate.

Une fois le modèle de sélection établi, nous nous sommes constitués une base de données importante, nous permettant d'extraire un certain nombre de molécules à potentiel réducteur dont une partie a été présentée.

Moyens Analytiques utilisés dans la troisième et quatrième partie :

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil Brücker AC300.

Les analyses par Chromatographie Liquide Haute Performance ont été effectuées sur un appareil Varian modèle 5000 équipé d'un détecteur Photodiode Array Waters 990. Le logiciel utilisé pour le traitement des chromatogrammes est le Waters 991. Toutes les séparations par HPLC ont été réalisées sur Colonne Waters C₁₈, 4 µm.

Nous avons réalisé les analyses par électrophorèse capillaire sur un appareil Waters Quanta 4000 à détecteur UV. Les capillaires utilisés sont en silice fondue et possèdent un diamètre interne de 75 µ m. Le logiciel utilisé pour l'acquisition du signal et pour le traitement des données est le logiciel Millennium 2010.

***Troisième partie : Tests de molécules
sélectionnées d'après le modèle***

III. Tests des molécules d'après le modèle de sélection.

Dans cette partie, nous présentons le montage qui nous sert de test de désoxygénation. Dans ce cadre, nous commençons par la présentation de tests portant sur des composés réducteurs employés dans la désoxygénation des eaux de chaudières. Ainsi, nous pourrions vérifier la cohérence des résultats obtenus grâce à ce montage.

L'évaluation de l'aptitude à réduire l'oxygène dissous, des molécules issues de la partie précédente est effectuée par test en désoxygénation. Cette série de tests permet de valider le modèle de sélection. De plus, ces désoxygénations représentent un moyen de quantifier le caractère réducteur en terme de temps et de taux de réduction.

Ensuite, en appliquant une restriction par rapport au cahier des charges défini par la société Degremont-Erpac, nous sélectionnons les molécules viables en vue d'un transfert technologique futur.

Enfin, l'étude en désoxygénation, nous permet également d'apporter des précisions cinétiques sur la réaction d'auto-oxydation du glyoxal. Dans le cadre d'une étude stoechiométrique, nous étudions le comportement de celui-ci en milieu aqueux à différentes valeurs de pH et de températures. Ensuite, par une étude simplifiée en dégénérescence, nous déterminons l'ordre par rapport à l'oxygène de la réaction.

3.1. Montage de test et méthodes.

3.1.1. Montage et matériels.

3.1.1.1. Schéma et descriptif.

Pour la conception du test, relatif à la désoxygénation de l'eau, nous nous sommes inspirés d'un brevet européen portant sur les réducteurs dans les eaux de chaudières et décrivant un montage de test [166] et tout naturellement du savoir-faire de Degremont-Erpac dans ce domaine.

Le montage de désoxygénation que nous avons utilisé pour vérifier le caractère réducteur est schématisé sur la figure III-1. Ce montage permet le suivi de l'évolution de la concentration en oxygène dissous en fonction du temps. Celui-ci est constitué essentiellement des éléments suivants :

⇒ d'une sonde membranaire de mesure de gaz dissous dont la gamme de mesure est de 0,1 ppb à 80 ppm suivant la membrane utilisée. Cette sonde du type 311 équipée de membranes du type 2956A ou 2952A est reliée directement à un analyseur mono canal pour mesures d'oxygène "orbisphère 3600 analyzer", permettant la mesure de la concentration en oxygène dissous. Bien évidemment, ce type d'appareillage nécessite une calibration journalière effectuée dans l'air saturé en vapeur d'eau. Une autre précision importante est la température limite de la sonde de mesure de 60°C ; nous ne pourrions donc pas exposer de résultats au delà de cette température.

Le principe de la mesure de la concentration en oxygène dissous est relativement simple. Une tension maintenue constante est appliquée entre l'anode et la cathode. L'oxygène passe à travers la membrane spécifique, et est ensuite réduit à la cathode en générant un courant dont l'intensité est fonction de la concentration en oxygène.

Le signal de tension est récupéré à l'aide de la sortie analogique de l'appareil puis est converti et enregistré à l'aide d'un programme en Visual Basic sur Excel (Annexe III-1). Ce programme, développé au laboratoire trace en "temps réel" l'évolution de la concentration en oxygène dissous en fonction du temps.

⇒ d'un réacteur à 4 cols en verre, thermostaté à l'aide d'un régulateur externe. L'écart consigne-réacteur à 50°C est de +/- 2 °C.

L'injection des réactifs dans le réacteur s'effectue par l'intermédiaire d'un septum et une agitation magnétique régulière est assurée de manière magnétique.

- ⇒ d'une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de 65 ml/min et assurant la circulation de l'eau dans le circuit. Le volume total du circuit est de 334 ml (tuyauterie + réacteur).

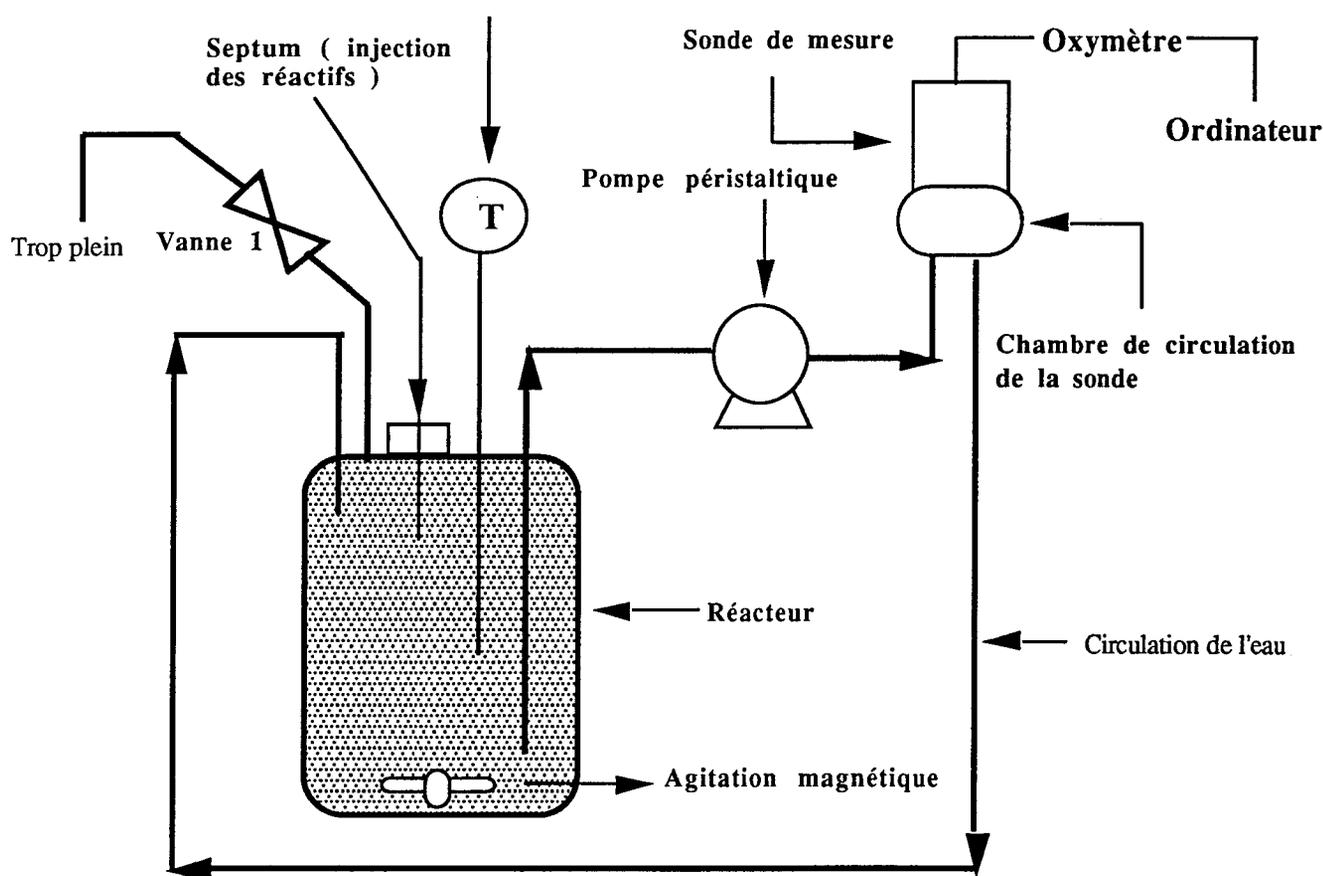


Figure III-1 : Montage de test de désoxygénation-relevé des tracés $[O_2]=f(t)$.

3.1.1.2. Qualité de l'eau utilisée et réactifs.

L'eau utilisée est déminéralisée sur résine Amberlite MB20 (fournie par Degremont-Erpac) correspondant à un lit mélangé de résine cationique H^+ et de résine anionique HO^- .

L'évolution de la qualité de cette eau a été suivie régulièrement par électrophorèse capillaire. Les concentrations des espèces anioniques et cationiques courantes sont regroupées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Analyse électrophorèse de l'eau utilisée pour les essais de désoxygénation

Espèces	Concentrations en ppm
Cl ⁻	< 0,2
NO ₃ ⁻	< 1
SO ₄ ^{- -}	< 0,5
Ca ²⁺	< 0,5
Mg ²⁺	< 0,5
Na ⁺	< 1

Les caractéristiques de cette eau nous indiquent que celle-ci est de qualité largement suffisante pour les travaux que nous envisageons.

Les produits utilisés dans les tests de désoxygénation et ceux utilisés pour réaliser l'étude sont tous de qualité analytique et sont commercialisés par les sociétés Acros ou Aldrich.

Les solutions tamponnées en pH (pHt) sont obtenues à partir de préparations Hydriion sans stabilisateurs (Aldrich), préparations à base de phosphates ou de carbonates suivant la valeur du pH :

- pH = 8 NaH₂PO₄/Na₂HPO₄
- pH = 10 NaHCO₃/Na₂CO₃
- pH = 11 Na₂CO₃/Na₃PO₄

Certains tests de désoxygénation ont été effectués dans des milieux aqueux ajustés en pH (pHa). Dans ces conditions, le pH est ajusté initialement avec des solutions d'hydroxyde de sodium 0,1 et 1 mol.l⁻¹ préparées à partir de soude en pastille de qualité analytique.

3.1.1.3. Protocole opératoire.

Après un nettoyage minutieux du circuit et du réacteur, les opérations suivantes sont réalisées avant chaque mesure :

- Remplissage complet du réacteur et du circuit jusqu'au trop plein. Le montage est rempli d'eau déminéralisée (tableau III-1) ajustée ou tamponnée en pH. Notons que les abréviations

suivantes seront employées dans la suite de ce travail : a=ajusté et t=tamponné.

- Saturation du milieu en oxygène dissous par barbotage d'air.
- Montée en température jusqu'à la consigne. Attente de stabilisation de la température et de la concentration en oxygène dissous. Purge régulière du circuit pour l'évacuation des gaz désorbés. Cette opération est réalisée vanne 1(trop plein) ouverte et peut durer de 30 à 120 minutes suivant la température et la concentration initiale en oxygène. La quantité initiale d'oxygène dissous dépend de la température et de la pression.
- Injection du (des) réactif(s) réducteur(s) par l'intermédiaire du septum après stabilisation.
- Fermeture de la vanne du trop plein pendant la mesure.

L'enregistrement de la mesure démarre juste avant l'injection du réducteur. Le temps entre 2 acquisitions peut varier de 2 à 60 secondes suivant la vitesse de réduction de l'oxygène dissous.

Finalement, lorsque la concentration en oxygène n'évolue plus, le test est stoppé.

La reproductibilité des tracés cinétiques a été vérifiée sur plusieurs réducteurs en faisant 5 mesures qui se sont révélées identiques.

3.1.2. Cinétiques de réduction des produits usuels.

Afin de vérifier la cohérence des résultats obtenus sur le montage décrit précédemment, nous avons effectué une série de tests sur des molécules réductrices déjà utilisées en chaudières. Ces essais ont été réalisés dans différentes conditions de pH et de températures. Cette étude concernant l'hydrazine, l'hydroquinone, la DEHA, l'IPHA, les tannins et le para-aminophénol faisait partie du cahier des charges.

Les figures III-2 et III-3 représentent quelques-uns des tracés relevés pour des molécules brevetées. Ces désoxygénations ont été effectuées respectivement à 20°C et 50°C pour 2 valeurs différentes de pH ajustés. Dans ces exemples, les réactifs sont utilisés seuls en quantité stoechiométrique.

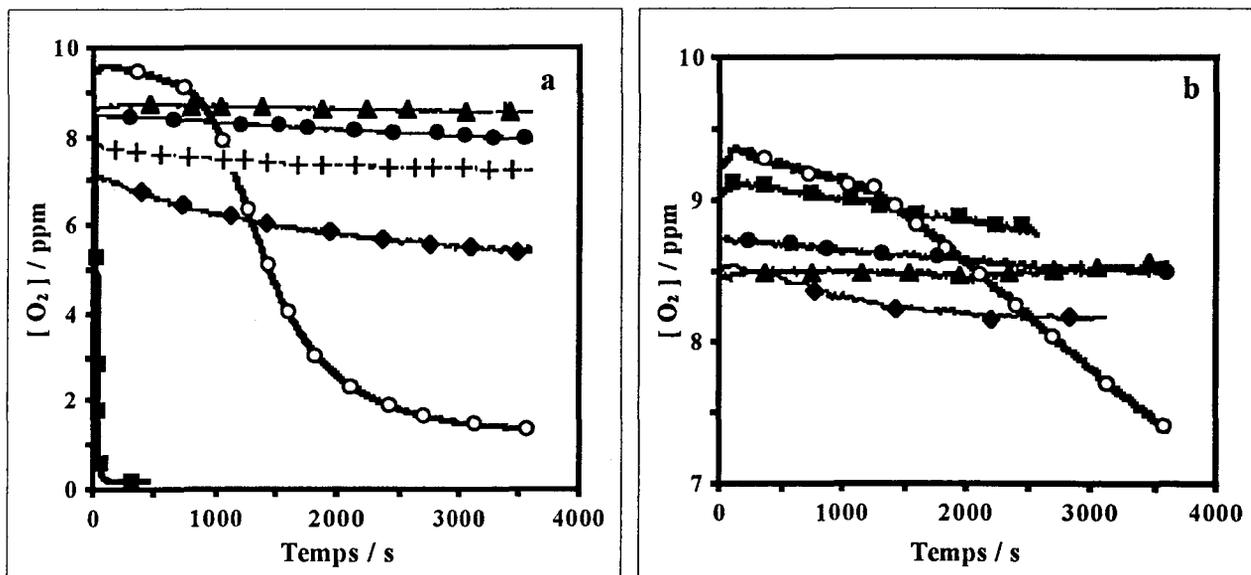


Figure III-2 : Tracés $[O_2]=f(t)$ obtenus à 20 °C avec les principaux réducteurs utilisés en chaudière a) à pH=10 b) à pH=8.

▲ : hydrazine ■ hydroquinone ◆ DEHA + Tannins ● IPHA ○ para-aminophénol

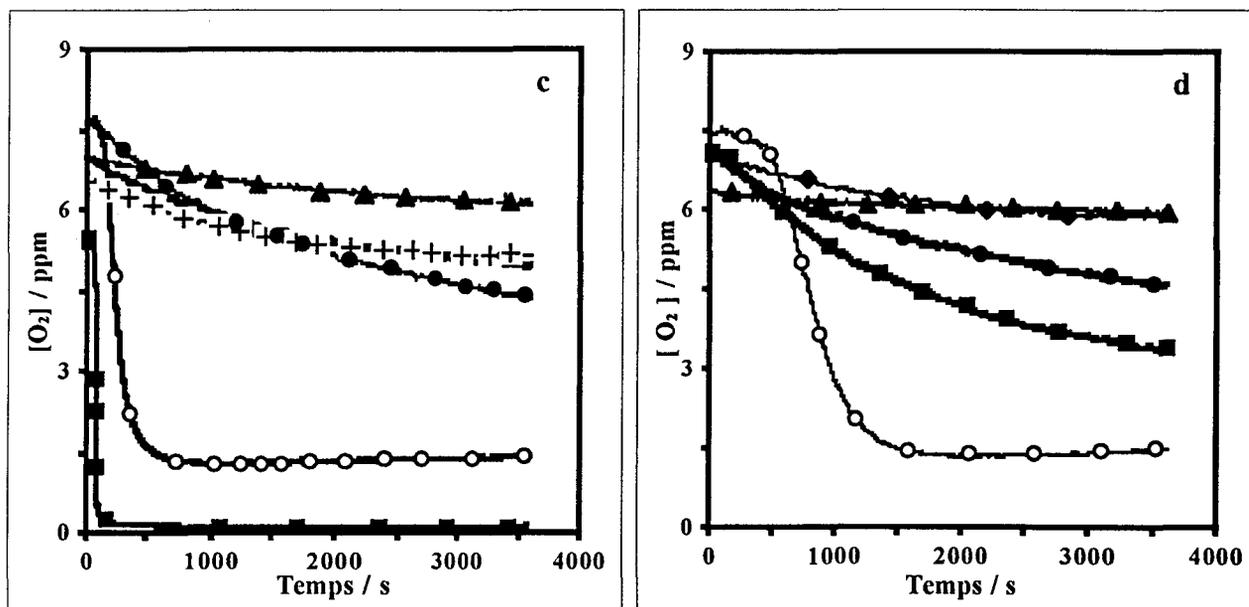


Figure III-3 : Tracés $[O_2]=f(t)$ obtenus à 50 °C avec les principaux réducteurs utilisés en chaudière c) à pH=10 d) à pH=8

▲ : hydrazine ■ hydroquinone ◆ DEHA + Tannins ● IPHA ○ para-aminophénol

À la vue de ces 4 études cinétiques, il apparaît que quelque soit le réducteur utilisé, la cinétique de désoxygénation dépend fortement des conditions de températures et de pH.

La réduction de l'oxygène dissous est plus rapide à 50°C qu'à 20°C, et cela pour tous les réducteurs étudiés.

La réduction de l'oxygène dissous par les réducteurs usuels est généralement lente à faible température (20°C). Seuls l'hydroquinone et le para-aminophénol font exception quand le milieu est suffisamment basique (pH=10). En effet, dans ces conditions l'hydroquinone réduit totalement l'oxygène dissous en moins de 5 minutes. Dans une moindre mesure, le para-aminophénol, malgré une vitesse initiale très faible, permet de réduire plus de 80% de l'oxygène. A pH=8 et à 20°C, tous les produits donnent des vitesses très faibles.

A 50°C, les comportements des réducteurs se distinguent plus nettement, nous permettant de mieux comparer les cinétiques de réduction obtenues avec les différents réducteurs. Ainsi, l'hydrazine non catalysée possède des qualités réductrices médiocres. Ceci apparaît très clairement sur la figure III-3 à pH=8 ou à pH=10, confirmant les propos de la littérature [2] et les résultats obtenus par Degrémont-Erpic figurant dans l'annexe III-2. D'ailleurs, cette activité réductrice intrinsèque faible de l'hydrazine avait également été mise en évidence par le modèle de sélection proposé dans la deuxième partie.

L'hydroquinone, par contre, démontre une réactivité très importante vis à vis de l'oxygène dissous. Cette réactivité dépend néanmoins du pH. Le pKa de l'hydroquinone étant de 10,35, cette différence de réactivité suivant le pH peut être expliquée par un changement de mécanisme de réduction. En effet, quand le pH est basique, l'hydroquinone commence par donner lieu à sa base conjuguée qui est encore plus réactive vis à vis de l'oxygène que la forme neutre.

Les dérivés de l'hydroxylamine, la diéthylhydroxylamine (DEHA) et l'isopropylhydroxylamine (IPHA), présentent de meilleures propriétés réductrices d'oxygène dissous que l'hydrazine dans les conditions adoptées.

Les tannins sont peu réactifs quelques soient les conditions expérimentales. En fait, d'autres tests à pH=11 montrent qu'ils ne sont réactifs qu'à pH élevé. Le para-aminophénol, par contre, est un bon réducteur et présente la particularité de voir sa cinétique de réduction multipliée par 2 par simple augmentation du pH de 8 à 10.

Pour résumer, cette étude met en évidence que les conditions de températures et de pH sont des facteurs essentiels dans la cinétique de réduction de l'oxygène dissous. Il apparaît clair que l'optimisation de cette réduction pour un produit donné peut être longue et complexe. La transposition de ces conditions n'est pas forcément évidente à reproduire dans les installations des générateurs de vapeurs.

Enfin, les pourcentages de réduction que nous avons atteints dans cette étude ne sont malheureusement, pas comparables à ceux présentés dans la littérature technique puisque celle-ci relate de tests effectués dans conditions différentes, avec des ratios en réducteurs importants

et dans des conditions de températures et de pressions plus élevées.

3.2. Tests des molécules sélectionnées *à priori*.

Toutes les molécules que nous avons sélectionnées “à priori” grâce au modèle choisi dans la deuxième partie, ont été testées en désoxygénation. Le montage précédemment décrit représente un moyen simple de vérifier rapidement le caractère réducteur d’oxygène dissous d’un composé. Cette série de tests n’a pour but que de vérifier le caractère réducteur d’oxygène dissous recherché. Elle permettra de valider le mode de sélection.

Dans un premier temps, les molécules retenues sont soumises à une étude toxicologique bibliographique. Bien évidemment, celles qui avaient un mauvais profil ont été systématiquement écartées pour l’application mais certaines d’entre elles ont malgré tout été testées.

Le critère “réactivité” vis à vis de l’oxygène dissous constitue le deuxième stade d’évaluation d’un composé. Dans certains cas, nous nous intéresserons également à l’association de plusieurs espèces réductrices de l’oxygène dissous dans le but de créer un “effet de synergie”.

La dernière étape, quand le produit testé présente des capacités de réduction de l’oxygène dissous, est une étude économique (réalisée par Degremont-Erpac).

Les molécules qui ont des propriétés réductrices intéressantes, un profil toxicologique correct et un coût faible sont ensuite étudiées seules et en association. En effet, dans le traitement des eaux de chaudières, les réducteurs sont rarement utilisés seuls comme indiqué dans la première partie, mais en synergie avec d’autres espèces réductrices. Ces phénomènes synergiques sont généralement inexplicables et le terme “catalytique” est parfois abusivement employé.

3.2.1. Evaluation des propriétés réductrices des molécules - Validation du modèle de sélection.

3.2.1.1. La Cystéine.

La cystéine (Cyst) possède un potentiel d’ionisation en phase aqueuse relativement élevé (6,29eV) par rapport aux autres réducteurs. Son pouvoir réducteur vis à vis de l’oxygène devrait donc être limité, en accord avec le modèle de sélection. Cette substance est néanmoins capable de réagir avec l’oxygène dissous dans l’eau en milieu basique comme le démontre la

figure III-4. Cette figure représente à 50 °C, l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps pour un rapport molaire $[Cyst]/[O_2]=2$.

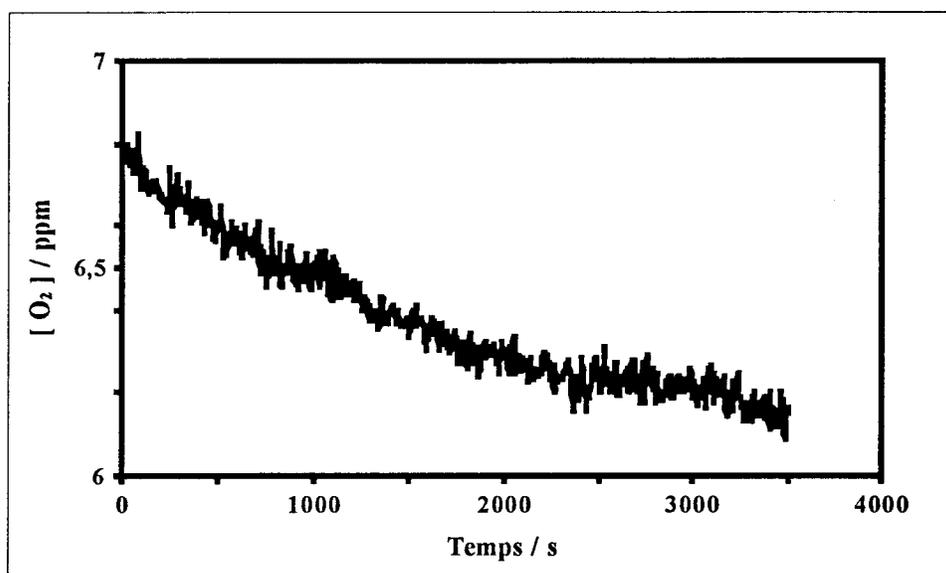


Figure III-4 : Désoxygénation de l'eau par la cystéine à 50°C et à pH=10, $Cyst/O_2 = 2$.

On constate qu'au bout d'une heure, l'état stationnaire n'est pas encore atteint et que le pourcentage de réduction obtenu ne s'élève qu'à 9%.

La littérature relate de travaux effectués par Saez et coll. en 1982 [167], portant sur l'auto-oxydation de la cystéine. Ceux-ci ont mis en évidence la formation de nombreux produits d'oxydation, parmi lesquels on trouve de la cystine. La présence de radicaux libre ($OH^\cdot, O_2^{\cdot-}$) a également été démontrée, ce qui confirme l'hypothèse mécanistique avancée dans la première et la deuxième partie.

D'autres travaux, portant sur l'oxydation d'une structure analogue à celle de la cystéine, par les espèces réactives de l'oxygène ont montré que le produit d'oxydation principal par l'eau oxygénée à pH=7,4 et à 38°C est la taurine (acide 2-aminoéthane sulfonique). D'autres produits d'oxydation ont été détectés : l'acide cystéique (acide 1, 2 amino-3-sulfopropanoïque), l'alanine ainsi que d'autres produits. Ces auteurs précisent également que le dimère Kétimine de l'aminéthylcystéine résiste à l'oxydation directe par l'oxygène moléculaire mais est oxydé par ses espèces partiellement réduites ($O_2^{\cdot-}, H_2O_2$) [168]. En outre, cette étude met bien en évidence la complexité de la réaction d'oxydation par l'oxygène et ses espèces réduites.

Les résultats peuvent être améliorés en associant la cystéine à d'autres molécules réductrices telles que l'hydroquinone. Dans ce cadre, les concentrations en oxygène en fonction du temps pour la cystéine seule ou associée à l'hydroquinone sont représentées sur la figure III-5 dans les conditions expérimentales suivantes : T=20°C, pH=10a et $[cyst]/[O_2]=5$, $[O_2]/[Hy]=11$.

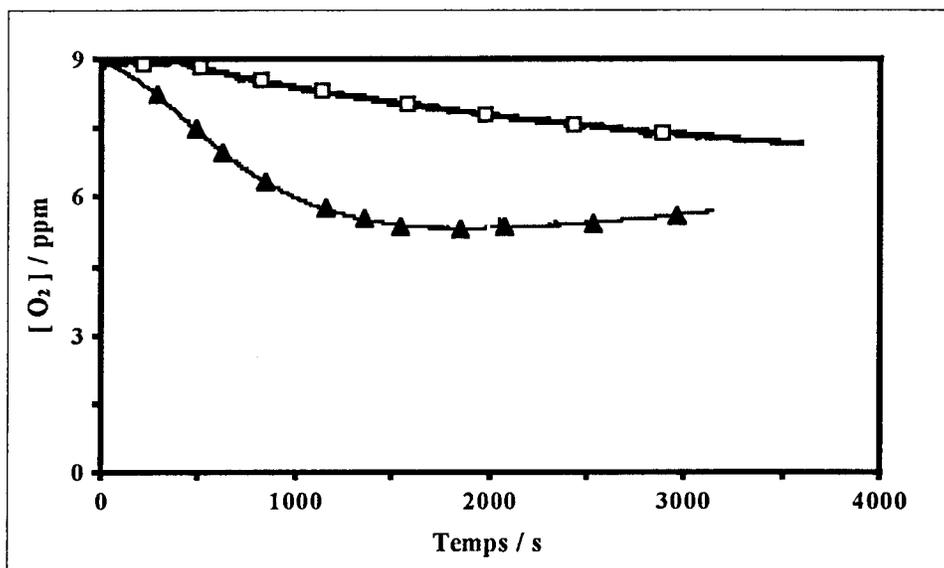


Figure III-5 : Désoxygénation de l'eau par la cystéine à 20°C et à pH=10, $Cyst/O_2=5$.

□ seule ▲ associée à l'hydroquinone : $O_2/Hy = 11$

La cinétique de réduction est nettement accélérée en présence d'hydroquinone. En effet, contrairement à la cystéine seule, un état stationnaire semble être atteint au bout de 25 minutes de réaction en présence du mélange cystéine-hydroquinone. De plus, cette association Cyst-Hy double le taux de réduction maximal de l'oxygène dissous : 40% au lieu de 19%.

Précisons que dans ces essais, l'hydroquinone est ajoutée en très faible quantité dans le milieu réactionnel et qu'il est difficile d'identifier la nature de son intervention dans la réduction. En effet, nous ne pouvons déterminer sur ces études si l'effet est synergique ou catalytique.

3.2.1.2. La Cystéamine.

La cystéamine (Cys) ou 2-amino-éthanethiol est un composé ayant des propriétés de réduction de l'oxygène dissous excellentes ($I^{\circ} < 5,6$ eV). La figure III-6 retrace la cinétique obtenue à pH=10a à 2 températures différentes, 20 et 60°C, pour un rapport $[Cys]/[O_2]=10$.

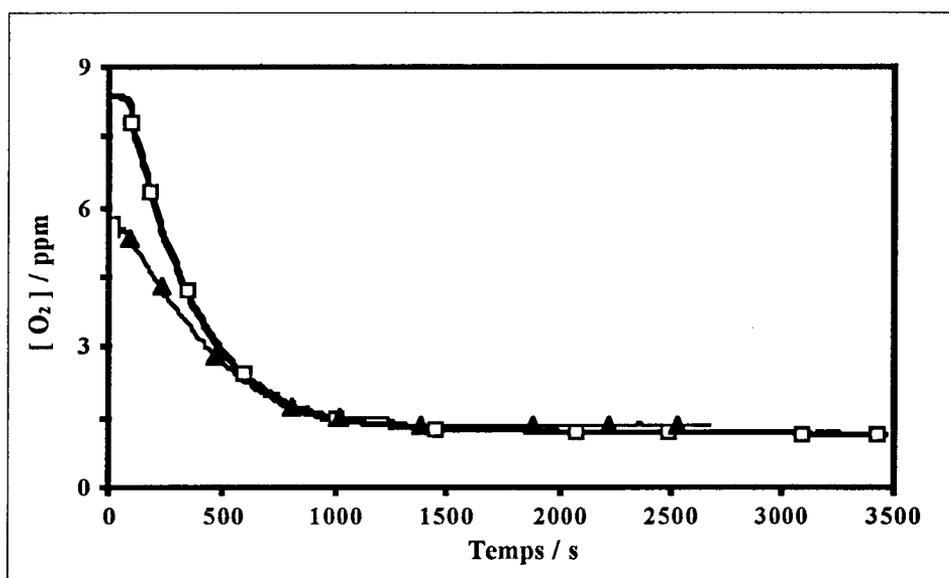


Figure III-6 : Désoxygénation par la cystéamine à pH = 10 ,
Cys/O₂=10.

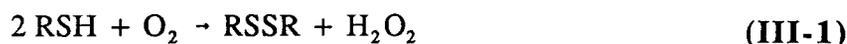
□ 20°C ▲ 60°C

Il apparaît de façon étonnante que la vitesse initiale de réduction est plus rapide à 20°C qu'à 60°C. Néanmoins, à l'état stationnaire les deux courbes se rejoignent et atteignent des taux de réduction importants en moins de 20 minutes, ce qui constitue un résultat prometteur à première vue. Le taux de réduction à 20°C est de 85%.

La cystéamine est sous sa forme zwitterion dans les conditions de pH imposées (pH=10a). Son potentiel d'ionisation en milieu aqueux $I^<5,6$ eV a été estimé par Colson et Sevilla [165] grâce à une méthode ab initio. Cette caractéristique explique ses propriétés réductrices d'oxygène dissous.

En outre, l'utilisation de ratios plus faibles donne également des pourcentages de réduction intéressants. Le taux de réduction atteint 77% dans les conditions de mesures suivantes : 20°C, pH10a, $[Cys]/[O_2]=4$. Par conséquent, cette faible diminution semble traduire que les conditions stoechiométriques sont déjà atteintes lorsque le rapport molaire Cys/O₂ est égale à 4.

En effet, la cystéamine pourrait réagir avec l'oxygène suivant le schéma proposé par Takagi et coll. [169] en accord avec les équations :



3.2.1.3. La Cytosine.

La cytosine, comme l'atteste la valeur de son potentiel d'ionisation en phase aqueuse $I^{\circ}=6,31$ eV, possède un caractère réducteur faible. Néanmoins, il est possible d'améliorer les performances de la cytosine en l'associant à la dihydroxyacétone, qui fait déjà l'objet d'un brevet [57]. La figure III-7 représente l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps pour la désoxygénation par la cytosine seule ou associée à la dihydroxyacétone.

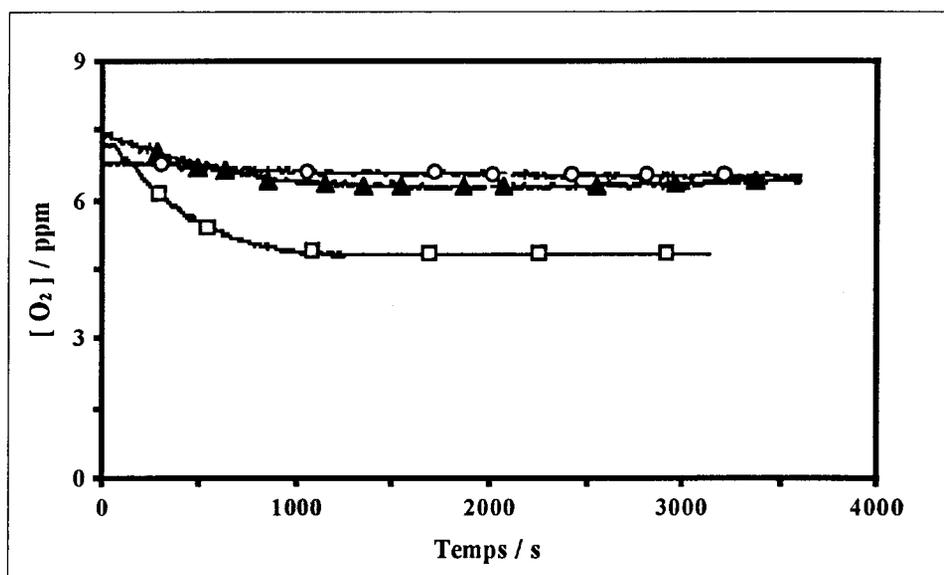


Figure III-7 : Désoxygénation par la cytosine seule et associée à $\text{pH}=10\text{a}$ et à 50°C .

○ $\text{Cyto}/\text{O}_2=4$ □ $\text{Cyto}/\text{O}_2=4$ et $\text{DHA}/\text{O}_2=2$ ▲ $\text{DHA}/\text{O}_2=2$

Il apparaît clairement que l'association de ces deux produits donne lieu à une synergie de réduction. En effet, à l'état stationnaire le taux de réduction obtenu est de 7% lorsque la cytosine est employée seule, de 14% par utilisation de la dihydroxyacétone seule et s'élève à 35% pour l'association de 2 réducteurs. Une augmentation de la vitesse initiale est également observée.

3.2.1.4. La Guanine.

La guanine a été testée en milieu basique (50°C, pH=10t). Elle ne paraît pas posséder les propriétés réductrices recherchées dans ces conditions opératoires. Nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce produit.

Cette molécule possède cependant un potentiel d'ionisation en phase aqueuse faible de 5,35 eV et doit posséder des propriétés réductrices qui pourraient être mises en évidence dans d'autres conditions. En effet, la guanine étant peu soluble dans l'eau, il paraît logique qu'elle ne puisse pas réagir. La formulation de cette molécule devrait permettre sa solvation et par conséquent une étude dans des conditions plus appropriées.

3.2.1.5. La N,N,N',N' tétraméthylparaphénylène diamine.

La N,N,N',N'tétraméthylparaphénylène diamine est une molécule qui semble posséder les propriétés requises pour être un bon réducteur d'oxygène dissous puisque son potentiel d'ionisation en phase aqueuse est de 4,16 eV. Ce réactif a fait l'objet de tests à pH=10a, à 20°C et 60°C. Sa vitesse de réaction avec l'oxygène dissous pour un rapport [TMPPD]/[O₂] égal à 6, est représentée sur la figure III-8.

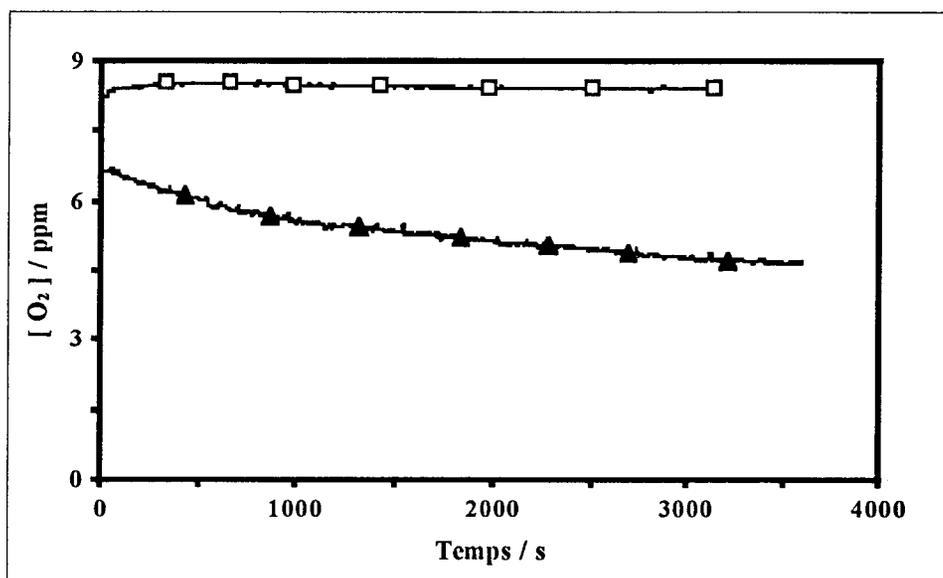


Figure III-8 : Désoxygénation par la tétraméthylparaphénylène diamine à pH10, TMPPD/O₂ = 6.

□ 20°C ▲ 60°C

Elle présente une activité réductrice quasi-nulle à 20°C. A 60°C, et après une heure de mesure, l'état stationnaire n'est pas atteint. Le taux et la vitesse de réduction ne correspondent pas au caractère réducteur important auquel nous pouvions nous attendre au regard de son potentiel d'ionisation en phase aqueuse. Il est par contre possible de penser qu'à des températures plus importantes, ce composé donnerait de meilleurs résultats. En effet, sa solubilité dans l'eau augmente logiquement avec la température.

3.2.1.6. *La dicyandiamide.*

Au regard de son potentiel d'ionisation en phase aqueuse (4,78 eV), la dicyandiamide ou cyanoguanidine devrait posséder des propriétés réductrices intéressantes vis à vis de l'oxygène dissous.

Les premiers tests de cette molécule ne mettent pas en évidence le caractère réducteur escompté. Celle-ci permet de réduire à pH=8, à 40°C et pour un rapport DCDA/O₂=4, environ 8% de l'oxygène dissous présent dans le milieu. Néanmoins, une étude plus poussée de ce produit est en cours. En effet, cette substance est également très peu soluble dans l'eau, propriété qui peut être à l'origine de l'inhibition de son caractère réducteur comme dans les cas précités. Une étude en fonction de la solvation de cette molécule pourrait confirmer cette supposition.

3.2.1.7. *Le glyoxal.*

Le potentiel d'ionisation en solution aqueuse de cette molécule est relativement élevé : 5,95 eV.

La figure III-9 représente les tracés de désoxygénation par le glyoxal dans deux conditions opératoires complètement différentes. Il apparaît sur cette figure que le glyoxal permet de réduire l'oxygène dissous, même si les taux et les vitesses de réduction sont faibles.

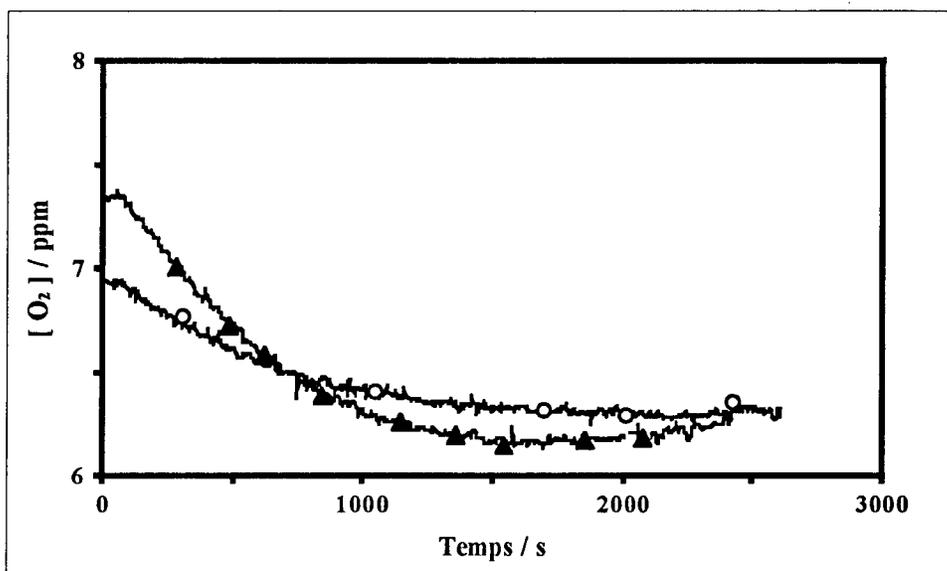


Figure III-9 : Désoxygénation de l'eau par le glyoxal.

▲	$[Gly]/[O_2]=20$	$pH=11t$	$30^\circ C$
○	$[Gly]/[O_2]=4$	$pH=10t$	$40^\circ C$

Néanmoins, l'état stationnaire est atteint au bout de 30 minutes.

Afin d'accroître la cinétique et les taux de désoxygénation par ce composé nous avons, dans un premier temps effectué des essais d'association avec de faibles quantités d'hydroquinone, puis dans un second temps des essais d'association avec d'autres réducteurs.

a) Le glyoxal en association avec l'hydroquinone.

Comme il apparaît clairement sur la figure III-10, l'association glyoxal-hydroquinone est particulièrement efficace puisque l'addition de 0,04 équivalent d'hydroquinone permet d'obtenir un pourcentage de réduction (pour la même quantité de glyoxal) quatre fois plus important qu'avec le glyoxal seul. Ainsi, avec une quantité de glyoxal introduite relativement importante (ratio=20) mais une très faible proportion d'hydroquinone, il est possible d'obtenir un taux de réduction d'oxygène intéressant.

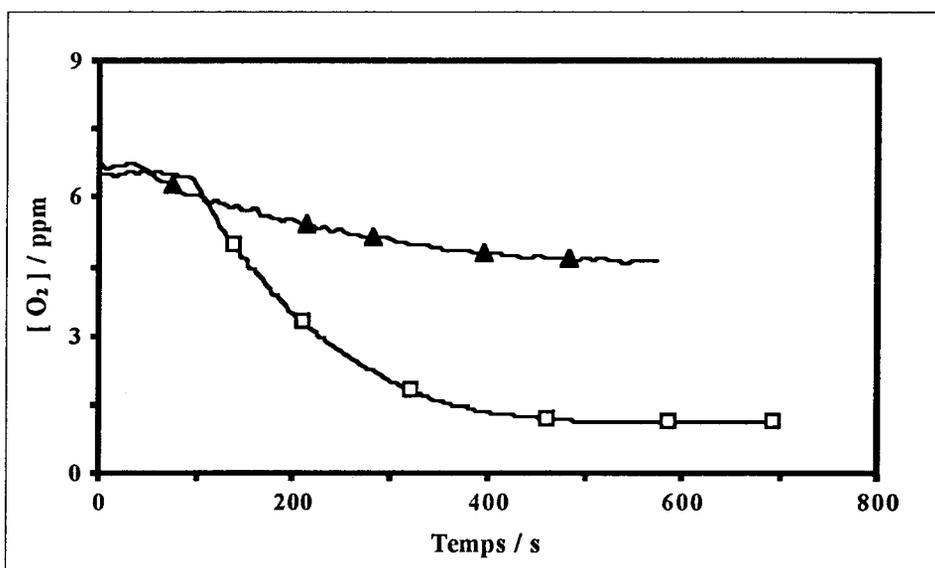


Figure III-10 : Désoxygénation de l'eau par le glyoxal à 50°C et à pH = 10, Gly/O₂ = 20.

▲ Seul □ associé à l'hydroquinone, O₂/Hy= 25

L'introduction d'hydroquinone permet d'augmenter fortement la vitesse initiale. De plus l'état stationnaire est atteint en 10 minutes. Ce temps de réduction se rapproche donc sensiblement de la valeur mentionnée dans le cahier des charges.

Bien que ces résultats soient intéressants, les ratios utilisés dans ces essais ne sont pas envisageables en chaudières. Il est nécessaire d'optimiser le taux de réduction avec des ratios plus faibles. C'est pourquoi nous avons envisagé d'associer le glyoxal avec d'autres réducteurs tels que la cystéamine, la glycine et la dicyandiamide.

L'utilisation de cystéamine en petite quantité s'est avérée peu intéressante.

Ensuite, nous avons étudié l'association du glyoxal avec la glycine et la dicyandiamide dont les résultats sont exposés ci-dessous.

b) Le glyoxal en association avec la glycine ou avec la dicyandiamide.

D'après le modèle de sélection, la glycine, ne possède qu'un caractère réducteur d'oxygène dissous très faible puisque son potentiel d'ionisation en phase aqueuse est relativement élevé ($I'=5,95$ eV).

La figure III-11 retrace la cinétique de désoxygénation obtenue à pH=10a, à 49°C de la glycine seule et de la glycine associée au glyoxal.

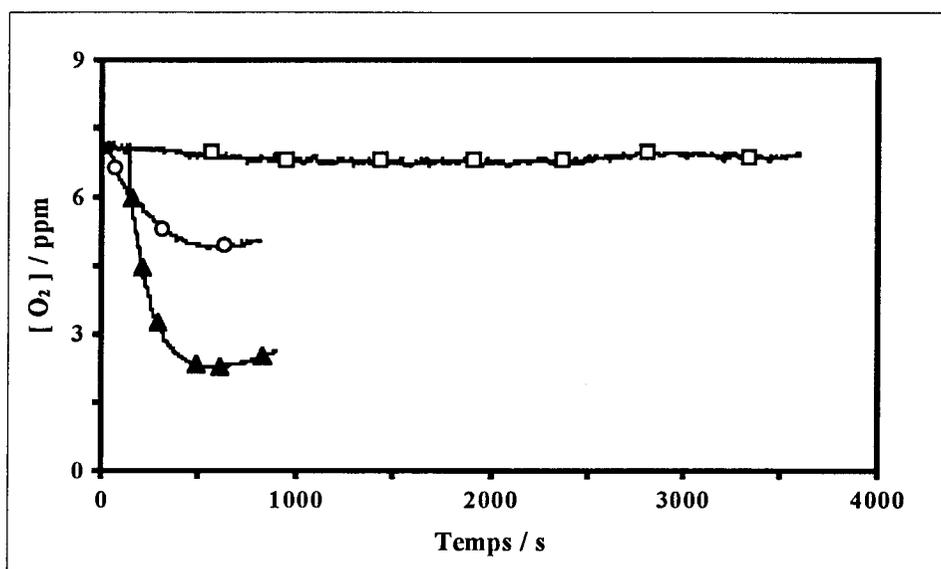


Figure III-11 : Désoxygénation de l'eau par le l'association glyoxal / glycine à pH=10 et à 49°C, Glyci/O₂ = 16 et Glyo/O₂ = 20.

○ Glyoxal seul □ Glycine seule ▲ Association

La glycine, lorsqu'elle est utilisée seule, ne possède qu'un caractère réducteur d'oxygène dissous limité et difficilement visualisable. Par contre, quand elle est associée au glyoxal, les pourcentages de réduction obtenus sont assez étonnants. Ces essais de désoxygénation mettent clairement un effet synergique de l'association glyoxal-glycine. Il est néanmoins difficile de conclure sur l'origine de cet effet synergique.

L'état stationnaire de la réduction de l'oxygène dissous par cette association est rapidement atteint.

L'éventualité d'une synergie de réduction par l'association glyoxal-glycine-hydroquinone a été développée dans des conditions différentes. En effet, les tests de désoxygénation avec ces réducteurs ont été menés pour des rapports stoechiométriques inférieurs, à 49°C pour des valeurs de pH variables (Figure III-12).

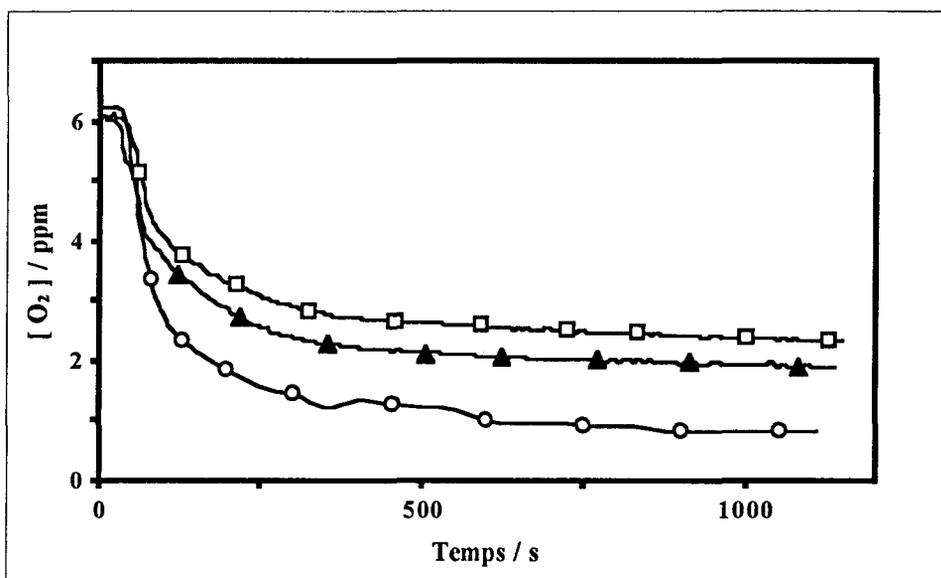


Figure III-12 : Désoxygénation de l'eau par l'association Glyoxal/Dicyandiamide/Hydroquinone, $Gly/O_2 = 4$, $DCDA/O_2 = 2$ et $O_2/hy = 5$.

○ pH = 11 □ pH = 8 ▲ pH = 10

L'association du glyoxal avec la dicyandiamide et l'hydroquinone donne également des résultats très satisfaisants, alors que la dicyandiamide utilisée seule au même ratio à pH basique ne donne un taux de réduction que de 8 %.

Le taux réduction de l'oxygène dissous (de 65% à 90%) par l'association glyoxal-dicyandiamide-hydroquinone est important et la vitesse de réaction est relativement rapide puisque l'état stationnaire est atteint en 7 minutes environ quel soit le pH. On observe cependant sur la figure III-12 présentée que l'activité réductrice la plus importante est obtenue pour le pH le plus élevé.

Pour résumer, les pourcentages d'oxygène réduit par utilisation d'association de trois réducteurs (glycine-glyoxal-hydroquinone et dicyandiamide-glyoxal-hydroquinone) ont été reportés dans le tableau III-2 :

Tableau III-2 : Récapitulatif des pourcentages de réduction de l'oxygène dissous suivant la formulation et les conditions utilisées.

f : formulation avant injection a : ajusté Tr : température en réacteur (°C)

t : tamponné

Glyo : glyoxal DCDA : dicyandiamide Glyci : glycine Hy : hydroquinone

[Glyo]/[O ₂]	[Glyci]/[O ₂]	[O ₂]/[Hy]	pH	Tr	Temps(s)	% O ₂ réduit
×	×	5	10t	52	×	27
×	×	5	11t	20	×	20
2	2 (f)	×	10	75	×	×
1	1 (f)	10 (f)	10t	75	300	32
5	1	10 (f)	10t	20	700	20
2f	2f	5f	10t	20	600	29
2f	2f	5f	10t	52	500	47
2f	2f	5f	8t	20	2000	5
2f	2f	5f	11t	52	400	45
4	4	2,5	10t	20	600	65
[Glyo]/[O ₂]	[DCDA]/[O ₂]	[O ₂]/[Hy]	pH	Tr	Temps(s)	% O ₂ réduit
×	2	×	8,4a	39	1000	8
×	2	5	11t	49	600	40
4	2	5	8,4a	39	600	65
4	2	5	8,4a	49	300	58
4	2	5	11t	39	800	75
4	2	5	11t	49	700	86
4	2	5	11t	65	550	90
4	2	5	10t	49	700	80
4	2	5	8t	49	700	75

Le tableau III-2 met en évidence que l'hydroquinone seule est déjà très réactive. Il est cependant étonnant d'obtenir un taux de réduction de 20% avec un rapport molaire $[O_2]/[Hy]=0,2$. Cette constatation implique que si le ratio n'est pas au moins égal à la stoechiométrie, le produit de réduction de l'oxygène dissous est le peroxyde d'hydrogène.

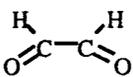
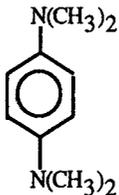
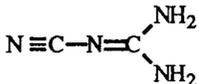
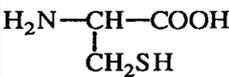
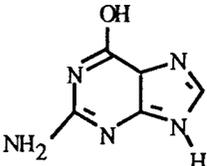
Les essais concernant l'association glycine/glyoxal/hydroquinone montrent que la synergie entre la glycine et le glyoxal, n'est pas aussi importante lorsque les ratios employés sont plus faibles. En outre, la désoxygénation d'une eau à pH=10t, à 52°C, par une formulation 2/2/5 mène à un taux de réduction de 47% en moins de 10 minutes.

L'association dicyandiamide/glyoxal/hydroquinone permet d'obtenir des résultats plus satisfaisants. En effet, celle-ci permet d'obtenir des taux de réduction importants quelques soient les conditions. On remarque néanmoins que la réduction en oxygène dissous est optimale à pH=11 et à 65°C.

3.2.2. Restrictions par rapport au cahier des charges - Discussions.

Afin de déterminer, l'intérêt économique des molécules réductrices précitées, nous avons réuni dans le tableau III-3, les caractéristiques économiques et toxicologiques des molécules à réactivité intéressante. Il est évident que ces caractéristiques aboutissent à une restriction supplémentaire sur les produits à développer.

Tableau III-3 : Profil toxico-économique des produits à réactivité intéressante.

Noms	Structures	N° CAS	Solubilité dans l'eau	Profil toxicologique	Prix (HT)	Fournisseur
Glyoxal		107-22-2	400 g/l à 25°C	R 36/38	11 F/l 121 F/l (solution 40%)	QuimDis Acros
p-TMPDA		100-22-1	Peu soluble à 25°C Meilleure solubilité à chaud	R 20/21/22	395 F/ 25 g	Acros
Cyanoguanidine		461-58-5	22,6 g /l à 13°C	R 20/21/22	14,70 F/Kg 87 F/Kg	SPCI Acros
Cystéamine	HS-CH ₂ -CH ₂ NH ₂		Très soluble	R 22	150 F/Kg	Tessengerlo
Cystéine		52-90-4	Très soluble	R 22	de 200 à 600 F/Kg	Tessengerlo QuimDis
Glycine	HO ₂ C-CH ₂ NH ₂	56-40-6	250 g/l	RAS	38 F/Kg 25 F/ Kg 166 F/Kg	Tessengerlo QuimDis Acros
Guanine		73-40-5	Peu soluble	RAS	175 F/25 g	Acros

Il ressort de ce tableau que des molécules telles que la TMPDA et la guanine sont beaucoup trop chères pour être économiquement viables. De plus, leur solubilité dans l'eau étant faible, elles seraient difficiles à formuler (base aqueuse). En effet, les formulations de produits pour le conditionnement des eaux de chaudières sont des formulations aqueuses. De la même manière, la cystéine, cystéamine et la cytosine, possèdent un coût trop élevé pour pouvoir être utilisées dans cette application.

Par contre, bien que possédant des réactivités faibles par rapport à l'oxygène dissous, des molécules telles que le glyoxal et la dicyandiamide sont commercialisables, sous réserve de pouvoir contrôler et optimiser leurs capacités réductrices vis à vis de l'oxygène dissous en développant les synergies observées.

3.3. Etude cinétique de l'auto-oxydation du glyoxal.

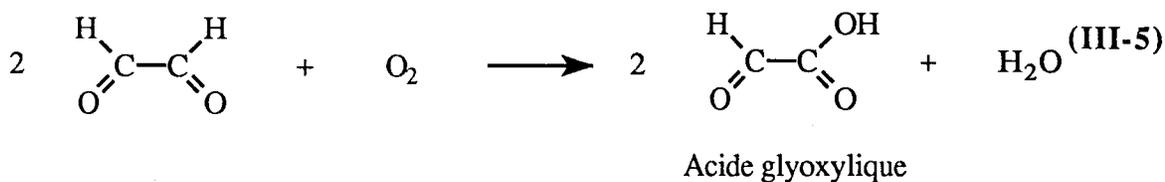
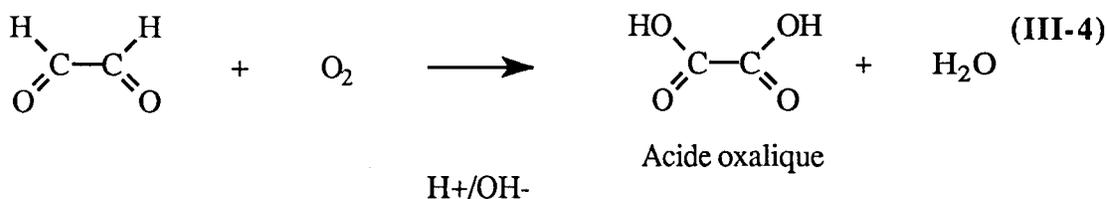
3.3.1. Introduction.

L'auto-oxydation des aldéhydes est généralement décrite comme étant initiée par voie radicalaire [170]. La stoechiométrie de la réaction globale est la suivante :



Les aldéhydes possèdent la particularité d'être facilement oxydables en raison de la mobilité importante de l'hydrogène aldéhydique. Il n'est donc pas étonnant que le glyoxal présente des propriétés réductrices d'oxygène dissous en milieu aqueux.

L'oxydation du glyoxal par l'oxygène dissous peut être totale ou seulement partielle (équations III-4 et III-5).



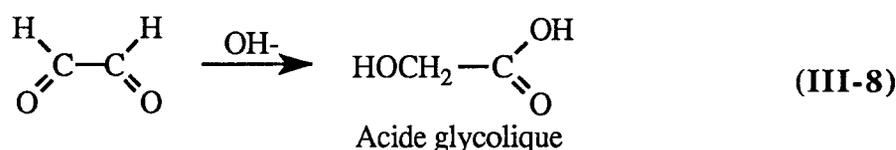
Il est également important de souligner que la glyoxal s'hydrate en milieu aqueux.



La forme hydratée peut donner un mono ou un di-anion.

En milieu acide, et en présence de métaux tels que le rhodium, l'oxydation partielle peut être favorisée, mais l'acide oxalique est le produit d'oxydation le plus courant [171].

De plus, son caractère fonctionnel, implique qu'il peut également se dismuter de manière interne par une réaction de Cannizzaro à pH basique suivant l'équation (III-8).



Chassonery et coll. [172], ont d'ailleurs montré qu'en présence d'au moins une fonction nucléophile (externe), le glyoxal se dismute assez facilement de manière analogue à la réaction de Cannizzaro. Cette réaction de dismutation peut donc entrer en compétition avec tout autre réaction. Cependant, il a été montré que des conditions réactionnelles douces permettent de limiter très sensiblement la dismutation.

D'un point de vue cinétique, la dismutation du glyoxal en milieu basique est une réaction d'ordre 1 par rapport à celui ci [173].

Plusieurs mécanismes peuvent être invoqués dans la dismutation du glyoxal :

- le transfert d'hydrure intramoléculaire,
- le transfert d'électron intramoléculaire,
- l'arrachement de proton par la base.

Notons, qu'une étude par calcul MNDO a montré que la dismutation du glyoxal ne peut pas se faire par transfert d'électron interne [174].

3.3.2. Partie expérimentale.

3.3.2.1. Produits et mesures cinétiques.

Tous les produits nécessaires à cette étude sont de qualité analytique et sont commercialisés par les sociétés Acros et Aldrich. L'eau nécessaire à ces mesures est déminéralisée sur résine Amberlite MB20.

Les mesures cinétiques ont été effectuées dans des conditions de pseudo-ordre 1 avec des concentrations en glyoxal au moins vingt fois en excès. L'état d'avancement de la réaction a été

suivi au moyen du montage présenté au 3.1.1. par mesure de la concentration en oxygène dissous en fonction du temps. Les tracés cinétiques obtenus par l'intermédiaire de la sonde spécifique à oxygène sont corrects mais comme souligné par Doona et Kustin [175], une analyse critique des relevés obtenus est nécessaire. En effet, ce type d'électrode peut être utilisé pour effectuer une étude cinétique; néanmoins, pour obtenir des constantes de vitesse significatives, il faut tenir compte du temps de réponse de l'électrode et du temps de mélange du réactif quand la réaction suivie est rapide. En outre, les cinétiques de réduction de l'oxygène étant fonctions du pH, des conditions tamponnées en pH sont requises.

Les études ont été menées à différents pH tamponnés, différentes concentrations en glyoxal, et à différentes températures. Enfin, les constantes de vitesses (pseudo ordre 1) observées sont calculées à partir des tracés de $\text{Ln}(C_0/C) = f(t)$.

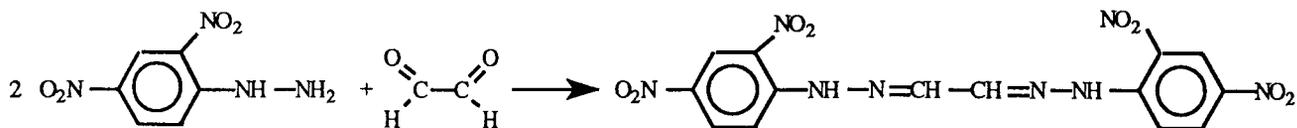
3.3.2.2. Détermination de la stoechiométrie de la réaction d'oxydation du glyoxal par l'oxygène dissous.

La détermination de la stoechiométrie de la réaction a été envisagée en faisant réagir différents ratios molaires de glyoxal/ O_2 .

Par utilisation de ratios Gly/ O_2 importants, il apparaît que tout le glyoxal ne réagit pas. Par conséquent, afin de déterminer la stoechiométrie réelle, il nous a fallu évaluer la concentration résiduelle en glyoxal après réaction avec l'oxygène. Cette étude nous permettra également de savoir si le glyoxal se dismute et dans quelles conditions cette dismutation intervient.

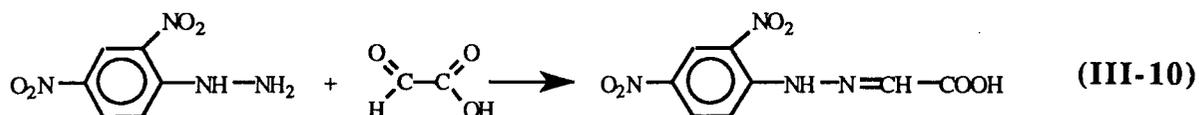
Dans cet objectif, nous avons choisi de doser le glyoxal par dérivatisation avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). En effet, les 2,4 diphénylhydrazones formées sont faciles à quantifier par spectrométrie UltraViolet. En effet, celles-ci possèdent des longueurs d'onde d'absorption maximale comprises entre 350 et 450 nm et des coefficients d'extinction moléculaire élevés [176, 177].

La réaction de dérivatisation entre la 2,4 DNPH et le glyoxal est la suivante :



(III-9)

Cependant, si une des fonctions aldéhydes a été oxydée le produit obtenu est différent :



Les 2,4-diphénylhydrazones formées suivant les équations (III-9) et (III-10) sont quantifiées par Chromatographie Liquide Haute Performance équipée d'un détecteur UV barette de diode permettant l'acquisition de chromatogrammes 3 dimensions (temps, Absorbance, longueur d'onde). Afin de les quantifier, nous utilisons un étalon interne : la 2,4-DNPH du formaldéhyde qui a été choisi en fonction de sa longueur d'onde d'absorption maximale et de son temps de rétention. Le tableau III-4 fournit les différentes longueurs d'ondes utiles pour cette étude :

Tableau III-4 : Longueurs d'ondes λ_{max} des différentes diphénylhydrazones pouvant intervenir.

Diphénylhydrazones	Longueur d'onde d'absorption maximum (nm)
Formaldehyde (EI)	352
Glyoxal (di)	436
Glyoxylate	351

La longueur d'onde d'analyse (370 nm) a été choisie judicieusement, de manière à détecter ces trois 2,4-diphénylhydrazones avec la meilleure sensibilité.

a) Préparation du réactif nécessaire à l'obtention des 2,4-diphénylhydrazones.

- 10 g de 2,4-DNPH sont dissous dans 50 ml d'acide sulfurique concentré sous agitation magnétique.
- 30 ml d'eau déminéralisée sont ensuite additionnés tout en refroidissant le mélange.
- Le mélange est dilué à 100 ml par addition de 20 ml d'acétonitrile.

b) Préparation des échantillons.

Nous avons choisi d'utiliser 2,4-diphénylhydrazone du formaldéhyde comme étalon interne (EI). La solution EI est donc préparée par dissolution de 0,3 g formaldéhyde dans 100 ml d'eau.

Après la mesure cinétique, quand la concentration en oxygène dissous reste constante, environ 30 ml du milieu réactionnel sont prélevés (solution X).

Procédure de préparation des échantillons :

- Prélever 5 ml de solution X
- Additionner 100 μ l de solution EI
- Additionner 500 μ l de solution de 2,4-DNPH
- Agiter à température ambiante pendant 3h30
- Ramener le volume à 25 ml grâce à du tétrahydrofurane (THF) dans une fiole jaugée

Les 2,4-diphénylhydrazones formées précipitent et sont redissoutes dans le THF.

Deux échantillons sont préparés pour chaque solution X afin de vérifier la répétabilité de la méthode de mesure.

c) Analyses.

Deux échantillons étalons de 2,4-DNPH du glyoxal à $7,8 \cdot 10^{-4}$ et $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol. l^{-1} sont préparées en suivant la même procédure que pour les échantillons à doser à partir de solutions de glyoxal.

Les 2,4-diphénylhydrazones formées sont ensuite dosées par Chromatographie Liquide Haute Performance au moyen d'un appareil équipé d'un détecteur à barette de diode.

Le gradient adopté permet de séparer correctement les différents produits formés à un débit de 1,5 ml/min.

t = 0 min. : 45% eau - 55% acétonitrile ; t = 5 min. : 45% eau - 55% acétonitrile ; t = 10 min. : 20% eau - 80% acétonitrile ; t = 15 min. 100% acétonitrile.

Les chromatogrammes sont analysés à une longueur d'onde de 370 nm.

La figure III- 13 est un chromatogramme type obtenu pour l'échantillon étalon E1 :

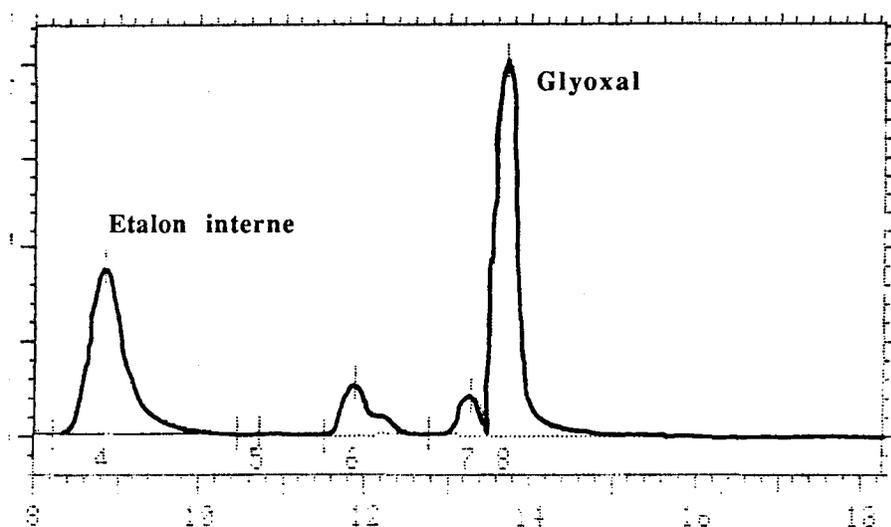


Figure III-13 : Chromatogramme obtenu pour l'étalon 1 à 370 nm.

Les deux pics non attribués sont des impuretés présentes dans la 2,4 -DNPH.

3.3.3.Résultats.

3.3.3.1. Stoechiométrie.

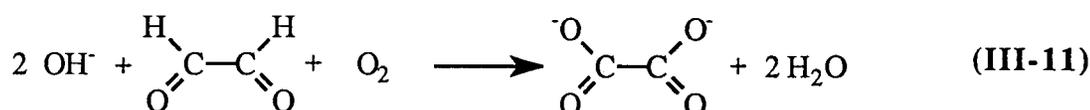
Plusieurs réactions entre le glyoxal et l'oxygène sont possibles. En effet, le glyoxal peut réagir avec l'oxygène soit par une seule, soit par ses deux fonctions aldéhydes. Le dérivé partiellement oxydé du glyoxal est un intermédiaire que nous n'avons pas mis en évidence par UV.

Les dosages de glyoxal résiduel donnent des rapports $[\text{Glyoxal}]_{\text{consommé}}/[\text{O}_2]_{\text{consommé}}$ complètement différents suivants les conditions de températures et de pH utilisées durant le test de désoxygénation. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-5 :

Tableau III-5 : Résultats des dosages de glyoxal résiduel par dérivatisation à la 2,4 DNPH.

Température en réacteur (°C)	pH	[Glyoxal] / [O ₂] dans le réacteur initial	[Glyoxal] _{consommé} / [O ₂] _{consommé} (rapport stoechiométrique)
20	10	5	1
20	10	4	1
39	10	4	25
39	8	4	1
49	11	4	170
20	11	4	70

Quand les conditions de test sont douces, les rapports $[\text{Glyoxal}]_{\text{consommé}} / [\text{O}_2]_{\text{consommé}}$ sont de 1. Il apparaît donc clairement dans les résultats que nous avons obtenus que la stoechiométrie de la réaction avec l'oxygène est la suivante :



Par contre à pH=10t et à pH=11t et quand le milieu est chauffé, ces mêmes rapports augmentent énormément. Il semblerait que le glyoxal réagisse également sans consommer d'oxygène. Nous pensons que la disparition du glyoxal sans consommation d'oxygène, peut être attribuée à sa dismutation.

3.3.3.2. Cinétiques.

En présence de glyoxal, la concentration en oxygène dissous dans le milieu réactionnel diminue au cours du temps. La vitesse de réduction de l'oxygène est fonction de la température et du pH (figure III-14).

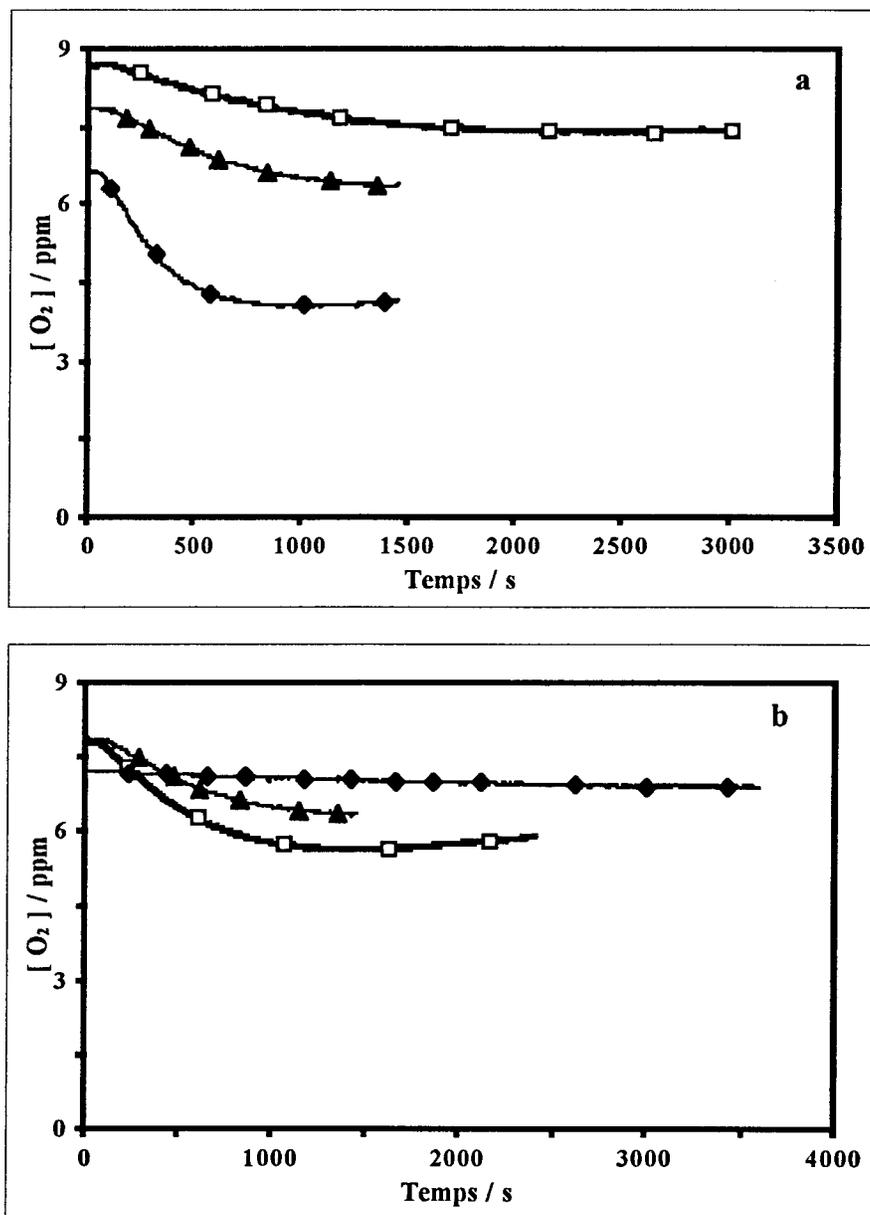


Figure III-14 : Evolution de la cinétique de désoxygénation par le glyoxal en fonction de la température et du pH , $Gly/O_2 = 100$.

a) pH = 10	□ 20°C	▲ 29°C	◆ 44°C
b) T = 29°C	□ pH =11t	▲ pH =10t	◆ pH =8t

Tout à fait logiquement, plus la température est importante, plus la cinétique de réduction de l'oxygène dissous est rapide.

Le comportement du glyoxal est également fonction du pH. Plus le pH est élevé, plus le glyoxal a tendance à se dismuter comme le montre l'étude de la stoechiométrie précédemment présentée. Nous pouvons donc observer que les réactions de dismutation du glyoxal et de réduction de l'oxygène par cette même molécule sont en compétition.

La cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène a été étudiée en milieu aqueux tamponné (pH=8t, pH=10t, pH=11t) avec un large excès de glyoxal, nous assurant ainsi de la dégénérescence des espèces OH⁻ et glyoxal.

A pH=10 et à pH=8, les tracés de pseudo ordre 1 sont linéaires.

A pH=11t, le glyoxal est impliqué dans des réactions compétitives, nous obtenons, donc les constantes de vitesse grâce au tracé de pseudo-ordre 1 sur une période égale au temps de demi réaction.

Les constantes de vitesse pseudo-ordre 1 obtenues sont reportés dans le tableau III-6 :

Tableau III-6 : Constantes de vitesses observées tirées des tracés pseudo ordre 1.

pH	T (°C)	R=[Gly]i/[O2]i	kobs (s ⁻¹)
11	29	100	4,18E-04
11	40	100	1,18E-03
11	40	20	5,17E-04
11	40	500	1,83E-03
11	45	100	1,58E-03
11	49,5	100	1,87E-03
11	58,5	100	3,44E-03
10	20	100	1,30E-04
10	29	100	2,54E-04
10	43	100	1,04E-03
8	20	100	1,74E-05
8	29	100	1,91E-04
8	58	100	3,06E-04

La cinétique de réduction de l'oxygène dissous augmente avec la valeur pH comme l'indique les constantes de vitesse observées.

La figure III-15 représente les tracés Ln (kobs) en fonction de 1/T à pH=8t, pH=10t, pH=11t.

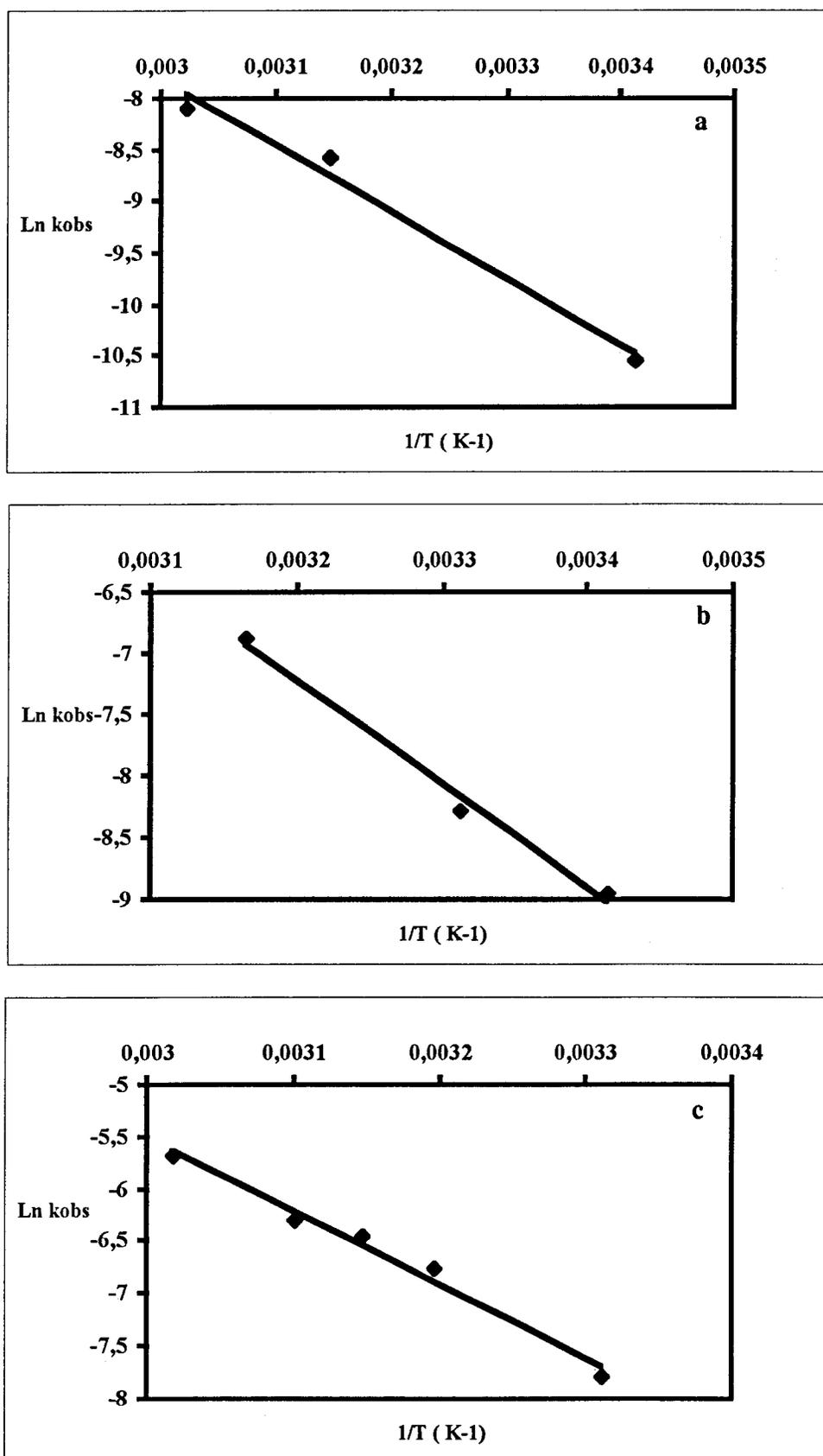


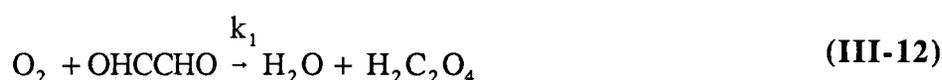
Figure III-15 : Tracés d'Arrhénius effectués avec les constantes observées pseudo ordre 1.

a) $\text{pH} = 8t$ b) $\text{pH} = 10t$ c) $\text{pH} = 11t$

La détermination de l'énergie d'activation apparente a été effectuée grâce au tracé $\ln(k_{\text{obs}})=f(1/T)$. Nous trouvons une valeur de 29,2 kcal.mol⁻¹ pour l'énergie d'activation observée.

Néanmoins, ces énergies d'activation déterminées dans des solutions tamponnées tiennent compte de contributions autres que l'énergie d'activation intrinsèque. Pour obtenir les valeurs intrinsèques, il faut apporter une correction prenant en compte la chaleur d'ionisation du tampon [178].

Les résultats obtenus en dégénérescence correspondent à la loi de vitesse suivante :



$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{O}_2] \quad (\text{III-13})$$

Avec : $k_{\text{obs}} = k_{1\text{ap}} [\text{Gly}]$

Le tracé de k_{obs} en fonction de la concentration en glyoxal à pH=11 n'est pas linéaire ce qui confirme que la réaction est complexe.

3.3.3.3. Réduction de l'oxygène par l'association glyoxal-hydroquinone.

Nous avons montré que le glyoxal a des propriétés réductrices d'oxygène dissous. Néanmoins celui-ci réagit très lentement et partiellement avec l'oxygène. Il est de plus impliqué dans une réaction de dismutation quand le pH est supérieur à 10.

Nous avons donc envisagé d'améliorer ses performances, en vue de l'application industrielle, en réalisant une étude d'association avec l'hydroquinone dans des quantités catalytiques.

La figure III-16 met bien en évidence que l'hydroquinone présente des propriétés "catalytiques" de la réaction de réduction de l'oxygène dissous par le glyoxal.

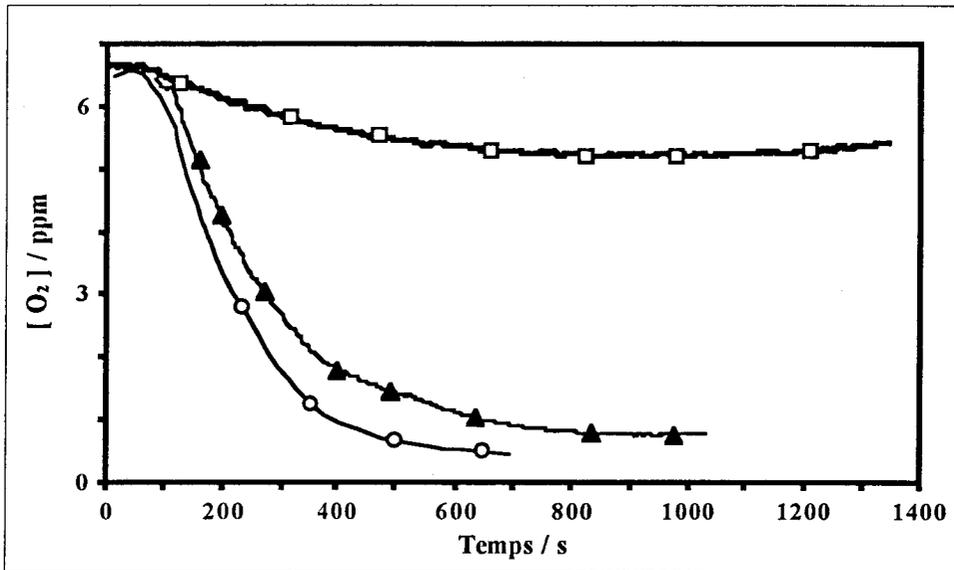


Figure III-16 : Cinétiques de réaction entre le glyoxal et l'oxygène dissous en présence de quantités catalytiques d'hydroquinone à pH=11 et à 40°C pour un rapport molaire Gly/O₂=20.

□ Glyo seul ○ Glyo + Hy/O₂ = 0,04 ▲ Glyo + Hy/O₂ = 0,02

Nous constatons sur cette figure que l'hydroquinone permet d'accélérer la réaction d'auto-oxydation du glyoxal. En effet, alors que le taux de réduction de l'oxygène avec le glyoxal seul ne dépasse pas 20%, il tend vers 100% pour un rapport Hy/O₂=0,04.

Le tableau III-7 rassemble les valeurs des constantes de vitesse observées lorsque le glyoxal est seul ou associé à l'hydroquinone.

Tableau III-7 : Constantes de vitesses observées à pH=11t avec et sans hydroquinone.

[Gly]/[O ₂]	[O ₂]/[Hy]	T (°C)	pH	k _{obs} (ppm·1.s ⁻¹)
20		40	11t	6,74E-05
20	50	40	11t	1,63E-03

La présence d'hydroquinone augmente d'un facteur 25 la constante de vitesse pseudo-ordre 1 observée.

3.4. Conclusions.

Les molécules que nous avons sélectionnées d'après une approche théorique possèdent le caractère réducteur d'oxygène dissous recherché. Les hypothèses et approximations que nous avons effectuées dans la deuxième partie s'avèrent être justifiées.

Plusieurs molécules sont intéressantes pour l'application "désoxygénation des eaux de chaudières". En effet, le glyoxal et la dicyandiamide permettent d'obtenir des pourcentages de réduction d'oxygène dissous très satisfaisants quand ils sont associés à l'hydroquinone. De plus, ces composés sont toxico-économiquement viables dans le traitement des eaux de chaudières.

Nous avons montré que le glyoxal en milieu aqueux basique est impliqué dans une réaction d'auto-oxydation et ceci dès 20°C. Celui ci réagit avec l'oxygène avec une stoechiométrie 1/1 pour donner de l'acide oxalique.

La loi de vitesse déterminée est en accord avec les lois de vitesse généralement reportées dans l'étude de réaction d'auto-oxydation [102, 105, 175, 179]. L'ordre partiel par rapport à l'oxygène a été trouvé égal à 1 lors d'une étude simplifiée par dégénérescence.

Pour des pH supérieurs à 10, le glyoxal se dismute ce qui est gênant pour son utilisation dans le traitement des eaux de chaudières. Néanmoins, c'est à ces valeurs de pH que la cinétique de réaction avec l'oxygène dissous apparaît être la plus importante. En revanche, pour des valeurs de pH comprises entre 8 et 10, le glyoxal ne se dismute pas mais la vitesse de réduction de l'oxygène est très lente.

Afin d'obtenir des pourcentages et des vitesses de réduction satisfaisantes, le glyoxal doit être utilisé à des ratios relativement importants ($[Gly]/[O_2]=20$) en association avec l'hydroquinone.

***Quatrième partie : Désoxygénation
de l'eau au moyen d'une résine
régénérable***

IV. Désoxygénation de l'eau au moyen d'une résine régénérable.

Le moyen le plus séduisant de désoxygéner l'eau de manière propre est le traitement par une résine réductrice régénérable. C'est pourquoi, parallèlement à nos recherches sur les molécules circulantes réductrices d'oxygène dissous, nous avons envisagé l'utilisation de certaines résines pour la désoxygénation de l'eau.

Nous nous limiterons à deux types de polymères :

- ⇒ les polymères à base d'hydroquinone
- ⇒ les polymères contenant des métaux réducteurs complexés.

La deuxième classe de polymères présente un intérêt double. Ils peuvent être utilisés seuls ou en tant que catalyseurs pour la désoxygénation. En effet, dans la première partie, nous avons souligné que lors de l'utilisation de réducteurs organiques pour la désoxygénation des eaux de chaudières, l'emploi d'un catalyseur est souvent nécessaire. Quand le réducteur est utilisé dans le traitement d'une chaudière fonctionnant à basse pression, le catalyseur peut être minéral. Par contre, pour le traitement d'une chaudière haute pression, l'emploi d'un tel catalyseur est entièrement exclu. La présence d'un composé de ce type causerait des dégâts considérables dans les circuits vapeurs. En revanche, ces catalyseurs [14, 25, 180-182] sont intéressants en ce qui concerne les ratios nécessaires. C'est pourquoi, il serait avantageux de les immobiliser sur résine. Nous ne traiterons que l'utilisation de ces polymères en tant que réducteurs. Nous n'envisagerons pas leur utilisation en tant que catalyseurs.

Dans cette partie, après un bilan bibliographique bref, nous commençons par préciser les choix que nous avons faits dans cette optique. Ensuite, nous décrivons l'obtention d'un copolymère et d'un homopolymère de la phénanthroline.

Puis, nous envisageons la complexation de ces polymères par les métaux que nous avons choisis d'après les acquis bibliographiques.

Nous présentons le montage qui nous a permis de les tester en désoxygénation. Ensuite, nous vérifions que la régénération est faisable et que les polymères complexés sont réutilisables *n* fois dans des cycles Désoxygénation-Régénération.

Pour finir, nous contrôlons par électrophorèse capillaire que les polymères ne relarguent pas de sels métalliques dans les eaux de test.

4.1. Etude bibliographique.

L'idée de synthétiser des polymères redox (ou échangeurs d'électron, rédoxites, polymères à transfert d'électron) date de 1943[183].

Le terme redox implique la réversibilité chimique du transfert d'électron entre le polymère et une molécule. La fonction redox du polymère peut être organique ou inorganique. Celle-ci est fixée au polymère par une liaison covalente, une liaison ionique ou encore par adsorption.

Le domaine d'application de ces polymères est varié. Il s'étend de la synthèse organique à l'électrochimie en passant par la chimie analytique.

En outre, ces polymères redox sont utilisés pour la préparation d'eau désoxygénée dans des conditions de laboratoire [184]. Tout à fait logiquement, ils sont également employés dans la désoxygénation des eaux de chaudières en association avec d'autres réducteurs tels que l'hydrazine et les sulfites [185, 186].

4.1.1. Utilisation de résines pour la désoxygénation de l'eau.

L'idée d'utiliser des polymères fonctionnalisés pour la désoxygénation de l'eau n'est pas nouvelle. Mills et Dickinson [186] ont décrit une méthode dans laquelle les groupements amines d'une résine échangeuse d'anions légèrement basique, sont chélatés par des ions cuivriques. Par traitement de cette résine avec de l'hydrosulfite de sodium, ils obtiennent une résine capable de réduire l'oxygène dissous de 10 ppm à 0,1 ppm.

Sansoni [187] suggère l'utilisation de résines cationiques avec des motifs réducteurs organiques comme le bleu de méthylène.

Cassidy et coll. [188, 189], ont préparé des résines échangeuses d'électrons dans lesquelles le motif réducteur organique (hydroquinone) est directement fixé sur la chaîne polymérique. Cependant, ces types de polymères redox se dégradent chimiquement et thermiquement [190].

Les polymères réducteurs peuvent également être utilisés en tant que catalyseurs lors de la réduction de l'oxygène dissous.

Beaucoup de polymères redox sont brevetés dans l'application "désoxygénation des eaux de chaudières". Ils sont reportés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Résumé des principaux brevets déposés sur l'utilisation de polymères réducteurs pour la désoxygénation de l'eau.

Structures des polymères redox faisant l'objet d'un brevet	Références
4-vinylpyridine/divinylbenzène - Cu(II) réduit	[10]
Cu ou Co déposé sur polystyrène	[11]
Résines phénoliques contenant des groupement acides iminodiacétiques-Fe (II) ou résines-Fe(II)	[191, 192]
Résines échangeuses d'ions comprenant des groupements acides iminoacétiques modifiées avec des ions de métaux de transition (Sn, V, Ti, Fe, In, Mn, Cu, Mo, W, Co, Cr, Hg)	[193]
Résine Lewatit OC 1045-H ₂ Résine Lewatit OC 1045-H ₂ avec catalyseur Pt ou Pd	[12, 194]
Résine RHSO ₃	[195]
Divinylbenzène/4-vinylpyridine-Pd	[196]
Résine RSO ₃ H-Co(II)	[197]
Fibres supportant du Pd- H ₂	[198]
Copolymère acrylate de benzyle/acrylate de méthyle/éthylène contenant du néodécanoate de cobalt	[199]

Nous n'aborderons dans ce qui suit que l'utilisation de deux types de polymères :

- ⇒ ceux dont la fonction réductrice est l'hydroquinone
- ⇒ ceux dont la fonction réductrice est un métal de transition complexé.

4.1.2. Les polymères à motifs redox Hydroquinone/Benzoquinone.

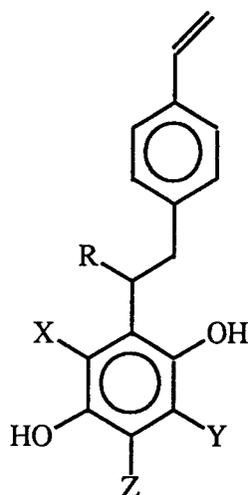
Les polymères à motifs hydroquinones (H₂Q) ont fait l'objet de nombreux travaux de synthèses dans les années 1950-1960 [184, 189, 200-202]. Ils sont obtenus soit par polymérisation d'un monomère hydroquinone simple (vinylhydroquinone), soit par greffage sur une structure polymérique existante (styrène-divinylbenzène). Les polymères H₂Q réagissent avec l'oxygène très rapidement surtout à pH basique [184]. De manière générale les

auteurs constatent une perte d'activité redox dans le temps due à une dégradation irréversible au fur et à mesure de leur utilisation dans des cycles oxydation/régénération [188, 190, 203].

Luttinger et coll. [203] précisent cependant que la substitution des atomes d'hydrogène du cycle, ou d'un proton méthylénique en α de la fonction hydroquinone, doit permettre de diminuer sensiblement la dégradation. Néanmoins, l'activité réductrice et les cinétiques rapides de réduction de l'oxygène obtenues avec ce type de polymères sont attrayantes.

C'est pourquoi, nous avons envisagé de synthétiser un polymère H₂Q plus résistant à la dégradation thermique et chimique en essayant :

- ⇒ d'homopolymériser un monomère contenant la fonction réductrice
- ⇒ d'éloigner la fonction réductrice de la chaîne polymérique et de moduler ce bras espaceur
- ⇒ de bloquer les positions pouvant entraîner une dégradation au niveau de la fonction réductrice. Des substitutions diverses sur le cycle hydroquinone ont donc été envisagées.



Polymère H₂Q

Etant donné, le nombre important de modulations à effectuer et la complexité de ces synthèses, les travaux sur ces polymères hydroquinones font l'objet d'une étude en cours. Il ne sera donc pas abordé dans ce manuscrit.

4.1.3. Les polymères à motifs redox métal complexé.

De nombreux métaux peuvent être utilisés pour obtenir l'entité réductrice avec un motif complexant. Les premiers essais ont été effectués sur les ions Ag^+ et Cu^+ [186]. Depuis, bien d'autres métaux ont été testés : U, Sn, V, Ti, Fe, In, Mn, Mo, W, Co, Cr, Hg, Bi.

Les motifs complexants sont aussi diversifiés que les métaux utilisés. L'utilisation de résines échangeuses d'anion faible (groupement amino par exemple) permet d'obtenir une désoxygénation satisfaisante mais conduit à un relargage de l'ion oxydé en solution.

Par contre, les échangeurs d'ions forts donnent de meilleurs résultats, les liaisons métal-substrat étant plus fortes. Ces résines régénérables à bases de motifs sulfonates-Fe(II) permettent de réduire l'oxygène dissous jusqu'à des concentrations de 0,001 ppm [185]. Cependant, la capacité redox de celle-ci est faible. Pour accroître cette capacité redox, des résines possédant des fonctions hydrazoniums ont été développées. La complexation de ces résines par des ions Cu^+ conduit à une capacité redox accrue. D'autre part, le relargage d'ions sous forme oxydée Cu^{2+} , est largement moins important [204].

L'utilisation d'une résine Lewatit OC1045 complexée par du palladium permet de réduire le concentration en oxygène dissous jusqu'à une concentration résiduelle de 10 ppb [205].

Une résine du même type, la Y-12-06, résine $\text{RSO}_3\text{-Cu}$, a été étudiée par Yinkun et donne des résultats très satisfaisants [36]. En effet, elle permet de réduire l'oxygène dissous à température ambiante jusqu'à des taux proches de 1 à 2 ppb. De plus, le coût de réduction est faible comparativement aux méthodes classiques. Sa régénération est simple et aisée par utilisation d'hydrazine ou d'hydrogène.

4.2. Choix du motif réducteur Métal-Ligand.

Les phtalocyanines de métaux de transition ont été étudiées pour leur propriétés d'électrocatalyseurs de réduction cathodique de l'oxygène. Dans ce cadre, il a été montré que les interactions les plus importantes avec l'oxygène sont obtenues avec le Fe(II) et le Co(II) [206].

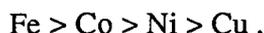
La consommation d'oxygène par des complexes acides éthylènediaminedisucciniques-Co(II) a été étudiée par Vasil'ev et Zimina [181]. Ces auteurs montrent qu'en milieu alcalin, un complexe oxygéné est formé de manière réversible. A pH acide, il y a réduction de l'oxygène en eau accompagnée de l'oxydation du métal.

L'étude cinétique de la réaction de l'oxygène dissous avec le Fe(II) complexé par l'EDTA montre que l'oxygène est réduit en eau avec une constante de vitesse de $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (25°C , $\text{pH}=7$) [207].

L'utilisation de chélates peptidiques de cobalt(II) pour la désoxygénation a été évaluée par Kufelnicki [180, 208]. Celui-ci montre, d'une part que l'oxygène se fixe sur le cobalt pour donner un intermédiaire peroxy ou superoxy, et d'autre part, que la structure du complexant joue un grand rôle dans la vitesse d'oxydation du métal.

Une étude sur l'auto-oxydation du Fe(II) complexé, montre que la vitesse de réduction de l'oxygène est directement liée au potentiel standard de réduction de ces complexes [114].

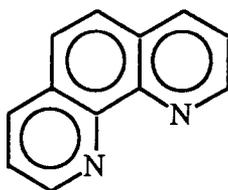
Enfin, Jahnke et coll. [209] ont mis en évidence que les complexes azotés sont les plus actifs lors de la catalyse de l'électroréduction de l'oxygène et que l'ordre de réactivité pour les métaux complexés est le suivant :



Nous avons donc choisi de travailler avec le Fe(II) et le Co(II).

Le motif complexant retenu est la phénanthroline. En effet, celle-ci est connue pour former des complexes stables avec la plupart des métaux [210-212].

De plus, des études de complexation du palladium par cette dernière ont déjà été réalisées au laboratoire par Lutun et coll. [213].

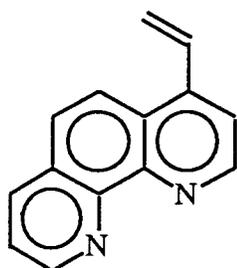


1,10-phénanthroline

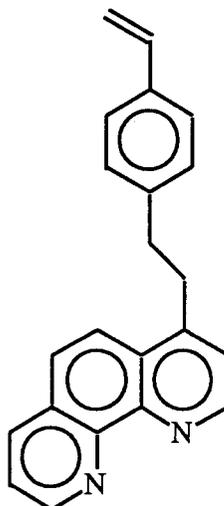
4.3. Synthèse d'une résine 1,10-phénanthroline-métal.

Pour avoir un groupement 1,10-phénanthroline polymérisable plusieurs solutions sont envisageables (synthèse du monomère 4-vinyl-1,10-phénanthroline ou de la 4-(4-vinylphényl)-1,10-phénanthroline). Cependant, des travaux préliminaires réalisés au

laboratoire, ont montré que le dérivé le plus simple à obtenir est la 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline [214]. Ce dérivé peut être homopolymérisé ou copolymérisé avec du styrène et du divinylbenzène.



4-vinyl-1,10-phénanthroline



4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline

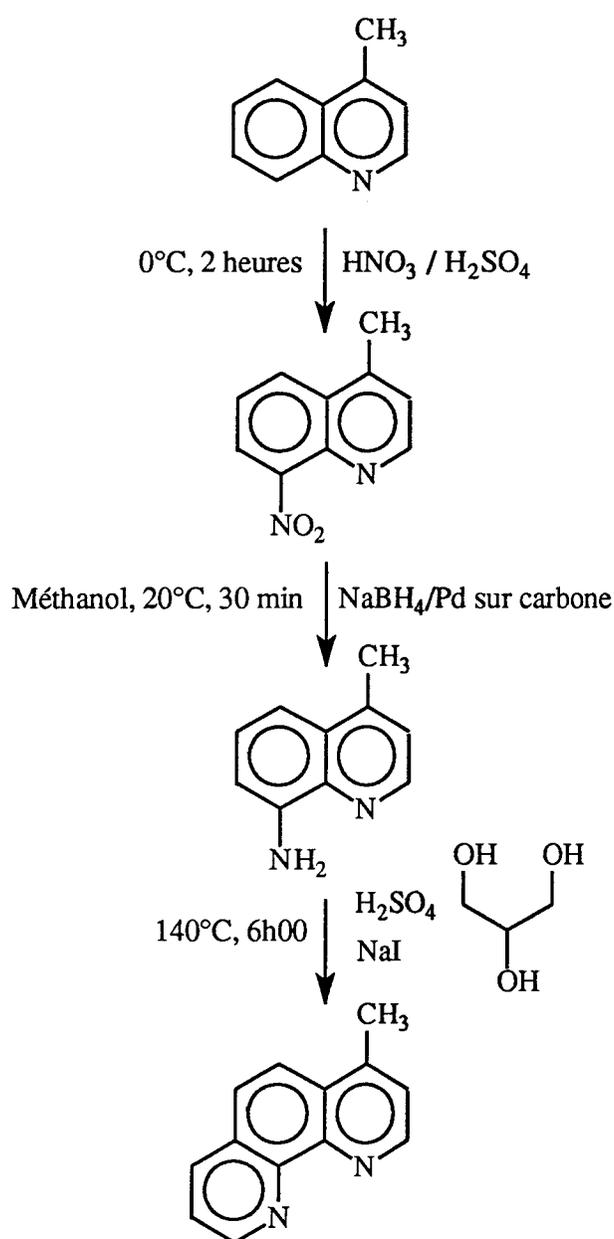
De plus, le monomère choisi permet d'éloigner le site complexant de la chaîne polymérique ce qui lui confère une meilleure accessibilité.

4.3.1. Synthèse du motif complexant à partir de la lépidine : la 4-méthylphénanthroline.

La première synthèse de la 4-méthyl-1,10-phénanthroline fut réalisée par Case en 1948 [215]. Une réaction de Skraup sur la 8-amino-4-méthylquinoléine (8-aminolépidine) lui a permis d'obtenir la 4-méthyl-1,10-phénanthroline avec un rendement de 15%.

Une méthode de synthèse de ce composé à partir de la 8-amino lépidine a été mise au point au laboratoire [214]. Le rendement de celle-ci est de 66%.

La synthèse de la 4-méthyl-1,10-phénanthroline à partir de la lépidine a été effectuée suivant le schéma général qui suit :



- Nitration de la lépidine : obtention de la 8-nitrolépidine.

Cette nitration est effectuée selon les travaux édités par Johnson et Hamilton [216], d'une part, et Buchman et coll.[217], d'autre part. La lépidine, en solution dans l'acide sulfurique est traitée, à -5°C, par le mélange sulfonitrique. La nitration n'est pas sélective, les isomères 5- et 8-nitrolépidine sont séparés par recristallisation dans l'éthanol 95%. Le rendement est de 50%.

- Réduction de la 8-nitrolépidine.

La réduction de la fonction nitrée est effectuée par le borohydrure de sodium en présence de Pd sur carbone dans le méthanol. Cette méthode permet d'obtenir 98% de rendement.

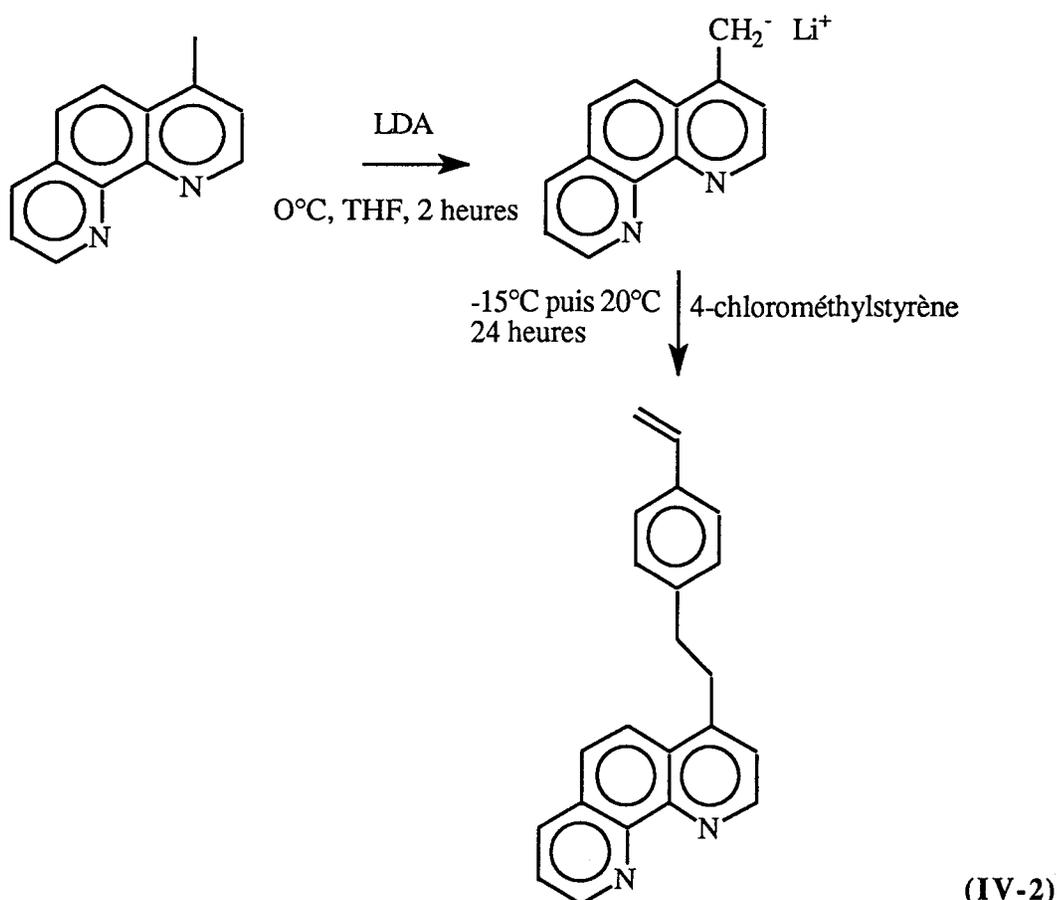
- Formation de la 4-méthyl-1,10-phénanthroline par l'intermédiaire d'une réaction de Skraup.

En s'inspirant de la synthèse réalisée par Bernhard et Coll. [218], le laboratoire [214] a réalisé la synthèse de la 4-méthyl-1,10-phénanthroline à partir de 8-aminolépidine et de glycérol en milieu sulfurique et en présence de iodure de sodium.

Les modes opératoires de ces synthèses figurent dans l'annexe IV-1.

4.3.2. Synthèse du monomère.

La 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline est obtenue par action du lithium diisopropylamine puis du 4-chlorométhylstyrène dans le tétrahydrofurane.



Le mode opératoire de cette étape apparaît également en annexe IV-1.

4.3.3. Polymérisation.

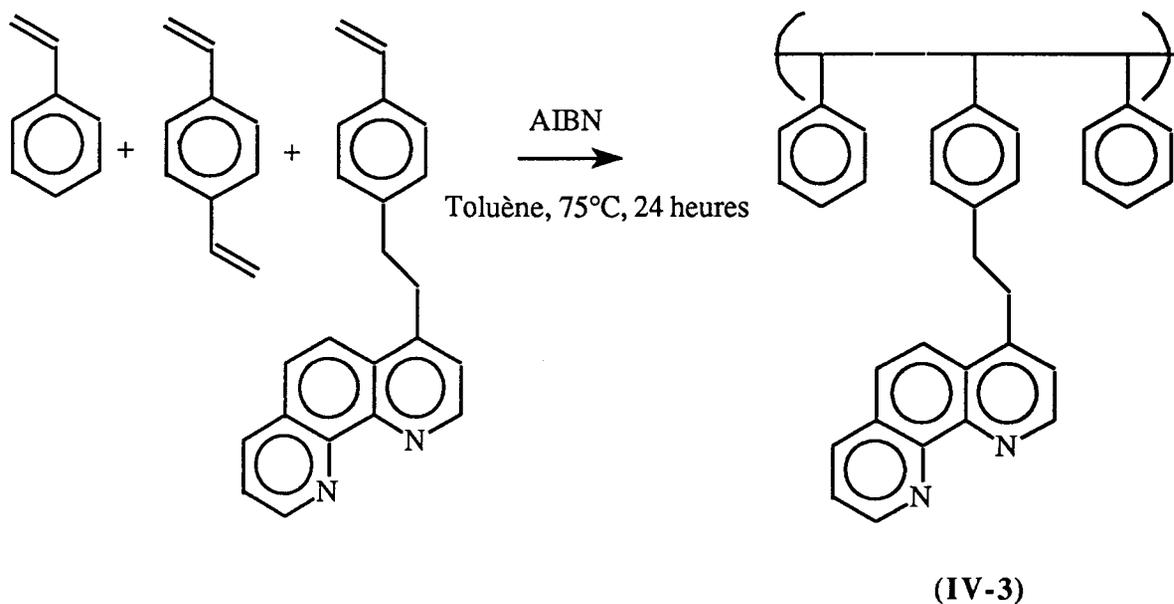
Le monomère obtenu peut ensuite être homopolymérisé ou copolymérisé.

La copolymérisation de ce monomère avec du styrène et du divinylbenzène a été réalisée au laboratoire dans l'optique d'éloigner les sites chélatants les uns des autres [214]. Le copolymère n'est obtenu qu'avec un rendement de 50%.

Dans une autre optique, pour obtenir une capacité complexante et par conséquent, une capacité réductrice plus importante, nous avons effectué la synthèse de l'homopolymère de la 4-(4-vinylphényl)-1,10-phénanthroline.

4.3.3.1. Synthèse du copolymère styrène / 4-(4-vinylphényl)-1,10-phénanthroline.

Après 24 heures de réaction à 75°C dans le toluène en présence d'azo-isobutyronitrile (AIBN), le copolymère est obtenu avec un rendement de 50%. L'analyse élémentaire du copolymère a révélé que celui-ci comporte un motif phénanthrolique pour deux motifs styréniques.



Mode opératoire :

Dans un tricol de 100 ml muni d'une arrivée d'azote, sont introduits 1 g de 4-(4-vinylphényl)-1,10-phénanthroline (3,23 mmole), 0,576 g de styrène (5,54 mmole), 0,043 g de paradivinyldibenzène (0,33 mmole), 25 ml de toluène anhydre et 0,015 g d'AIBN (9,1. 10⁻² mmole).

Le milieu est porté à 75°C, sous azote, durant 24 heures, puis refroidi à température ambiante.

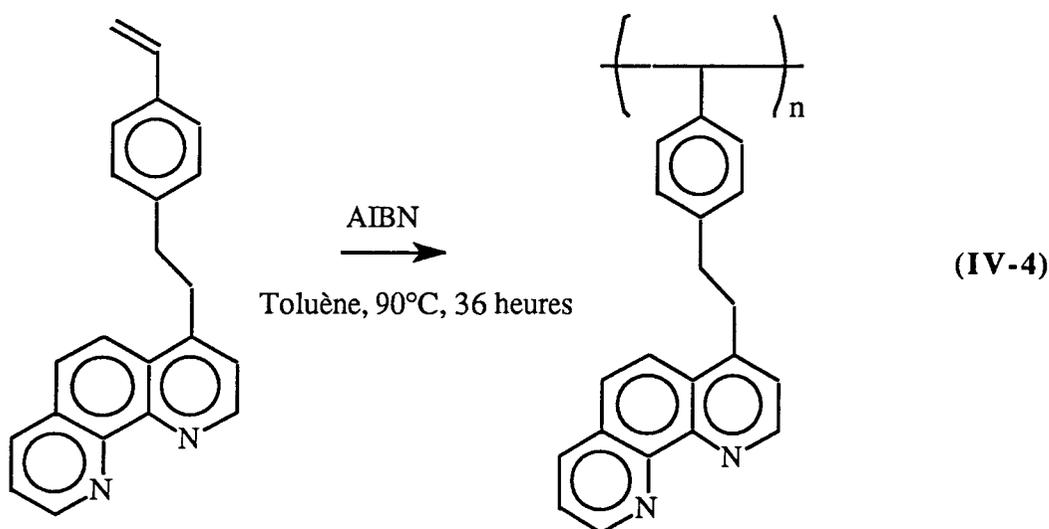
20 ml de chloroforme sont ensuite additionnés, le mélange est concentré puis additionné sous agitation sur un mélange éther diéthylique- cyclohexane (50/50). Le solide obtenu est filtré puis redissous dans 20 ml de chloroforme.

Le polymère est ensuite reprécipité par concentration et addition sur le même mélange.

0,73 g d'un polymère contenant 5,4% d'azote sont obtenus, soit 50% de rendement.

4.3.3.2. Synthèse du polymère de la 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline.

Le mode opératoire que nous avons utilisé ressemble sensiblement à celui utilisé pour le copolymère. Après un chauffage à 95°C pendant 36 heures, nous obtenons un polymère phénanthrolique avec un rendement de 76 %.



Mode opératoire :

Dans un tricol de 100 ml muni d'une arrivée d'azote, sont introduits 1 g de 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline (3,23 mmole), 25 ml de toluène anhydre et 0,015 g d'AIBN ($9,1 \cdot 10^{-2}$ mmole).

Le milieu est porté à 95°C, sous azote, durant 36 heures, puis refroidi à température ambiante.

20 ml de chloroforme sont ensuite ajoutés, le mélange est concentré puis additionné sous

agitation sur un mélange éther diéthylique-cyclohexane (50/50). Le solide obtenu est filtré puis redissous dans 20 ml de chloroforme.

Le polymère est ensuite reprecipité par concentration et addition sur le même mélange.

Il est obtenu avec un rendement de 76%.

Analyse élémentaire :

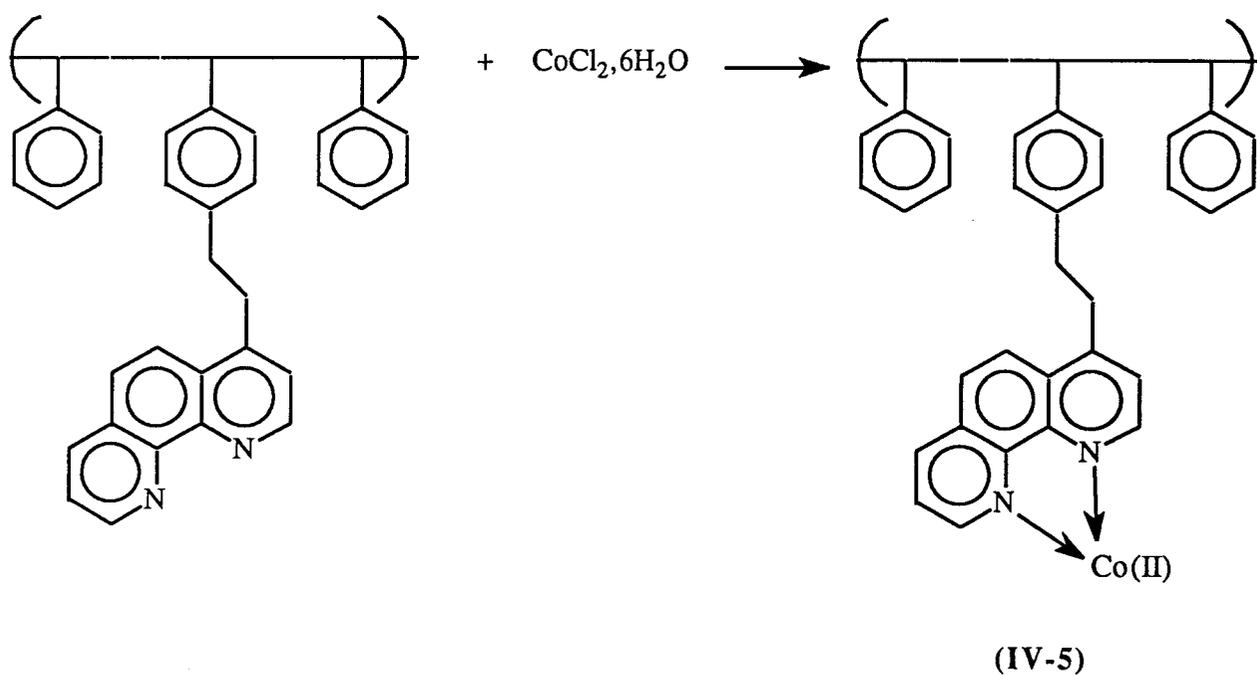
(En cours)

4.3.4. Complexation.

4.3.4.1. Synthèse.

a) complexation du copolymère avec le cobalt.

La complexation du métal par le polymère est aisée. Le rendement est de 90%.



Mode opératoire :

Dans 50 ml d'éthanol absolu, sont dissous 0,35g (1,47 mmole) de chlorure de cobalt.

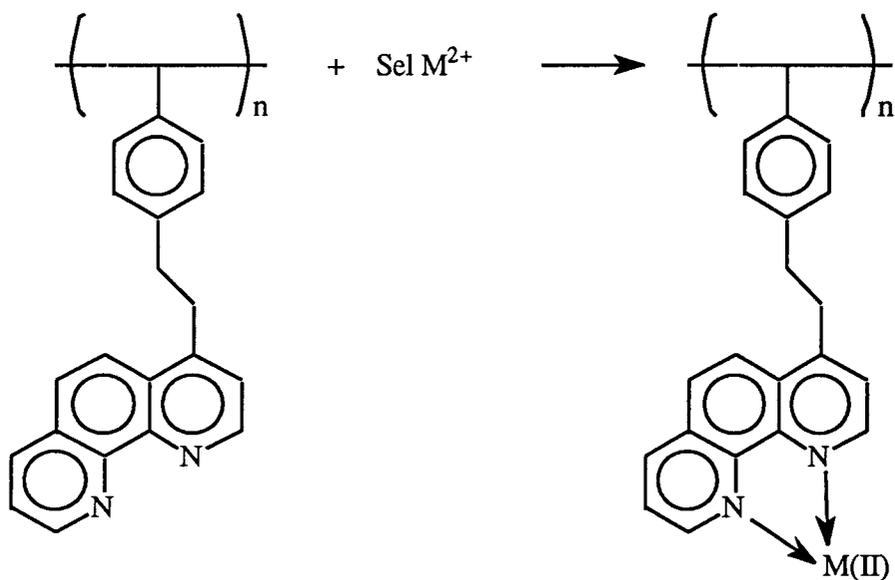
0,5 g de copolymère styrène/4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline (1,21 méq phénanthroline) sont additionnés sous agitation. Celle-ci est maintenue pendant 1 heure. Le

surnageant se décolore assez rapidement.

Le polymère est ensuite filtré. Le complexe est obtenu avec un rendement de 70%.

b) Complexation de l'homopolymère.

Ce polymère a été complexé avec du cobalt et du fer. Le mode opératoire pour obtenir le polymère complexé est identique pour les deux métaux. Les sels métalliques utilisés pour obtenir le polymère-Co(II) et le polymère-Fe(II) sont respectivement l'acétate de cobalt(II) tétrahydraté et le sulfate de fer (II) heptahydraté.



(IV-6)

Mode opératoire :

7 mmol de sel métallique sont dissous dans 70 ml d'éthanol absolu. 2 g (6,45 méq phénanthroline) de poly-4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline sont additionnés sur la solution sous agitation.

L'agitation est maintenue pendant 1h30. Le polymère est filtré puis rincé à l'éthanol absolu.

Le rendement de la complexation est de 90%.

Analyse élémentaire :

(En cours)

4.4. Test de résine en désoxygénation.

Pour les tests des résines en désoxygénation, nous avons utilisé le montage décrit dans la troisième partie en y apportant quelques modifications. Les polymères synthétisés ont été testés à 20°C et en milieu basique.

4.4.1. Montage.

Le montage que nous avons utilisé pour le test des résines est présenté ci dessous, il permet de mesurer la pouvoir désoxygénant d'une résine en s'affranchissant des problèmes que l'on peut rencontrer lors de l'utilisation de colonnes, notamment lors du conditionnement.

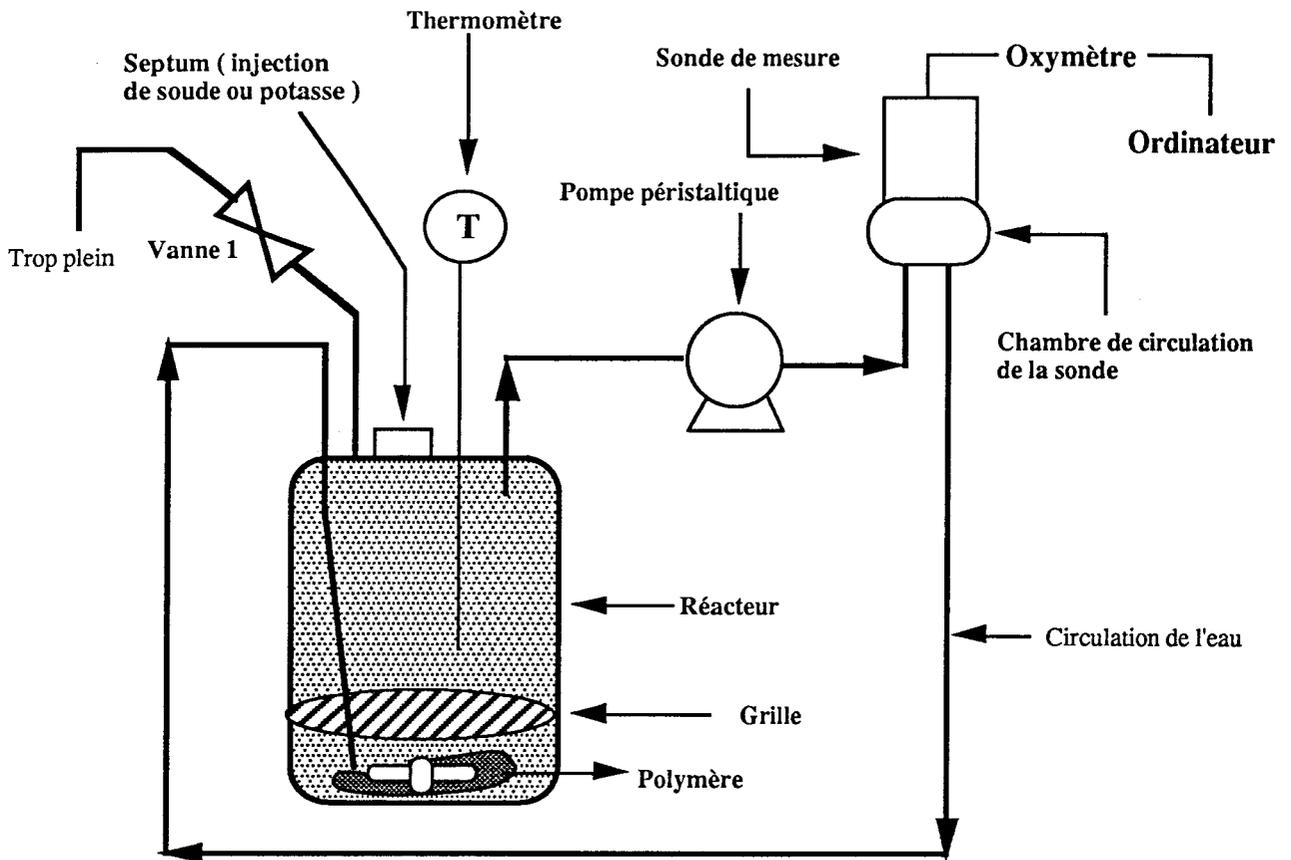


Figure IV-1 : Schéma du montage de test utilisé pour les résines.

4.4.2. Protocole opératoire.

Après un nettoyage minutieux du circuit et du réacteur, les opérations suivantes sont réalisées avant chaque mesure :

- Dépôt du polymère dans la partie inférieure du réacteur. La grille métallique qui permet de retenir le polymère est mise en place,
- Remplissage complet du réacteur et du circuit jusqu'au trop plein par de l'eau déminéralisée.
- Saturation du milieu en oxygène dissous par barbotage d'air.
- Après stabilisation, injection de soude ou de potasse 2,5 M. La mise en pH basique permet de démarrer la réduction de l'oxygène dissous par la résine.

L'enregistrement de la mesure débute avant l'injection de la soude. Le temps entre 2 mesures est de 6 secondes. La mesure est stoppée quand la concentration en oxygène reste constante.

4.4.3. Résultats.

4.4.3.1. Désoxygénation avec le copolymère.

Le copolymère a été testé en désoxygénation à pH basique et à 20°C.

Pour comparaison avec le polymère synthétisé, nous avons également réalisé quelques essais avec le métal complexé sur la phénanthroline libre. Un complexe phénanthroline-cobalt a été préparé suivant le mode opératoire utilisé pour le polymère.

Les premiers essais ont été enregistrés avec un pH initial de 10. La figure IV-2 présente les résultats obtenus en désoxygénation pour le cobalt(II), le complexe phénanthroline-Co(II) et le Co(II) complexé par le copolymère à 20°C.

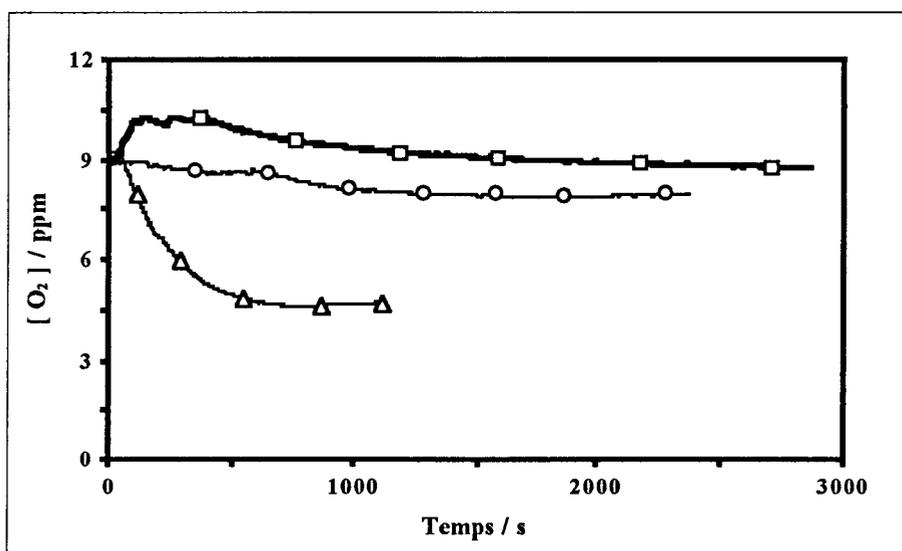


Figure IV-2 : Désoxygénation par les espèces Co(II)
[Espèce Co]/[O₂]=14.

○ Co seul Δ Co-phénanthroline copolymère-Co

Il apparaît clairement, que l'oxydation du cobalt par l'oxygène dissous est beaucoup plus rapide lorsqu'il est complexé. Le copolymère obtenu ne semble pas bénéficier d'un caractère réducteur aussi important.

Par constatation des faibles taux de réduction d'oxygène obtenus, nous avons envisagé d'effectuer les tests dans des conditions de pH plus élevées.

La figure IV-3 présente les cinétiques de réduction de l'oxygène dissous par le cobalt(II)

complexé *in situ*, le cobalt complexé par la phénanthroline libre et immobilisé sur un copolymère styrène/4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline.

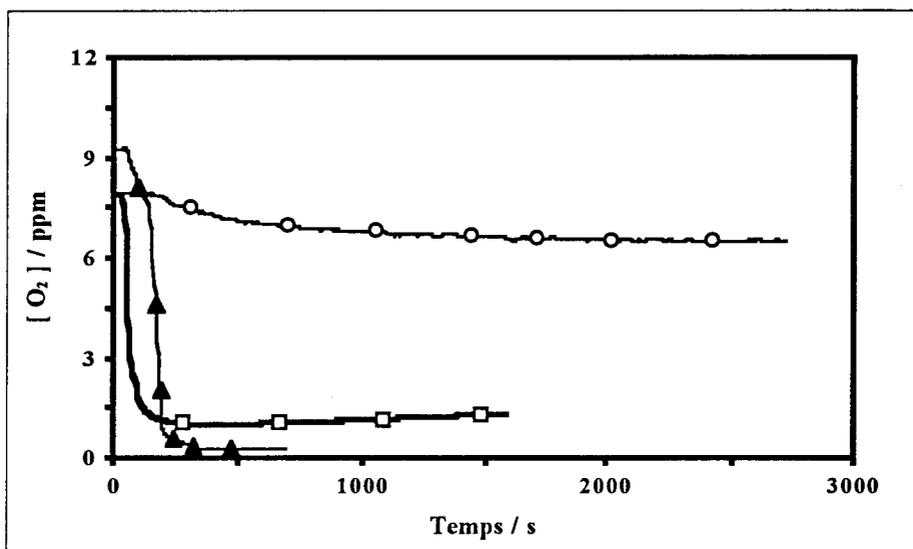


Figure IV-3 : Désoxygénation par le cobalt(II) complexé par la phénanthroline catalysé par OH^- . $[\text{Co}]/[\text{O}_2]=14$.

○	Copolymère-Co	Phénanthroline + Co (II)
▲	Complexe Co-phénanthroline	

A pH plus basique, par addition de soude, la cinétique de réduction est beaucoup plus rapide. Malheureusement, le copolymère ne semble pas bénéficier autant que le complexe Ph-Co de l'effet catalytique des ions OH^- .

Nous constatons également sur la figure IV-3 que la cinétique est différente quand le complexe est formé *in situ*.

Il est néanmoins possible de penser que ce faible taux de réduction obtenu avec le copolymère styrène-4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline est dû, d'une part, à un nombre de motifs complexants trop faible et d'autre part, à une formulation de polymère n'offrant pas de propriétés de mouillabilité suffisantes.

Nous avons choisi de n'étudier que les propriétés réductrices de la fonction Ph-Co. C'est pourquoi, nous avons synthétisé et testé des polymères de la 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline.

4.4.3.2. Désoxygénation avec le polymère complexé de la -(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline.

Ces polymères ont été testés à 20°C. Le pH initial est de 5,5. La réduction est démarrée par addition de soude comme décrit au paragraphe 4. 4. 2.

a) Le fer (II) complexé.

L'homopolymère de la 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline complexé par le fer (II) permet de réduire l'oxygène dissous avec une cinétique relativement rapide. La désoxygénation de l'eau par ce polymère est présentée sur la figure IV-4.

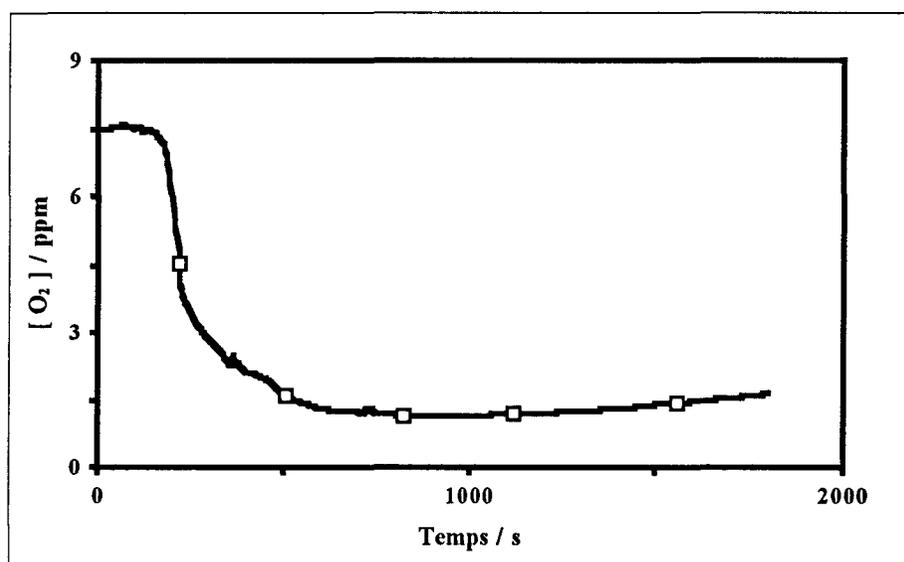


Figure IV-4 : Première désoxygénation avec le polymère-Fe(II).

Le pourcentage de réduction obtenu avec ce polymère est important. De plus, la cinétique de réduction est correcte puisqu'en 10 minutes la concentration en oxygène dissous dans l'eau chute de 7 ppm à 1,2 ppm.

b) Le Co (II) complexé.

L'homopolymère de la 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline complexé par le Co (II) a également été testé en désoxygénation. Les résultats obtenus avec ce polymère sont présentés sur la figure IV-5.

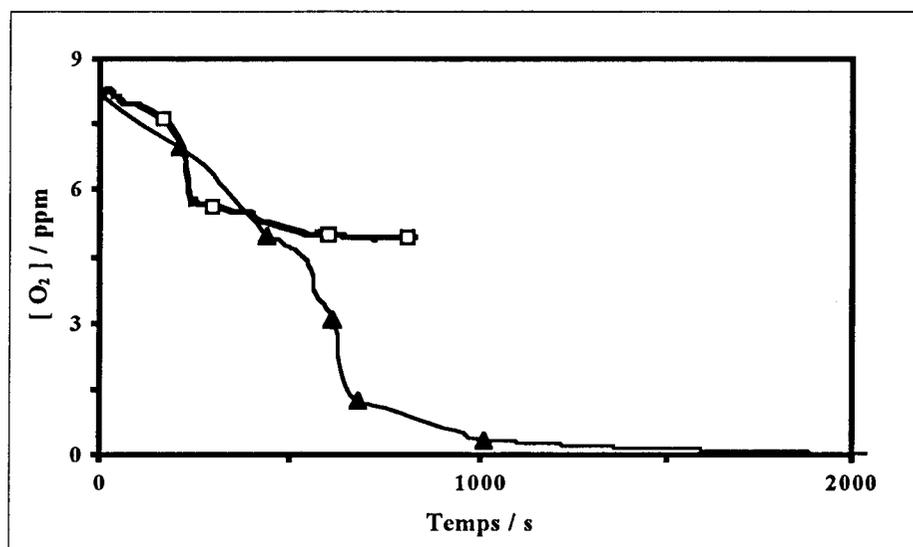


Figure IV-5 : Désoxygénation avec le polymère-Co.

□ 1^{ère} utilisation ▲ 2^{ème} utilisation

Lors de la première utilisation, ce polymère ne semblait pas posséder une capacité redox importante. Néanmoins, après réduction des sites cobalt-phénanthroline lors d'une régénération au bisulfite de sodium, ce polymère permet d'obtenir un pourcentage de réduction supérieur à 99% avec une vitesse de réduction un peu plus lente que celle obtenue avec son homologue ferreux.

Cette figure montre bien que le cobalt fixé sur le polymère s'est partiellement oxydé durant l'étape de complexation. En outre, ce polymère présente des propriétés de réduction d'oxygène dissous très intéressantes.

4.4.4. Régénération.

4.4.4.1. Essais.

Pour la régénération des polymères après tests, nous nous sommes inspirés des travaux de Mills et Dickinson [186]. Plusieurs réactifs peuvent être utilisés : l'hydrogénosulfite de sodium, le formaldéhyde/NaOH ou encore le sulfite de sodium.

Nous avons choisi d'évaluer la faisabilité de régénération de nos résines par le bisulfite de sodium : $NaHSO_3$ en milieu acide.

Les premiers essais de régénération ont montré que celle-ci est relativement lente. Il est donc nécessaire d'attendre longtemps pour que la régénération soit menée à son terme.

Après régénération, le polymère est testé à nouveau en désoxygénation. Les tableaux IV-2 et IV-3 présentent les résultats des tests de désoxygénation qui permettent de quantifier l'efficacité de la réduction des métaux oxydés des polymères fer et cobalt par l'hydrogénosulfite de sodium.

Tableau IV-2 : Pourcentages de réduction d'oxygène dissous en fonction des conditions de régénération du polymère-Co au n^{ème} ré-emploi.

Conditions de régénération	% de réduction
36 heures sur verre fritté (1 ^{ère} rég-2 ^{ème} désox)	>99%
4 heures sur verre fritté (2 ^{ème} rég-3 ^{ème} désox)	70%
18 heures sur verre fritté (3 ^{ème} rég-4 ^{ème} désox)	51%
18 heures sous agitation (4 ^{ème} rég-5 ^{ème} désox)	95%

Les résultats obtenus varient sensiblement en fonction des conditions opératoires adoptées. Pour le polymère 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline complexé par le Co(II), la régénération par le bisulfite de sodium est quasi-complète mais lente. Ces résultats montrent que la régénération de ce polymère est faisable puisque le dernier réemploi donne un pourcentage de réduction proche de 100 %.

Tableau IV-3 : Pourcentages de réduction d'oxygène dissous en fonction des conditions de régénération du polymère-Fe.

Conditions de régénération	% de réduction
1 heure sur fritté	58%
4 heures sur fritté	28%
48 heures sur fritté	19%

Les résultats présentés dans le tableau IV-3 diffèrent de ceux obtenus pour le polymère-Co. Le polymère-Fe ne semble pas pouvoir être régénéré par le bisulfite de sodium car ses ré-emplois successifs donnent des taux de réduction décroissants.

4.4.4.2. Mode opératoire.

Le polymère est, après test en désoxygénation, filtré sur verre fritté de porosité n°4.

Après rinçage à l'eau, une solution de bisulfite (20 g dans 60 ml) et 10 ml de solution HCl 12% sont additionnés sur le polymère. Cette solution doit rester en contact avec le polymère au moins 18 heures sous agitation pour obtenir une régénération correcte.

Après ce délai, la solution de régénération est éliminée par filtration et le polymère est rincé abondamment à l'eau déminéralisée.

4.4.4.3. Cycle Désoxygénation - Régénération.

Les courbes et résultats précédemment présentés montrent que le polymère de la 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline complexé par le Co (II) possède des propriétés réductrices d'oxygène dissous et que celui-ci est régénérable par le bisulfite de sodium.

Pour savoir si les polymères synthétisés subissent une perte d'activité réductrice au fur et à mesure de leur utilisation, nous les avons testés dans des cycles désoxygénation- régénération.

Tableau IV-4 : Pourcentages de réduction d'oxygène dissous obtenus lors des différents cycles successifs Désoxygénation-Régénération.

N° d'essai	% de réduction d'oxygène dissous
2 ème désoxygénation	> 99%
5 ème désoxygénation	95%
6 ème désoxygénation	95%
7 ème désoxygénation	87%
8 ème désoxygénation	80%

Pour interpréter ces résultats, il faut tenir compte de la perte de masse engendrée par les manipulations effectuées lors des cycles successifs.

La masse initiale de polymère est de 1,0 g. et la masse finale du polymère est de 0,4 g.

En outre, ce polymère ne semble pas perdre de son activité et ne semble pas se dégrader.

4.4.5. Dosage du métal relargué après test.

Pour savoir si le polymère relargue du métal en solution lors de la réaction avec l'oxygène, nous avons effectué des dosages des eaux de désoxygénation après test, par électrophorèse capillaire. En effet, cette technique permet d'analyser les métaux de transition. Nous avons utilisé une méthode mise au point par la société Waters. Cette méthode figure annexe IV-2.

Après le test en désoxygénation, le contenu du réacteur est filtré. Le filtrat est ensuite analysé en électrophorèse avec un capillaire de 60 cm de long et 75 μm de diamètre interne. La détection fonctionne en UV inverse à 185 nm. Le flux électro-osmotique est assuré par un électrolyte comprenant de l'acide α -hydroxy-isobutyrique (HIBA) et un réactif Waters (UVcat1). Nous utilisons un électrolyte deux fois moins concentré que celui figurant dans la fiche technique Waters.

La méthode que nous avons utilisée (électrolyte) ne nous permet pas de conclure de manière quantitative car la quantité importante de soude (Na^+) ou de potasse (K^+) présente dans l'échantillon ne nous permet pas d'obtenir des analyses reproductibles. Par contre, nos résultats sont largement interprétables d'un point de vue qualitatif.

Tout à fait logiquement, il n'y a pas de Fe(II) libre et de Co(II) libres dans les eaux de désoxygénation. Par contre, il semblerait que lors de la première désoxygénation, le polymère (que ce soit le complexe Fe(II) ou le complexe Co(II)) relargue un peu de cation métallique oxydé (III). Les eaux de désoxygénation des essais suivants, après régénération, ne semblent pas contenir d'espèces Co et Fe.

Il serait néanmoins souhaitable d'utiliser un autre électrolyte permettant une analyse quantitative fiable. L'emploi d'une autre technique d'analyse est également envisagée. L'analyse élémentaire d'échantillons de polymères complexés après tests est d'ailleurs en cours.

4.5. Conclusions.

La synthèse de polymères comportant des motifs phénanthroliques (copolymère styrène/4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline et polymère de la 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline qui a été présentée dans cette partie ne présente pas de difficultés particulières bien que les rendements obtenus soient moyens.

La complexation de ceux ci par le Fer(II) et le Co(II) s'avère très facile.

Les polymères Co(II) et Fe(II) possèdent des propriétés réductrices qui ont été mises en évidence par des tests en désoxygénation.

Le polymère de 4-(4-vinylphénéthyl)-1,10-phénanthroline complexé par le cobalt, est complètement régénérable par le bisulfite de sodium. Le turn-over en désoxygénation est donc possible avec ce polymère. En revanche, la réduction du Fe(III) complexé par le même polymère n'est pas faisable par le bisulfite de sodium.

L'étude des eaux de désoxygénation, par électrophorèse capillaire indique que mis à part le premier essai, ce polymère ne relargue pas de cations métalliques en solution.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de trouver de nouveaux réducteurs d'oxygène dissous possédant un profil toxicologique correct. Ce travail a été mené sous deux optiques différentes : dans un premier volet, nous avons recherché des molécules réductrices susceptibles de remplacer l'hydrazine dans la désoxygénation des eaux de chaudières moyennes et hautes pressions; le second volet, concernait l'élaboration d'un procédé "propre" de désoxygénation au moyen d'une résine régénérable.

Les produits de substitution de l'hydrazine présents sur le marché actuel ne présentent pas les qualités et performances de celle-ci. L'inconvénient majeur de ces produits est l'augmentation du coût de traitement qu'occasionne leur emploi.

L'étude de la littérature portant sur la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau indique que les processus mis en jeu sont complexes. Néanmoins, la réduction de l'oxygène a lieu selon des processus élémentaires de transfert d'électron et de transfert de proton. Par ailleurs, les mécanismes de réduction sont compliqués par l'intervention de réactions de dismutation. En outre, l'étape limitante de la réduction de l'oxygène dissous est le transfert du premier électron de la molécule organique réductrice vers l'oxygène.

A partir de l'acquis sur les mécanismes de réduction de l'oxygène dissous par les substances organiques, nous avons développé un modèle de sélection d'après la théorie du transfert d'électron et plus particulièrement en proposant une application originale de la théorie de Marcus. D'après ce modèle de sélection prenant en considération le potentiel d'ionisation en phase aqueuse et la variation d'énergie libre de réorganisation, nous avons pu retirer un certain nombre de molécules à caractère réducteur potentiel. Parmi ces molécules, on peut citer la cystéamine, la cytosine, la cystéine, la N,N,N',N'tétraméthylparaphénylènediamine, ou encore le glyoxal et la cyanoguanidine.

Ces molécules se sont avérées réductrices d'oxygène dissous. En effet, elles permettent de réduire le taux d'oxygène dissous dans l'eau. Dans certains cas, quand la cinétique de réduction avec un produit apparaissait faible, nous l'avons également testé en association avec un autre réducteur.

Le produit le plus efficace en terme de réactivité vis à vis de l'oxygène dissous est la cystéamine. Son utilisation en chaudière n'est malheureusement pas envisageable en raison de son coût. L'emploi de glyoxal, pourtant beaucoup moins réactif, est plus facilement concevable. Par ailleurs, il a été montré que l'association du glyoxal avec un autre réducteur tel que la cyanoguanidine ou la glycine augmente sensiblement la cinétique de réduction de l'oxygène dissous ainsi que le taux d'oxygène réduit. En outre, une étude cinétique simple de la réaction entre le glyoxal et l'oxygène dissous, nous a permis de montrer que l'ordre partiel par rapport à l'oxygène est de 1. Nous avons mis en évidence qu'à pH=11, le glyoxal se dismute, ce qui peut diminuer l'efficacité réductrice.

Enfin, nous avons synthétisé un polymère à base de phénanthroline capable de complexer des métaux tels que le fer(II) ou le cobalt(II) dans l'optique de l'utiliser en tant qu'agent de désoxygénation fixe. Le polymère complexé par le fer apparaît dans l'état d'avancement des travaux comme n'étant pas approprié. Par contre, le même polymère complexé par le cobalt s'avère être intéressant pour la désoxygénation de l'eau, puisqu'il est régénérable aisément et autorise une réduction quasi-complète de l'oxygène dissous.

Références bibliographiques

1. **Office International de l'eau.** *L'eau d'alimentation des générateurs de vapeur : traitement et conditionnement.* Les Cahiers Techniques, 1991, 14.
2. **Raman, A., and Labine, P.** *Reviews on corrosion inhibitor science and technology.* . Houston : National Association of Corrosion Engineers, 1993.
3. **Battino, R., Rettich, T. R., and Tominaga, T.** *The solubility of oxygen and ozone in liquids.* J. Phys. Chem. Ref. Data, 1983, 12 (2), p. 163-178.
4. **Pourbaix, M.** *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.* Oxford : Pergamon Press, 1966.
5. **Brett, C. M. A., and Brett, M. O.** *Electrochemistry Principles, methods, and applications.* Oxford : Oxford University Press, 1993.
6. **Millet, P.** *Les échanges gazeux dans les liquides. Oxygénation, désoxygénation, soutirage isobariométrique en atmosphère contrôlée.* Bios, 1992, 23 (4), p. 21-25.
7. **Ganapathy, V.** *Analyze options for optimizing deaeration steam with HRSGs.* Power, 1989, 133 (9), p. 35-38.
8. **Ransohoff, J. A.** *Countercurrent sparger.* Etas-Unis. 4,260,398. 1981.
9. **Pourhashemi, S. L., Chawla, R. C., and Rao, M. G.** *Oxygen removal from water by inert gas stripping.* Hazard. Ind. Wastes, 1991, 23rd ,p. 317-328.
10. **Yamahara, T., Deguchi, T., Nakaruma, S., and Tokumaru, T.** *Removal of oxygen.* Japon. 76,148,684. 1976.
11. **Hartinger, E.** *Removal of dissolved oxygen from liquids, especially water.* Allemagne. 2,524,722. 1976.
12. **Desilva, S. G.** *Removing dissolved oxygen from aqueous media.* Europe. 145,262. 1985.
13. **Serbanescu, C., Manolescu, M., Dumitrescu, L., Nemtisor, I., et al.** *Apparatus for anti-corrosion water treatment.* Roumanie. 86,275. 1985.
14. **Ochi, K.** *Hydrazine-system deoxygenation agents.* Japon. 78,130,850. 1978.
15. **Schiessl, H. W., Kaufman, J. D., and Csejka, D. A.** *Composition for accelerating removal comprised of mixture of aqueous hydrazine and aryl amine compound.* Etats-Unis. 3,983,048. 1976.
16. **Schiessl, H. W., and Kaufman, J. D.** *Method for accelerating oxygen removal employing an aqueous solutions of an alkyl hydrazine.* Etats-Unis. 3,962,113. 1976.
17. **Ciuba, S. J.** *Hydroquinone as an oxygen scavenger in an aqueous medium.* Etats-Unis. 4,282,111. 1981.
18. **Fuchs, W., Richter, H., Kaufman, V., Mueller, K. , et al.** *Removal of water-dissolved oxygen with hydrazine for corrosion prevention.* Allemagne. 160, 285. 1983.
19. **Noack, M. G.** *Catalyzed hydrazine compositions.* Etats-Unis. 4,096,090. 1978.

20. **Bohnsack, G.** *Chemistry of corrosion inhibition and surface passivation on mild steel by hydrazine in power plants circuits.* in *Hydrazine Centennial Conference, 193 rd National Meeting of the American Chemical Society.* 1987. Denver.
21. **Noack, M. G.** *Evaluation of catalyzed hydrazine as an oxygen scavenger.* *Mater. Perform.*, 1982, 21 (3), p. 26-30.
22. **Shams El Din, A. M., and Arain, R. A.** *The kinetics of oxygen scavenging by catalysed hydrazine. (Les cinétiques de balayage de l'oxygène par l'hydrazine catalysée).* *Corros. Sci.*, 1989, 29 (4), p. 445-453.
23. **Noack, M. G.** *Hydrazine compound-containing corrosion protectants for metal surfaces.* Allemagne. 2,636,955. 1977.
24. **Ochi, K.** *Hydrazine-base deoxidant.* Japon. 79 15,484. 1979.
25. **Fuchs, W., Richter, H., Kober, R., Kaufman, V., et al.** *Improving the initial activity of activated hydrazine.* Allemagne. 3,309,194. 1983.
26. **Chomiakow, A., Banasik, S., Marszalek, J., Chajduga, B., et al.** *Method for activating the hydrazine aqueous solutions used for reduction of the oxygen dissolved in water , especially that used for feeding the energetic and heat generation systems.* Pologne. 156,095. 1992.
27. **Chomiakow, A., Banasik, S., Marszalek, J., Chajduga, B., et al.** *Method for activating the hydrazine aqueous solutions used for reduction of the dissolved oxygen in water, especially that uses for feeding the energetic and heat-generation systems.* Pologne. 156,094. 1992.
28. **Chomiakow, A., Banasik, S., Marszalek, J., Chajduga, B., et al.** *Method for activating the hydrazine aqueous solutions used for reduction of the dissolved oxygen in water, especially that used for feeding the energetic and heat-generation systems.* Pologne. 156,093. 1992.
29. **Kawasaki, T., and Manabe, I.** *Oxygen removal from waters.* Japon. 7825,267. 1978.
30. **Arghiropoulos, B., and Tignol, A.** *Sequestering oxygen dissolved in water and appropriate preparation.* Allemagne. 2,601,466. 1976.
31. **Matsumo, M., and Manabe, I.** *Deoxidation of gases and/or water.* Allemagne. 2,843,535. 1979.
32. **Fuchs, W., Richter, H., Kaufman, V., Renker, W., et al.** *Removing dissolved oxygen from water.* Allemagne. 160,346. 1983.
33. **Meyers, P. S., and Alexander, G.** *Treatment of water to lower the oxygen and the total organic carbon contents.* Etats Unis. 4,627,921. 1986.
34. **Carmen, C.** *Removal of oxygen with activated carbon precoat.* *Proc. Am. Power Conf.*, 1986, 48 , p. 1060-1065.
35. **Kern, H.** *Oxygen removal from water heating systems.* Allemagne. 3,542,329. 1987.

36. **Yinkun, H.** *Removal of dissolved oxygen from feed water by deoxygen resin for industrial boiler.* Water Treatment, 1993, 8 ,p. 55-64.
37. **Allgood, T. B.** *Performance of catalyzed hydrazine in field applications.* Corros. Rev., 1988, 8 (1 and 2), p. 1-9.
38. **Rothgery, E. F.** *Use of selected 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazines as oxygen-scavenging agents.* Etats-Unis. 4,389,327. 1983.
39. **Schiessl, H. W., and Kaufman, J. D.** *Accelerating oxygen removal employing an aqueous solution of alkyl hydrazine.* Etats-Unis. 3,962,113. 1976.
40. **Slovinsky, M.** *Boiler additives for oxygen scavenging.* Autriche. 544,814. 1985.
41. *Oxygen scavenging agents.* Japon. 57,204,288. 1982.
42. **Hwa, C. M., Cuisia, D. G., and Oleka, R. L.** *Composition and method for scavenging oxygen.* Etats-Unis. 5,176,849. 1993.
43. **Kelly, J. A., and Hagadorn, K. P.** *Steam cycle passivation and corrosion protection.* Tappi Journal, 1990 , p. 137-143.
44. **Cuisia, D. G., Lawson, E. D., and Gabris, P.** *A new generation in oxygen scavenging.* in *54th Annual Meeting International Water Conference.* 1993. Pittsburgh.
45. **Rossi, A. M., and Burgmayer, P. R.** *Hydroxyalkylhydroxylamines oxygen scavengers for use in aqueous media.* Europe. 505, 633. 1992.
46. *Oxygen removal in steam generator.* Japon. 58,113,383. 1983.
47. **Slovinsky, M.** *Manganese catalyzed erythorbic acid or ascorbic acid for oxygen removal.* Canada. 1,186,425. 1985.
48. **Christensen, R. J., and Steimel, L. H.** *Oxygen scavenger for boiler water and method of use.* Europe. 320,085. 1989.
49. **Kuhn, A.** *Process and apparatus for removing elementary oxygen by a reduction agent in a cooling circulating in one or more closed circuits.* Europe. 190,637. 1986.
50. **Ciuba, S. J.** *Dioxo aromatic compounds as oxygen scavengers in aqueous medium.* Europe. 39,130. 1981.
51. **Muccitelli, J. A.** *Hydroquinone and mu-amine compositions.* Etats-Unis. 4,289,645. 1981.
52. **Muccitelli, J. A.** *Hydroquinone catalyzed oxygen scavenger and methods of use thereof.* Etats-Unis. 4,569,783. 1986.
53. *Method for removing dissolved oxygen from boiler water.* Japon. 01 99,682. 1989.
54. **Weiss, C. O., and Emerich, D. E.** *Oximes and their use in removing oxygen from water to prevent corrosion of metals.* Belgique. 900,338. 1984.
55. **Cappabianca, C. J., Pelosi, P. F., and Nulty, J. H.** *Experience with a novel, volatile boiler water oxygen scavenger.* in *Int. Water Conf. , Eng. Soc. West. Pa.* 1985. NJ.

-
56. Slovinisky, M. *1,3-dihydroxyacetone as an oxygen scavenger*. Etats-Unis. 4,363,734. 1983.
57. Soderquist, C. A., and Lin, M. J. L. *Composition for combined oxygen removal and acid neutralization in boiler water*. Europe. 473,714. 1992.
58. *Deoxygenation agents for water*. Japon. 60 24,385. 1983.
59. Muccitelli, J. A. *Hydroquinone catalyzed oxygen scavenger and method of use thereof*. Etats-Unis. 4,541,932. 1985.
60. Yamagushi, H. *Method for removing oxygen from boiler make-up water*. Japon. 63,236,587. 1988.
61. Cuisia, D. G., Salutsky, M. L., and Hwa, C. M. *Control of corrosion in aqueous systems*. Europe. 0 283 243. 1988.
62. Gewanter, H. L., and May, R. D. *Oxygen removal with ketogluconates*. WO 92 07,108. 1992.
63. Sawyer, D. T., and Seo, E. T. *One-electron mechanism for electrochemical reduction of molecular oxygen*. Inorg. Chem., 1977, 16 (2), p. 499-501.
64. Wroblowa, H. S. , Pan, Y., and Razumey, G. *Electroreduction of oxygen. A new mechanistic criterion*. J. Electroanal. Chem., 1976, 69 (2), p. 195-201.
65. Buvet, R., and Le Port, L. *Electrochemical energetics of biochemical hydroxylations and of their non-enzymic models*. Electrochim. Acta, 1980, 25 , p. 97-103.
66. Sechaud, P. *Réduction électrochimique de l'oxygène à des électrodes métalliques dans des milieux d'intérêt biologique*. Physicochimie appliquée à la biologie : Paris, Paris Val de Marne : 1982.
67. Wood, P. M. *The potential diagram for oxygen at pH 7*. Biochem. J., 1988, 253 , p. 287-289.
68. Bard, A. J., Parsons, R., and Jordan, J. *Standard potentials in aqueous solution*. . New York : Marcel Dekker, INC., 1985.
69. Sawyer, D. T., and Nanni, E. J., *Redox chemistry of O₂ and peroxides*, in *Oxygen and oxy-radicals in chemistry and biology*, M.A.J. Rodgers et Powers, E.L., Editors. 1981, Academic Press: New York.
70. Drago, R. S. *Homogeneous metal-catalyzed oxidations by O₂*. Coordination Chemistry Reviews, 1992, 117 , p. 185-213.
71. Czapski, G., and Bielski, B. H. J. *The formation and decay of H₂O₃ and HO₂ in electron-irradiated aqueous solutions*. J. Phys. Chem., 1963, 67 (10), p. 2180-2184.
72. Behar, D., Czapski, G., Rabani, J., Dorfman, L. M. , *et al.* *The acid dissociation constant and decay kinetics of the perhydroxyl radical*. J. Phys. Chem., 1970, 74 (17), p. 3209-3213.

73. Bielski, B. H. J., and Allen, A. O. *Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals*. J. Phys. Chem., 1977, 81, p. 1048.
74. Bielski, B. H. J. *Reevaluation of the spectral and kinetic properties of hydroperoxo and superoxide anion free radicals*. Photochemistry and Photobiology, 1978, 28 (4-5), p. 645-649.
75. Rabani, J., and Nielsen, S. O. *Absorption spectrum and decay kinetics of O_2^- and HO_2 in aqueous solution by pulse radiolysis*. J. Phys. Chem., 1969, 73, p. 3736.
76. Bielski, B. H. J., Cabenelli, D. E., Arudi, R. L., and Ross, A. B. *Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985, 14 (4), p. 1041-1091.
77. Clark, M. W. *Oxidation-reduction potentials of organic systems*. Baltimore : The Williams and Wilkins Company, 1962.
78. Kuta, J., and Korita, J. *Reduction of oxygen at the mercury electrode*. Czech. Chem. Commun., 1965, 90, p. 4095-4110.
79. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Hellman, W. P., and Ross, A. B. *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH/O\cdot$) in aqueous solutions*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, 17 (2), p. 513-531.
80. Palous, S., and Buvet, R. *Réduction de l'oxygène aux électrodes de piles à combustibles à basse température. IV- Etude comparative de la réduction de l'oxygène dissous et de l'eau oxygénée sur des électrodes d'or et d'argent*. Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 2490-2497.
81. Ilan, Y. A., Meisel, D., and Czapski, G. *The redox potential of the O_2/O_2^- system in aqueous media*. Isr. J. Chem., 1974, 12 (4), p. 891-895.
82. Chevalet, J., Rouelle, F., Gierst, L., and Lambert, J. P. *Electrogeneration and some properties of the superoxide ion in aqueous solutions*. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1972, 39, p. 201-216.
83. Jacq, J., and Bloch, O. *Electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide, polarization curve equation : application to the calculation of thermodynamic and kinetic parameters of elementary stages*. Electrochim. Acta, 1970, 15, p. 1945-66.
84. Divisek, J., and Kastening, B. *Electrochemical generation and reactivity of the superoxide ion in aqueous solutions*. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1975, 65 (2), p. 603-621.
85. Sawyer, D. T., and Roberts, J. L. *Electrochemistry of oxygen and superoxide ion in dimethyl sulfoxide at platinum, gold and mercury electrodes*. J. Electroanal. Chem., 1966, 12, p. 90-101.
86. Meyerstein, D. *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions*, 1977, 63, p.203.

87. Sawyer, D. T., and Valentine, J. S. *How super is superoxide?* Acc. Chem. Res., 1981, 14, p. 393-400.
88. Nanni, E. J., and Sawyer, D. T. *Superoxide-ion oxidation of hydrophenozines, reduced flavins, hydroxylamines,....* J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, p. 7591-7593.
89. Bielski, B. H. J., and Richter, H. W. *A study of the superoxide radical chemistry by stopped flow radiolysis and radiation induced oxygen consumption.* J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, p.3019-3023.
90. Bennet Prog. Inorg. Chem., 1973, 18, p. 27.
91. Meisel, D., and Czapski, G. *One-electron transfer equilibria and redox potentials of radicals studied by pulse radiolysis.* J. Phys. Chem., 1975, 79 (15), p. 1503-1509.
92. March, J. *Advanced organic chemistry.* 4^{ém éd.} New York : Wiley, 1992.
93. Ebersson, L. *Electron transfer reactions in organic chemistry.* Berlin : Springer-Verlag, 1987.
94. Shaffer, P. A. *The equi-valence change principle in ionic oxidation -reduction reactions.* J. Phys. Chem., 1936, 40, p. 1021.
95. Michaelis, L., and Schubert, M. P. *The theory of reversible two-step oxidation involving free radicals.* Chem. Rev., 1938, 22, p. 437-470.
96. Marcus, R. A., and Sutin, N. *Electron transfers in chemistry and biology.* Biochim. Biophys. Acta, 1985, 811, p. 265-322.
97. La Mer, V. K., and Temple, J. W. *The autoxidation of hydroquinone catalyzed by manganous salts in acids solutions.* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1929, 15, p. 191.
98. Uri, N. *Autoxidation and antioxydants.* New York : Interscience, 1961.
99. Satsuma, A., Sugiyama, N., Kamiya, Y., and Hattori, T. *Radical type catalytic oxidation of butane at low temperature over in-situ prepared silica species.* Chem. Lett., 1997, 10, p.1051-1052.
100. Hoffmann, M. R., and Lim, B. C. *Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxygen....* Environmental Science and Technology, 1979, 13 (11), p. 1406-1414.
101. Buvet, R., Sechaud, P., Darolles, J., Le Port, L., *et al.* *Electrochemical and chemical reductions of oxygen dissolved in aqueous solutions.* Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1987, 18, p. 13-19.
102. Stanbury, D. M., Haas, O., and Taube, H. *Reduction of oxygen by ruthenium(II) Amines.* Inorg. Chem., 1980, 19, p. 518-524.
103. Merényi, G., Lind, J., Shen, X., and Eriksen, T. E. *Oxidation potentiel of luminol. Is the autoxidation of singlet organic molecules an Outer-Sphere Electron Transfer.* J. Phys. Chem., 1990, 94, p. 748-752.
104. Russell, G. A., Janzen, E. G., and Strom, E. T. *The formation of radical-anions by*

electron transfer between anions and their unsaturated analogs in dimethyl sulfoxide solution. J. Am. Chem. Soc., 1962, 84 , p. 4155-4157.

105. Eberlein, G., and Bruice, T. C. *The chemistry of a 1,5-diblocked flavin. 2. Proton and electron-transfer steps in the reaction of dihydroflavins with Oxygen.* J. Am. Chem. Soc., 1983, 104 , p. 6685-6697.

106. Weil, L., and Maher, J. *Photodynamic action of methylene blue on nicotine and its derivatives.* Arch. Biochem., 1950, 29 , p. 241-259.

107. Beckwith, A. L. J., Eichinger, P. H., Mooney, B. A., and Prager, R. H. *Amine autoxidation in aqueous solutions.* Aust. J. Chem., 1983, 36 , p. 719-739.

108. Chen, J. M., Linehan, J. C., and W., Rathke J. *Autoxidation of trimethylamine in aqueous solutions.* J. Org. chem., 1990, 55 , p. 3233-3236.

109. Riley, D. P., and Correa, P. E. *An unprecedented selective autoxidation of tertiary amines to amines oxides.* J. Org. chem., 1985, 50 , p. 1563-1564.

110. Correa, P. E., and Riley, D. P. *Highly selective direct oxidation of thioethers to sulfoxides using molecular oxygen.* J. Org. chem., 1985, 50 , p. 1787-1788.

111. Manthey, M. K., Pyne, S. G., and Truscott, R. J. W. *Autoxidation of 3-hydroxyanthranilic acid.* J. Org. chem., 1988, 53 , p. 1486-1488.

112. Martin, J. P. Jr, and Batkoff, B. *Homogentisic acid autoxidation and oxygen radical generation : implications for the etiology of alkaptonuric arthritis.* Free Radical Biol. Med., 1987, 3 , p.241-250.

113. Brook, D. J. R., Noll, B. C., and Koch, T. H. *Dioxygen oxidation of stable 1,4-dihydropyrazine.* J. Org. chem., 1997, 62 , p. 6767-6772.

114. Burkitt, M. J., and Gilbert, B. C. *The autoxidation of iron(II) in aqueous systems : the effects of iron chelation by physiological and therapeutic chelators on the generation of reactive oxygen species and the inducement of biomolecular damage.* Free Rad. Res. Comms., 1991, 14 (2), p. 107-123.

115. Su, O. Y., Kuwana, T., and Chen, Ling-Jen. *Electrocatalysis of oxygen reduction by water-soluble iron porphyrins. Thermodynamic and kinetic advantage studies.* J. Electroanal. Chem., 1990, 288 , p. 177-195.

116. Burkitt, M. J., and Gilbert, B. C. *Model studies of the iron-catalyzed Haber-Weiss cycle and the ascorbate-driven fenton reaction.* Free Rad. Res. Comms., 1991, 10 (4-5), p. 265-280.

117. Bull, C., McClune, G. J., and Fee, J. A. *The mechanism of Fe-EDTA catalyzed superoxide dismutation.* J. Am. Chem. Soc., 1983, 105 , p. 5290-5300.

118. Ruasse, M.-F. *Approches expérimentales quantitatives de la réactivité de systèmes organiques complexes.* L'actualité chimique, 1988 (8-9), p. 215-232.

119. Hammond, G. S. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77 , p. 334.

120. Bell, R. P. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1936, 154 , p. 414.
121. Leffler, J. E., and Grundwald, E. *Rates and equilibria of organic reactions*. New York : Wiley, 1963.
122. Marcus, R. A. *The theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer*. J. Chem. Phys., 1956, 24 , p. 966-978.
123. Williams, I. H., Spangler, D., Maggiora, G. M., and Schowen, R. L. *Theoretical Probes of activated-complex structure and properties : substituent effects in carbonyl addition*. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107 , p. 7717-7723.
124. Grunwald, E. J. *Structure-energy relations, reaction mechanism and disparity of progress of concerted reaction events*. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107 , p. 125-133.
125. Ebersson, L., and Shaik, S. S. *Electron-transfer reactions of radical anions : do they follow outer- or inner-sphere mechanisms ?* J. Am. Chem. Soc., 1990, 112 , p. 4484-4489.
126. Marcus, R. A. *Electrostatic free energy and other properties of states having non equilibrium polarization*. J. Chem. Phys., 1956, 24 , p. 979-989.
127. Marcus, R. A. *Chemical and electrochemical electron transfer theory*. Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, 15 , p. 155-196.
128. Rehm, D., and Weller, A. Isr. J. Chem., 1970, 8 , p. 259.
129. Agmon, N., and Levine, R. D. *Energy, entropy and the reaction coordinate : thermodynamic-like relations in chemical kinetics*. Chem. Phys. Lett., 1977, 52 , p. 197-201.
130. Wardman, P. *Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solutions*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989, 18 (4), p. 1637-1755.
131. Wang, H., and Hammerich, O. *Electron transfer reaction. III. The application of derivative cyclic voltammetry for the determination of rate constants and α Values for heterogeneous electron transfer processes : the reduction of organic anions*. Acta Chem. Scand., 1992, 46 , p. 563-573.
132. Alfassi, Z. B., Harriman, A., Huie, R. E., Mosseri, S. , *et al.* *The redox potential of the azidelazidyl couple*. J. Phys. Chem., 1987, 91 , p. 2120-2122.
133. Ritchie, C. D. *Cation-Anion combination reactions. 24. Ionization potentials, Solvation energies, reactivities of nucleophiles in water*. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105 , p. 7313-7318.
134. Zuman, P. *Substituent effects in organic polarography*. . New York : Plenum Press, 1967.
135. Pysh, E. S., and Yang, N. C. *Polarographic oxidation potentials of aromatic compounds*. J. Am. Chem. Soc., 1963, 85 , p. 2124-2130.
136. Dewar, M. J. S., and Worley, S. D. *Photoelectron spectra of molecules. I. Ionization potential of some organic molecules and their interpretation*. J. Chem. Phys., 1969, 50 (2), p. 654-667.

137. Dewar, M. J. S., Hashmall, J. A., and Trinajstić, N. *Ground states of conjugated molecules. XXII. Polarographic reduction potentials of hydrocarbons.* J. Am. Chem. Soc., 1970, 92 (19), p. 5555-5559.
138. Miller, L. L., Nordblom, G. D., and Mayeda, E. D. *A simple, comprehensive correlation of organic oxidation and ionization potentials.* J. Org. chem., 1972, 37 (6), p. 916-918.
139. Pearson, R. G. *Ionization potentials and electron affinities in aqueous solution.* J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, p. 6109-6114.
140. Rosseinsky, D. R. *Electrode Potentials and hydration energies. Theories and correlations.* Chem. Rev., 1965, 65, p. 467-490.
141. Pearson, R. G. *Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases.* J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, p. 6801-6806.
142. Ritchie, C. D. *Cation-Anion Combination Reactions. 23. Solvent effects on rates and equilibria réactions.* J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, p. 3573-3578.
143. Hine, J., and Mookerjee, P. K. *The intrinsic hydrophilic character of organic compounds. Correlation in terms of structural contributions.* J. Org. chem., 1975, 40 (3), p. 292-298.
144. Lias, S. G., Bartmess, J. E., Liebman, J. F., Holmes, J. L., *et al.* *Gas-phase ion and neutral thermochemistry.* J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, 17 (suppl. 1), p. 1-861.
145. Franklin, J. L., Dillard, J. G., Rosenstock, H. M., Herron, J. T., *et al.* *Ionizations Potentials, Apparence Potentials, and Heat of Formation of Gaseous Positive Ions.* Washington : National Standard Reference Data System, 1969.
146. Hunter, E. P. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1998, ss presse .
147. Ebersson, L., *Electron-Transfer reactions in organic chemistry*, in *Advances in organic chemistry*, V. Gold et Bethell, D., Editors. 1982, ACADEMIC PRESS: Londres. .
148. Kharkats, Y. I. *Calculation of the rate constant of electron transfer in apolar media.* Sov. Electrochem., 1976, 12, p. 1176-9.
149. Brunschwig, B. S., Ehrenson, S., and Sutin, N. *Solvant reorganization in optical and thermal electron-transfer processes.* J. Phys. Chem., 1986, 90, p. 3657-3668.
150. Grampp, G., and Jaenicke, W. *Kinetics of electron exchange in N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine in aprotic solvents and the semi-classical theory of electron transfer.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1985, 81, p. 1035-1051.
151. Mikkelsen, K. V., Pedersen, S. U., Lund, H., and Swanstrom, P. *A new and rigorous method for calculating intramolecular reorganisation energies for electron-transfer reactions involving alkyl and benzyl radicals.* J. Phys. Chem., 1991, 95, p. 8892-8899.

152. Jakobsen, S., Mikkelsen, K. V., and Pedersen, S. U. *Calculations of intramolecular reorganization energies for electron-transfer reactions involving organic systems*. J. Phys. Chem., 1996, 100, p. 7411-7417.
153. Kojima, H., and Bard, A. J. *Determination of rate constants for the electroreduction of aromatic compounds and their correlation with homogeneous electron transfer rates*. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97 (22), p. 6317-6324.
154. Ekstrom, A., McLaren, A. B., and Smythe, L. E. *Effect of ionic strength on the activation parameters of fast electron transfer reactions*. Inorg. Chem., 1976, 15 (11), p. 2853-2856.
155. Pelizzetti, E., Mentasti, E., and Pramauro, E. *Evaluation of the intrinsic parameters of octacyanomolybdate(IV) and (V) and hexacyanoferrate(II) and (III) from kinetic study of the oxidation of benzenediols*. Inorg. Chem., 1978, 17 (6), p. 1688-1690.
156. Pelizzetti, E., and Mentasti, E. *Kinetics and mechanisms of oxidation of reversible organic systems with cobalt(III) in acidic perchlorate media*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976 (21), p.2222-2225.
157. Weast, R. C., and Astle, M. J. *Handbook of chemistry and physics*. 62^{ème} éd. Boca Raton : CRC Press, 1981-1982.
158. Ebersson, L., Gonzalez-Luque, R., Lorentzon, J., Merchan, M., *et al.* *Ab initio calculation of inner-sphere reorganization energies of inorganic redox couples*. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, p. 2898-2902.
159. Zahir, K., Espenson, J. H., and Bakac, A. *Reactions of polypyridylchromium(II) ions with oxygen : determination of the self exchange rate constant of O_2/O_2^-* . J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, p. 5059-5063.
160. Ebersson, L. *The Marcus theory of electron transfer, a setting device for toxic compounds*. Adv. Free Radical. Biol. Med., 1985, 1, p. 19-90.
161. Lias, S. G., Liebman, J. F., and Levin, R. D. *Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules; heats of formation of protonated molecules*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984, 13 (3), p. 695-781.
162. Stewart, R. *The proton : applications to organic chemistry*. Orlando : Academic Press, 1985.
163. *The Merck Index*. 12^{ème} éd. Londres : Chapman & Hall, 1996.
164. Potapov, V. K., Kardash, I. E., Sorokin, V. V., Sokolov, S. A., *et al.* *Photoionization of hetero aromatic compounds*. Khim. Vys. Energ., 1972, 6, p. 392-399.
165. Colson, A.-D., and Sevilla, M. D. *Ab initio study of thiol aqueous phase ionization energies : methyl mercaptan and cysteamine*. J. Phys. Chem., 1994, 98, p. 10484-10491.
166. Cuisia, D. G., Hwa, C. M., and Salutsky, M. L. *Control of corrosion in aqueous systems*. Europe. 0 297 916 A1. 1989.

167. Saez, G., Thornalley, P. J., Hill, H. A. O., Hems, R., *et al.* *The production of free radicals during the autoxidation of cyteine and their effect on isolated rat hepatocytes.* Biochim. Biophys. Acta, 1982, 719, p. 24-31.
168. Antonucci, A., Pecci, L., Fontana, M., and Cavallini, D. *The oxidation of aminoethylcysteine ketimine dimer by dioxygen reactive species.* Amino Acids, 1994, 7 (1), p. 83-88.
169. Takagi, Y., Shikita, M., Terasima, T., and Akaboshi, S. *Specificity of radioprotective and cytotoxic effects of cysteamine in HeLaS3 cells : generation of peroxide as the mechanism of paradoxical toxicity.* Radiat. Res., 1974, 60, p. 292-301.
170. Carey, F. A., and Sundberg, R. J., *Chimie organique avancée.* 1997, DeBoeck Université. .
171. Gallezot, P., De Méanstowne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., *et al.* *Catalytic oxidation of glyoxal to glyoxylic acid on platinum metals.* J. Catal., 1992, 133, p. 479-485.
172. Chassonery, D., Chastrette, F., Chastrette, M., Blanc, A., *et al.* *Réactions de dismutation à partir du glyoxal et de molécules basiques difonctionnelles.* Bull. Soc. Chim. France, 1994, 131, p. 188-199.
173. Chassonery, D. *Dismutation du glyoxal : synthèses de molécules multifonctionnelles et études mécanistiques.* Chimie Organique : Lyon, Université Claude Bernard-Lyon I : 1991.
174. Rajyaguru, I., and Rzepa, H. S. *An MNDO SCF-MO study of the mechanism of the benzilic acid and related rearrangements.* Perkin Trans. 2, 1987, 12, p. 1819-1827.
175. Doona, C. J., and Kustin, K. *Kinetics and mechanism of pyrogallol autoxidation : calibration of the dynamic response of an oxygen electrode.* Int. J. Chem. Kinet., 1993, 25, p. 239-247.
176. Puputti, E., and Lehtonen, P. *High-performance liquid chromatographic separation and diode-array spectroscopic identification of dinitro-phenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds from whiskies.* Journal of chromatography, 1986, 353, p. 163-168.
177. Kieber, R. J., and Mopper, K. *Determination of picomolar concentrations of carbonyl compounds in natural waters, including seawater, by liquid chromatography.* Environmental Science and Technology, 1990, 24 (10), p. 1477-1481.
178. Connors, K. A. *Chemical kinetics. The study of reaction rates in solution.* New York : VCH, 1990.
179. Wilmot, P. D., Cadee, K., Katinic, J. J., and Kavanagh, B. V. *Kinetics of sulfide oxidation by dissolved oxygen.* Journal WPCF, 1988, 60 (7), p. 1264-1270.
180. Kufelnicki, A. *Uptake of molecular oxygen by Co(II) chelates with peptides in aqueous solutions. ParVII. Effect of non-coordinating aromatic side groups on the complex formation and oxygenation reactions.* Polish Journal of Chemistry, 1992, 66, p. 1077-1093.

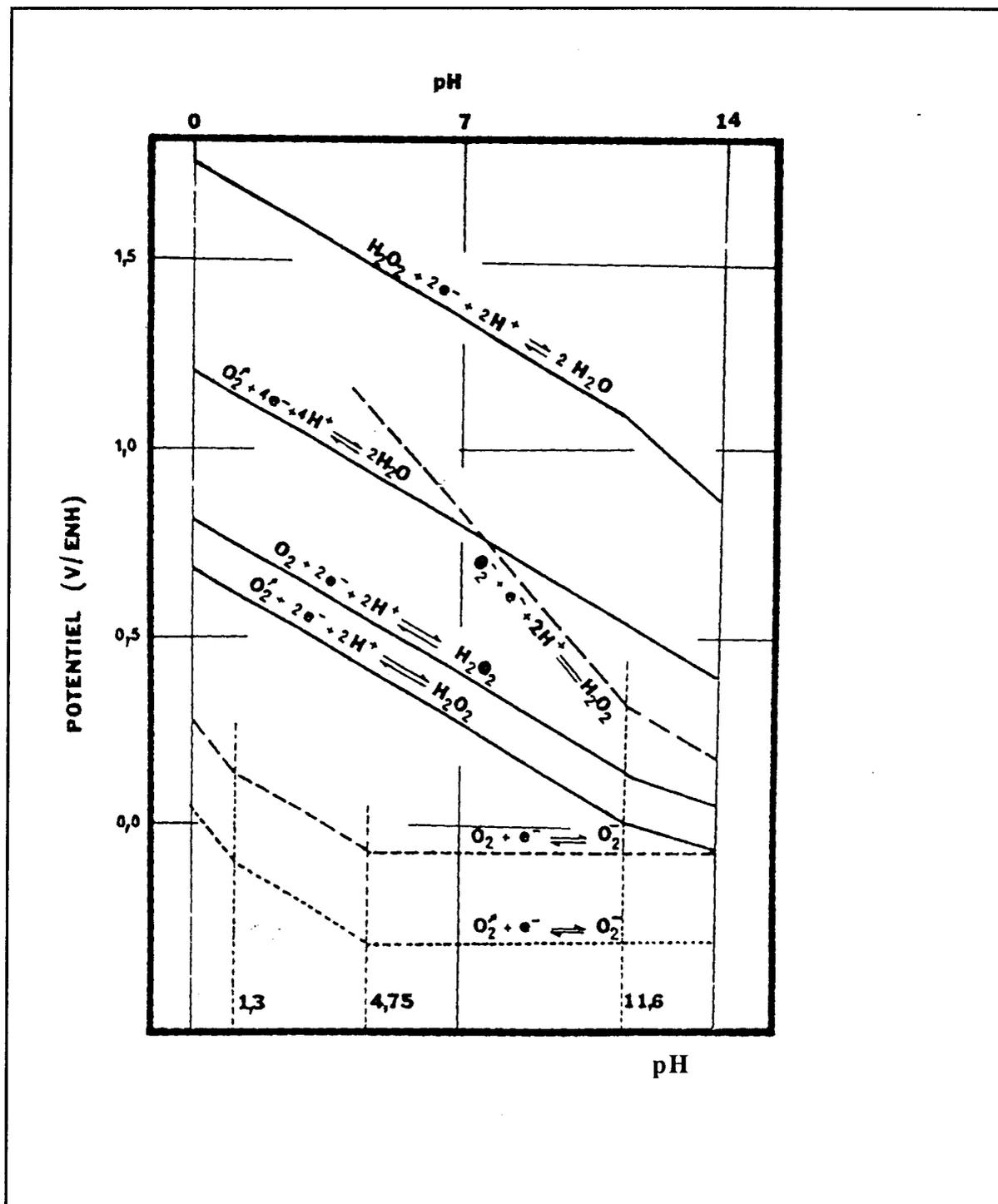
181. Vasil'ev, V. P., and Zimina, I. D. *The absorption of oxygen by aqueous solutions of Co(II) complexes with ethylenediaminedisuccinic acid*. Russ. J. Inorg. Chem., 1990, 35 (8), p. 1144-1145.
182. Funai Ia, Blesa Ma, and Olabe Ja. *Hydrazine autoxidation in solution: catalysis by pentacyanoferrate(II)*. Polyhedron, 1989, 8 (4), p. 419-426.
183. **Farbenindustrie**. Allemagne. 75,869. 1943.
184. Kun, K. A. *Macroreticular redox polymers I- Hydroquinone-quinone redox polymers*. J. Polymer Sci., Part A, 1965, 3 , p. 1833-1843.
185. Potter, E. C., and Whitehead, G. *Continuous removal of dissolved oxygen by established ion-exchangers*. 1957, 7 , p. 629-639.
186. Mills, G. F., and Dickinson, B. N. *Oxygen removal from water by amine exchange resins*. Ind. Eng. Chemistry, 1949, 41 , p. 2842-2844.
187. Sansoni, B. *Use of ion-exchange resins as electron exchangers*. Naturwissenschaften, 1952, 39 (281).
188. Cassidy, Harold G., Ezrin, Myer , and Updegraff, Ivor H. *Electron Exchange Polymers : IV- Countercurrent applications*. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75 , p. 1613.
189. Cassidy, Harold G. *Electron Exchange Polymers : I*. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71 ,p. 402.
190. Manecke, G., Ehrental, E., Finck, W., and Wunsch, F. *On some new oxidation-reduction polymers*. Isr. J. Chem., 1978, 17 , p. 257-263.
191. Yoshikawa, T. *Removal of dissolved oxygen from water*. Japon. 78 00,430. 1978.
192. Kamino, S. *Removal of dissolved oxygen*. Japon. 60 41, 509. 1985.
193. Filipowski, Z., Winnicki, T., and Piatek, J. *Deoxygenation of industrial water*. Pologne. 94,226. 1977.
194. Rudolf, J., Fuchs, W., and Wuenscher, H. J. *Corrosion protection method for power plants*. Allemagne. DD 210,934. 1984.
195. Noguchi, S. *Purification of deionized water*. Japon. 61,174,987. 1986.
196. Nakaruma, S., Sago, S., and Deguchi, T. *Removal of dissolved oxygen*. Japon. 61,138,591. 1986.
197. Akhlebinin, A. K., Anfilov, K. L., Kopach, V. M., and Savintkin, N. I. *Removal of dissolved oxygen*. SU 1,495,304. 1986.
198. Saito, N., Masuda, M., Fujiwara, G., and Horie, H. *Removal of dissolved oxygen in water*. Japon. 06,154,511. 1994.

199. Ching, T. Y., Katsumoto, K., Goodrich, J. L., and Gallet, J. D. *Oxygen-scavenging structures having organic oxygen-scavenging material and a polymeric selective barrier*. WO 96 08,371. 1996.
200. Kun, Kenneth A. *Macroreticular redox polymers II- Further synthesis and properties of some redox polymers*. J. Polymer Sci., 1966, Part A1, 4 , p. 847-857.
201. Ezrin, Myer , Updegraff, Ivor H., and Cassidy, Harold G. *Electron Exchange polymers : III-Polymers and copolymers of vinylhydroquinone*. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75 ,p.1610.
202. Updegraff, Ivor H., and Cassidy, Harold G. *Electron Exchange Polymers : II-Vinylhydroquinone monomer and polymer*. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71 , p. 407.
203. Luttinger, Lionel, and Cassidy, Harold G. *Electron Exchange Polymers VII- The ion-exchange behavior of hydrophilic hydroquinone copolymers**. J. Polymer Sci., 1956, 20 , p. 417-430.
204. Kruglikova, N. M., and Pashkov, A. B. *Polymeric redox systems from coordinated hydrazine*. Plast. Massy, 1966, 7 , p. 27-29.
205. Martinola, F., Oeck, S., and Thomas, P. *Catalytic reduction of oxygen in water*. Vom Wasser, 1985, 65 ,p. 163-72.
206. Van der Putten, A., Elzing, A., Visscher, W., and Barendrecht, E. *Redox potential and electrocatalysis of O₂ reduction on transition metal chelates*. J. Electroanal. Chem., 1987, 221 , p. 95-104.
207. Wubs, H. J., and Beenackers, A. A. C. M. *Kinetics of oxidation of ferrous chelates of EDTA and HEDTA in aqueous solution*. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32 , p. 2580-2594.
208. Kufelnicki, A. *Uptake of molecular oxygen by Co(II)chelates with peptides in aqueous solutions. Part VI. Effect of non coordinating aliphatic side groups on the complexing abilities and dioxygen uptake power*. Polish Journal of Chemistry, 1991, 65 , p. 1887-1900.
209. Jahnke, H., Schönborn, M., and Zimmermann, G. *Transition metal chelates as catalysts for fuel cells*. Proc. Symp. Electrocatal., 1974 , p. 303-18.
210. Albano, V. G., Castellari, C., and Monari, M. *Organolead derivatives of coordinatively saturated platinum(II) olefin complexes. Molecular structure of (PtCl(PbPh₂Cl)(2,9-dimethyl maleate))*. Organometallics, 1995, 14 , p. 4213-4221.
211. Smith, G. F., and Richter, F. *Substitued 1,10-phenanthroline ferrous complex. Oxidation-reduction indicators*. Industrial Engineering Chemical Analysis, 1944 , p. 580-581.
212. Sammes, P. G., and Yahioglu, G. *1,10-Phenanthroline : a versatile ligand*. Chem. Soc. Rev., 1994, 23 (5), p. 327-334.
213. Lutun, S., Guichard, E., Hasiak, B., and Couturier, D. *Efficient synthesis of 4-methyl-1,10-phenanthroline starting from 8-aminolepidine*. Synth. Comm., 1998, 29 (2), ss presse.

-
214. **Lutun, S.** *Synthèse d'hétérocycles à l'aide de métaux de transition. Préparation d'oxadiazoles. Synthèse et utilisation d'un catalyseur supporté.* Chimie Organique et Macromoléculaire : Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille : 1997.
215. **Case, F. H.** *Substitued 1,10-phenanthrolines. I. The synthesis of certain mono- and polymethyl-1,10-phenanthrolines.* J. Am. Chem. Soc., 1948, 70 , p. 3994-3996.
216. **Johnson, O. H., and Hamilton, C.S.** *Syntheses in the quinoline series. II. Some derivatives of 4-methylquinoline and a study of their structures.* J. Am. Chem. Soc., 1941, 63 , p. 2864-2866.
217. **Buchman, E. R., Mc Closkey, C. M., and Seneker, J. A.** *8-nitrocinchoninic acids and related substances.* J. Am. Chem. Soc., 1947, 69 , p. 380-382.
218. **Belser, P., Bernhard, S., and Guerig, U.** *Synthesis of mono- and dialkylsubstitued-1,10-phenanthrolines.* Tetrahedron, 1996, 52 ,p. 2937-2944.

Annexes

La figure ci dessous représente le diagramme potentiel normal apparent en fonction du pH.



Annexe II-1 : La théorie du transfert d'électron.

Le processus élémentaire le plus simple dans la chimie des solutions est le transfert d'un électron entre deux entités. Si les deux entités sont identiques, il n'y a pas de modification chimique, c'est ce que l'on appelle une réaction d'auto-échange. Cette réaction est la base du traitement théorique du transfert d'électron.

Si le transfert a lieu entre deux espèces différentes, il y a un changement chimique important et le transfert peut être suivi d'étapes chimiques faisant intervenir des ruptures de liaisons et la formations d'autres liaisons.

Les mécanismes par transfert d'électron (TE) sont reconnus en chimie inorganique depuis longtemps [1].

Beaucoup de théories sur le mécanisme par transfert d'électron ont été élaborées dans les années 1960-70, mais celle qui prédomine est énoncée par Marcus en 1964 [2].

En 1952, Libby suggère que la vitesse des réactions d'échange d'électron est étroitement liée au principe de Franck-Condon [3]. Quant à Randles, la même année, il étudie le mécanisme des transferts d'électron aux électrodes grâce au principe de Franck-Condon et aux courbes d'énergie potentielle [4].

En 1954, Marcus (R. J.), Zwolinski et Eyring calculent des vitesses d'électron tunneling en utilisant des hauteurs de barrière d'énergie estimée [5]. George et Griffith expriment, quelques années plus tard, l'énergie d'activation d'une réaction d'échange d'électron en fonction des constantes de forces de liaison, de la différence de longueur de liaison en utilisant les courbes d'énergie potentielle mais en négligeant toutefois le rôle de la solvatation en dehors de la sphère de coordination interne [6]. En 1957, Hush débute l'étude des transferts d'électrons à une électrode en fonction de la densité de charge et de propriétés thermodynamiques [7].

Les premiers calculs de la contribution de la réorientation des molécules de solvant ont été effectués par Marcus (R. A.) en 1956 [8]. Ce dernier, grâce à son traitement du transfert d'électron arrive à prédire des constantes de vitesses de réaction TE [9, 10].

Par contre, en chimie organique, les phénomènes de transfert d'électron ne sont reconnus que depuis les années 1980 [11]. Un balayage de la littérature avant ces années en chimie organique aussi bien descriptive que mécanistique, ne permet de trouver que très peu d'aspects théoriques sur les transferts d'électrons. Néanmoins, il y a quelques exceptions dans l'étude des mécanismes qui prennent en considération les échanges d'électrons un par un [12-14].

Le premier postulat de la théorie des transferts d'électron est que les électrons sont transférés d'une molécule à une autre un par un. Ce sont les chercheurs russes qui ont propagé l'idée des mécanismes à transfert d'électron en chimie organique [15].

Beaucoup d'études ont montré que la théorie de Marcus est applicable à un certain nombre de processus organiques.

Le traitement proposé par Marcus R. A. est mathématiquement simple et représente un outil théorique inestimable pour résoudre les problèmes pratiques en innovant, et si l'utilisation de cette théorie en chimie organique est parfois délicate et même limitée, elle reste néanmoins un élément de base pour le traitement du transfert d'électron en chimie organique [16].

I. Classement des processus inorganiques et organiques à transfert d'électron.

La nomenclature utilisée pour les transferts d'électrons en chimie organique étant une translation de celle utilisée en chimie inorganique, il est nécessaire de commencer par cette dernière.

1.1. Nomenclature en chimie inorganique.

Comme beaucoup de processus redox inorganiques ont lieu entre deux complexes métalliques, il a paru assez naturel de les classer selon le comportement de la sphère de coordination interne de l'état de transition [17].

1.1.1. Mécanismes par sphère externe.

Les sphères de coordination de l'état de transition restent intactes. Il n'y a pas de liaison ligand-métal qui se forme ou qui se casse. Les interactions électroniques entre les complexes sont faibles.

1.1.2. Mécanismes par sphère interne.

Dans ce type de mécanisme, pour l'état de transition, il y a formation d'un pontage par l'intermédiaire d'un ligand, ce qui rend le transfert d'électron possible par voie intramoléculaire.

Le transfert d'électron est accompagné ou non d'un transfert de ligand.

1.2. Nomenclature en chimie organique.

Etant donné le peu de similitude entre les principes structuraux des métaux complexés et les molécules organiques, Littler a proposé en 1970 de substituer les termes Sphère interne / Sphère externe par les dénominations lié / non lié [18].

Inorganique	Organique
Sphère externe, adiabatique Transfert d'électron Transfert d'hydrogène	Non Lié, adiabatique Transfert d'électron Transfert d'hydrogène
Sphère interne, adiabatique Ponté Transfert d'un atome ou d'un groupement	Lié, adiabatique Oxydation et réduction du ligand sans complexe métallique Transfert d'un atome ou d'un groupement

II. Les processus à transfert d'électron adiabatique : la théorie de Marcus.

2.1. Surface d'énergie potentielle et probabilités de transfert.

Le profil de la surface d'énergie potentielle pour un système chimique évoluant du réactif (R) au produit (P) est donnée dans la figure b-1.

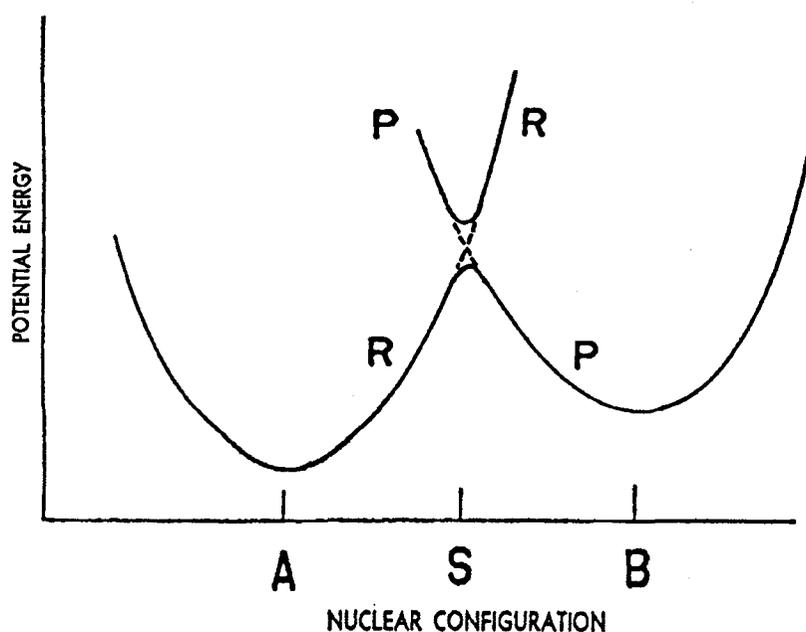


Figure b-1 : Surface d'énergie potentielle pour un système évoluant des réactifs (courbe R) vers les produits (courbe P).

Selon la force des interactions, on peut distinguer deux cas :

- la réaction est adiabatique si les interactions sont suffisamment intenses pour que le passage de R à P se fasse par le bas de la courbe de la région S avec une probabilité de ≈ 1
- la réaction est non adiabatique si les interactions sont très faibles et donc la probabilité inférieure à 1.

Il est important de souligner que la plupart des réactions organiques sont adiabatiques.

2.2. Equation de Marcus - Aspect quantitatif.

Marcus s'est servi à l'origine de la théorie de polarisation diélectrique non stationnaire [19] pour calculer l'énergie libre d'activation pour un système à sphère de coordination rigide [8].

Il a dérivé une expression quadratique de l'énergie libre d'activation ΔG^\ddagger .

$$\Delta G^\ddagger = \frac{Z_1 Z_2 e^2 f}{D r_{12}} + \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^{0'}}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{a-1})$$

- ΔG^\ddagger : Energie libre d'activation
 $\Delta G^{0'}$: Variation d'énergie libre corrigée
 λ : Energie de réorganisation
 Z_1, Z_2 : Charges respectives de l'oxydant et du réducteur
 D : Constante diélectrique
 r_{12} : Distance de collision
 e : Charge électronique
 f : Facteur de force ionique

Le premier terme de l'équation 1 de Marcus retranscrit la perte ou le gain d'énergie libre électrostatique quand le complexe précurseur est formé. Le second terme prend en compte l'énergie de réorganisation λ et la variation d'énergie libre corrigée de l'étape du transfert d'électron.

La correction sur la variation d'énergie libre s'exprime :

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 + (Z_1 - Z_2 - 1) \frac{e^2 f}{D r_{12}} \quad (\text{a-2})$$

- $\Delta G^{0'}$: Variation d'énergie libre corrigée
 ΔG^0 : Variation d'énergie libre standard
 Z_1, Z_2 : Charges respectives de l'oxydant et du réducteur
 r_{12} : Distance de collision
 e : Charge électronique
 f : Facteur de force ionique
 D : Constante diélectrique

Le terme électrostatique de l'équation 1 est égal à 0 si une des espèces est neutre ce qui est courant pour les systèmes organiques.

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^{0'}}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{a-3})$$

2.3. Modèle cinétique du transfert d'électron.

2.3.1. Modèle "collision-réaction".

De manière générale, pour rattacher l'énergie libre d'activation ΔG^\ddagger , comme définie dans l'équation de Marcus, à une quantité expérimentale, il suffit d'utiliser l'équation de Eyring.

La constante de vitesse k pour un transfert d'électron peut être exprimée par l'équation de Eyring :

$$k = x z e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (\text{a-4})$$

- Z : Fréquence de collision
- x : Probabilité de transition
- ΔG^\ddagger : Energie libre d'activation
- T : Température
- R : constante des gaz parfaits

Dans le cas d'une réaction, non adiabatique, il est possible d'estimer x en utilisant des méthodes de calculs de chimie quantique. Mais en pratique, les transferts d'électrons sont souvent adiabatiques ($x = 1$).

Pour un schéma cinétique simple, l'utilisation du modèle collision-réaction est décrite ci-dessous : pour l'expression de Eyring du premier ordre



- k_d : Constante de vitesse de diffusion
- k_{el} : Constante de vitesse du TE

L'équation exprimant la constante de vitesse expérimentalement accessible k_{obs} est obtenue en appliquant l'approximation de l'état stationnaire au complexe (AD).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_d}{1 + \frac{k_d}{k_{-d} K_d}} \quad (\text{a-7})$$

K_d : Constante d'équilibre de formation du complexe précurseur.

Il est ensuite possible d'exprimer k_{obs} en fonction des paramètres λ et ΔG° en compilant l'équation de Eyring, l'équation de Marcus et l'équation (a-7).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_d}{1 + \frac{k_d}{K_d Z} \exp \left\{ \left(W + \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda} \right)^2 \right) / RT \right\}} \quad (\text{a-8})$$

W : constante fonction des charges et de la constante diélectrique du milieu

$$W = \frac{331,2 Z_1 Z_2}{D r_{12}} \quad (\text{a-9})$$

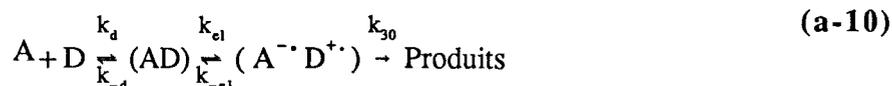
Z_1, Z_2 : Charges respectives de l'oxydant et du réducteur

D : Constante diélectrique

r_{12} : Distance de collision

2.3.2. Modèle cinétique du transfert d'électron réversible.

Quand les TE traités sont lents, il peut y avoir une complication cinétique [20, 21] qui est due au fait que le transfert d'électron retour ou inverse, peut être en compétition avec d'autres réactions, de constantes de vitesse globale k_{30} .



$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{K_d k_{el}} + \frac{1}{K_d k_{el}} \left(1 + \frac{k_{-d}}{k_{30}} \right) \quad (\text{a-11})$$

Le dernier terme de l'équation (a-11) représente la compétition entre le transfert d'électron et les

réactions du complexe successeur. Si k_{-el} est supérieur à k_{30} , les deux premiers termes deviennent négligeables et le tracé $\log k_{obs} = f(\Delta G^{\ddagger})$ devient linéaire, de pente $-1/(2,3 RT)$.

La figure suivante présente trois régions distinctes en accord avec l'équation (a-11) pour le cas où $\lambda=30$ kcal/mol, $k_d=10^{10}$ M⁻¹ s⁻¹, $K_d=0,16$ M⁻¹ et $k_{30}=10^8$ s⁻¹.

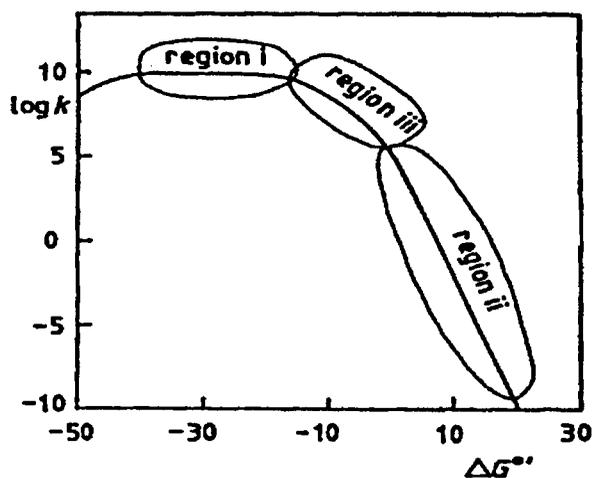


Figure b-2 : Tracé logarithmique de l'équation (a-8) intégrée dans l'équation (a-11) avec $\lambda=30$ kcal/mol et $k_{30}=10^8$ s⁻¹.

- (i) Plateau peu endergonique (k_d prédomine) : région de diffusion
- (ii) Région linéaire de pente $-1/2,3RT$ (3^{em} terme de l'équation 19 prédomine) : équilibre
- iii) Région intermédiaire parabolique (k_{obs} est contrôlé par k_{el}) : région d'activation contrôlée de la courbe de Marcus

Références bibliographiques

1. Schmidt, P. P. *Specialist periodical reports, electrochemistry*. Londres : Chemical Society, 1975.
2. Marcus, R. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1964, 15 , p. 155-196.
3. Libby, W. F. J. *Phys. Chem.*, 1952, 56 , p. 863.
4. Randles, J. E. B. *Trans. Faraday Soc.*, 1952, 48 , p. 828.
5. Marcus, R. J., Zwolinski, B. J., and Eyring, H. J. *Phys. Chem.*, 1954, 58 , p.432.
6. George, P., and Griffith, J. S., in *The enzymes*, P.D. Boyer, Lardy, H., et Myrback, K., Editors. 1959: New York. .
7. Hush, N. S. *Z. Elektrochem.*, 1957, 61 , p. 734.
8. Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, 1956, 24 , p. 966-978.
9. Marcus, R. A. *Discussions Faraday Soc.*, 1960, 29 , p. 21.
10. Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67 , p. 853-857.
11. Ebersson, L., *Electron-Transfer reactions in organic chemistry*, in *Advances in organic chemistry*, V. Gold et Bethell, D., Editors. 1982, ACADEMIC PRESS: Londres. .
12. Alder, R. W., Baker, R., and Brown, J. M. *Mechanism in organic chemistry*. . Londres : Wiley, 1971.
13. Dewar, M. J. S., and Dougherty, R. C. *The PMO theory of organic chemistry*. New York : Plenum Press, 1975.
14. Le Noble, W. J. *Highlights of organic chemistry*. New York : Dekker, 1974.
15. Bilevich, K. A., and Okhlobystin, O. Y. *Russ. Chem. Rev.*, 1968, 37 , p. 1.
16. Ebersson, L. *Electron transfer reactions in organic chemistry*. Berlin : Springer-Verlag, 1987.
17. Basolo, F., and Pearson, R. G. *Mechanisms of inorganic reactions*. 2 nd éd. New York : Wiley, 1967.
18. Littler, J. S., *The mechanisms of oxidation of organic compounds with one-equivalent metal-ion oxidant; Bonded and non-bonded electron transfer*, in *Essays on free radical chemistry. Special Publication*, C. Society, Editor. 1970: Londres. .
19. Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, 1956, 24 , p. 979-989.
20. Schlesener, C. J., and Kochi, J. K. *J. Org. chem.*, 1984, 49 , p. 3142.
21. Scandola, F., Balzani, V., and Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103 , p. 2519.

Annexe II-2 : Variation de la constante diélectrique de l'eau avec la température.

Pressions	Températures (K)	Constantes diélectriques D
P=10 MPa	298,15	78,85
	323,15	70,27
	348,15	62,59
	373,15	55,76
P=50 MPa	298,15	80,36
	323,15	71,66
	348,15	63,93
	373,15	57,08
P=100 MPa	298,15	82,08
	323,15	73,22
	348,15	65,42
	373,15	58,55

Annexe II-3 : pK et affinité protonique relevés dans la littérature.

Nom :	Formule brute	PA (kCal/mol)	Source	pK (BH ⁺)	Source
hydrazine	N ₂ H ₄	205	[1]	7,9	[1]
Sulfure de diéthyle	C ₄ H ₁₀ S	205	[1]	-5,2	[1]
Glycine	C ₂ H ₅ NO ₂	211,6	[2]	7,6	[3]
Cystéine	C ₃ H ₇ NO ₂ S	215,9	[4]	8,3	[3]
Cystéamine	C ₂ H ₇ NS	205	[2]	8,35	[7]
Valine	C ₅ H ₁₁ NO ₂	217	[2]	7,6	[3]
Glyoxal	C ₂ H ₂ O ₂	170	[2]	-1	[3]
Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	189	[1]	-8	[1]
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	200,2	[2]	-6,7	[5]
4-méthylbenzaldéhyde	C ₈ H ₈ O	203,7	[2]	-6,2	[5]
4-Nitrobenzaldéhyde	C ₇ H ₅ NO ₃	190	[4]	-8,1	[5]
Dicyandiamide	C ₂ H ₄ N ₄	185	[2]	1,1	[6]
Guanidine	CN ₃ H ₅	236	[4]	13,6	[7]
Phénylguanidine	C ₇ H ₈ N ₂	205	[2]	11,6	[7]
Cytosine	C ₄ H ₅ N ₃ O	223,8	[2]	4,6	[7]
Guanine	C ₅ H ₅ N ₅ O	223	[2]	9,92	[7]
Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	185	[2]	-5	[7]
Catéchol	C ₆ H ₆ O ₂	182	[2]	-5	[7]
Tétraméthylhydroquinone	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	190	[2]	-4	[7]
o-aminophénol	C ₆ H ₇ NO	214,2	[2]	4,7	[6]
p-aminophénol	C ₆ H ₇ NO	214,2	[2]	5,6	[6]
Ammoniac	NH ₃	205	[1]	8,3	[1]
Triméthylamine	C ₃ H ₉ N	225	[1]	9,9	[1]
TMPDA (para)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	227	[2]	5,2	[7]
TMPDA (ortho)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	227	[2]	5,2	[7]

Annexe II-3 : Références bibliographiques

1. Pearson, R. G. *Ionization potentials and electron affinities in aqueous solution*. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, p. 6109-6114.
2. Lias, S. G., Liebman, J. F., and Levin, R. D. *Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules; heats of formation of protonated molecules*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984, 13 (3), p. 695-781.
3. March, J. *Advanced organic chemistry*. 4^{ème} éd. New York : Wiley, 1992.
4. Hunter, E. P. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1998, ss presse .
5. Arnett, E. M., Quirck, R. P., and Larsen, J. W. *Weak Bases in strong acids IV. Basicity scale for carbonyl compounds based on heats of ionization in fluorosulfuric acid*. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92 (13), p. 3977-3984.
6. Maskill, H. *The physical basis of organic chemistry*. New York : Oxford University Press, 1985.
7. Stewart, R. *The proton : applications to organic chemistry*. Orlando : Academic Press, 1985.

Annexe II-4 : Energie de réorganisation calculées

Nom :	Formule brute	densité	M g/mol	Source	r (Å) Calc.	λ calculée kcal.mol ⁻¹
hydrazine	N ₂ H ₄	1,0036	32,05	[1]	2,33	41,68
Sulfure de diéthyle	C ₄ H ₁₀ S	0,837	90,19	[1]	3,50	37,33
Glycine	C ₂ H ₅ NO ₂	1,1607	75,07	[1]	2,95	38,59
Valine	C ₅ H ₁₁ NO ₂	1,23	117,15	[1]	3,36	37,57
Glyoxal	C ₂ H ₂ O ₂	1,14	58,04	[1]	2,72	39,44
Acétaldehyde	C ₂ H ₄ O	0,788	44,05	[1]	2,81	39,09
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	1,043	106,12	[1]	3,43	37,43
4-methylbenzaldéhyde	C ₈ H ₈ O	1,0194	120,16	[2]	3,60	37,17
4 Nitrobenzaldéhyde	C ₇ H ₅ NO ₃	1,496	151,12	[2]	3,42	37,45
Dicyandiamide	C ₂ H ₄ N ₄	1,4	84,08	[1]	2,88	38,84
Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	1,332	110,11	[1]	3,20	37,90
Catéchol	C ₆ H ₆ O ₂	1,344	110,11	[1]	3,19	37,92
o-aminophénol	C ₆ H ₇ NO	1,328	109,13	[2]	3,19	37,91
Triméthylamine	C ₃ H ₉ N	0,6709	59,11	[1]	3,27	37,74

1. *The Merck Index*. 12^{ème} éd. Londres : Chapman & Hall, 1996.
2. **Weast, R. C., and Astle, M. J.** *Handbook of chemistry and physics*. 62^{ème} éd. Boca Raton : CRC Press, 1981-1982.

Annexe II-4 : Energies libres d'hydratation calculées

Nom :	Formule brute	N° CAS	ΔG^0_B (kCal/mol)	$-\Delta G^0_{(BH^+)}$ (kCal/mol)
hydrazine	N ₂ H ₄	302-01-2	-7,40	80
Sulfure de diéthyl	C ₄ H ₁₀ S	352-93-2	0,60	54
Glycine	C ₂ H ₅ NO ₂	56-40-6	-13,93	80
Cysteine	C ₃ H ₇ NO ₂ S	52-90-4	-14,05	76
Cystéamine	C ₂ H ₇ NS	156-57-0	-5,75	79
Valine	C ₅ H ₁₁ NO ₂	72-18-4	-15,73	76
Glyoxal	C ₂ H ₂ O ₂	107-22-2	-6,91	103
Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	75-07-0	-1,60	69
Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	100-52-7	-1,96	60
4-methylbenzaldehyde	C ₈ H ₈ O	104-87-8	-2,07	57
4 Nitrobenzaldehyde	C ₇ H ₅ NO ₃	555-16-8	-8,00	74
Dicyandiamide	C ₂ H ₄ N ₄	461-58-5	-17,06	101
Guanidine	CN ₃ H ₅	103-00-8	-11,68	61
Phenylguanidine	C ₇ H ₈ N ₂		-6,92	85
Cytosine	C ₄ H ₅ N ₃ O	71-30-7	-14,32	64
Guanine	C ₅ H ₅ N ₅ O	73-40-5	-16,72	74
Hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	123-31-9	-10,54	81
Catechol	C ₆ H ₆ O ₂	120-80-9	-10,54	81
TetramethylHy	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	527-18-4	-11,19	78
o-aminophenol	C ₆ H ₇ NO	95-55-6	-9,84	69
p-aminophenol	C ₆ H ₇ NO	123-30-3	-9,84	70
Ammoniac	NH ₃	7664-41-7	-2,40	76
Triméthylamine	C ₃ H ₉ N	75-50-3	-1,30	57
TMPDA (para)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	100-22-1	-8,22	55
TMPDA (ortho)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂		-8,22	55

Annexe III-1 : Programme de récupération des données de l'oxymètre

```
DclExt Fonction ReadByte Biblio "C:\EXCEL\CHB\PORT.DLL" (ParVal port En Entier) En Entier
DclExt Fonction WriteByte Biblio "C:\EXCEL\CHB\PORT.DLL" (ParVal port En Entier; ParVal valeur En Entier) En Entier
DclExt Fonction GetTickCount Biblio "USER" () En Long
```

```
Dcl sel_entree En Entier
Dcl fréq En Long
Dcl temps En Long
Dcl ecart En Entier
Dcl nbpoints En Entier
Dcl X En Double
Dcl tps En Double
```

```
Proc lecture()
  Dcl retour En Entier
  Dcl msb En Entier
  Dcl lsb En Entier
  Dcl valeur En Entier
  Dcl tare En Long
  Dcl temp_tare En Long
  Dcl LaFeuille En FeuilleCalcul
```

```
'Application.MiseAJourEcran = Faux
'*****Suppression de la feuille "Feuil1"*****
Application.AffichageMessagesAlerte = Faux
ClasseurActif.Feuilles("Feuil1").Supprimer
Application.AffichageMessagesAlerte = Faux

'***** Ajout et changement du nom de la nouvelle feuille *****
Feuilles.Ajouter
FeuilleActive.Nom = "Feuil1"

'***** Affichage de la boite de dialogue pour récupération des paramètres
CeClasseur.FeuillesBoîteDialogue("dialog1").Afficher

'***** Mise en place des noms des colonnes
'***** Entrée de deux valeur pour création du graphique ****
AffecteRéf LaFeuille = ClasseurActif.Feuilles("Feuil1")
Avec LaFeuille
  .Plage("a1").valeur = "Temps"
  .Plage("b1").valeur = "Valeur"
  .Plage("A2").valeur = 0
  .Plage("B2").valeur = 99
Fin Avec

'***** Création des noms glissants *****
```

```

ClasseurActif.Noms.Ajouter Nom:="Temps"; RéférenceL1C1:=
  "=decaler(Feuil1!L1C1;1+Feuil1!L1C4;0;" & (nbpnts - 1) & ";1)"
ClasseurActif.Noms.Ajouter Nom:="Valeur"; RéférenceL1C1:=
  "=decaler(Feuil1!L1C2;1+Feuil1!L1C4;0;" & (nbpnts - 1) & ";1)"

```

```

***** Création du graphique *****
LaFeuille.ObjetsGraphique.Ajouter(130,5; 28,5; 417; 284,25). _
  Sélectionner
LaFeuille.ObjetsGraphique.Ajouter(130,5; 28,5; 377; 210,25). _
  Sélectionner
GraphiqueActif.AssistantGraphique Source:=Plage("A1:B2"); _
  TypeGraphique:=xlNuagePointsXY; Format:=2; TracéEn:=xlColonnes _
  ; EtiquettesCatégorie:=1; EtiquettesSérie:=1; PossèdeLégende _
  :=1; Titre:=""; TitreCatégories:=""; TitreValeurs:=""; _
  AutreTitre:=""

```

```

LaFeuille.ObjetsGraphique(1).Déplacement = xlFlottantIndépendant
LaFeuille.ObjetsGraphique(1).Activer

```

```

***** Affectation des noms glissants aux séries *****
Avec GraphiqueActif.Séries(1)
  .ValeursX = "=" & ClasseurActif.Nom & "!Temps"
  .Valeurs = "=" & ClasseurActif.Nom & "!Valeur"
Fin Avec
FenêtreActive.Affiché = Faux

```

```

fréq = (fréq) * 1000 'positionne la base de temps

```

```

retour = WriteByte(&h307; &h80) 'Initialise la carte
retour = WriteByte(&h30b; &h9b) 'Même chose

```

```

***** Initialisation de la première ligne *****
lig = 2
tare = GetTickCount()
temp_tare = tare
Faire
  Application.BarreEtat = Faux
  retour = WriteByte(&h305; 8 + sel_entree) 'Mise à 1 du bit run de la bonne entrée à 1

```

```

***** Attente de la fin de l'auto_zéro
Faire
  retour = ReadByte(&h309)
  retour = retour Et &h1
Boucle TantQue retour = 0

```

```

***** Attente de la fin de la conversion
Faire
  retour = ReadByte(&h309)
  retour = retour Et &h1
Boucle TantQue retour = 1

```

```

' Blocage de la conversion avant lecture
retour = WriteByte(&h305; sel_entree) '#####vérifier la valeur
écrite#####
msb = ReadByte(&h301)
lsb = ReadByte(&h302)

' test de l'overflow
Si (msb Et 16) = 0 Alors
    valeur = (msb Et 15) * 256 + lsb
    Si (msb Et 32) = 1 Alors valeur = valeur * (-1)

'***** Affichage de la valeur dans la feuille "FEUIL1"
' FeuillesCalcul("feuille1").Cellules(lig; 1).valeur = Maintenant
tps = (GetTickCount - tare) / 1000
X = valeur * 0,0025
LaFeuille.Cellules(2; 3).valeur = tps
LaFeuille.Cellules(2; 4).valeur = X

LaFeuille.Cellules(lig; 1).valeur = tps
LaFeuille.Cellules(lig; 2).valeur = X
lig = lig + 1
'**** Boucle d'attente pour prise de mesures
temp_tare = GetTickCount
Faire
Boucle TantQue GetTickCount() <= temp_tare + fréq

' LaFeuille.Colonnes("A:A").ColonneEntière.AjusterAutomatiquement
Sinon
    Application.BarreEtat = "Overflow"
    Bip
Fin Si

Boucle TantQue GetTickCount <= tare + temps * 1000

'*****Création de la barre de défilement *****
Avec FeuilleActive.BarresDéfilement.Ajouter(130,5; 315,5; 417; 15,75)
    .valeur = 0
    .Minimum = 0
    Si (LaFeuille.Colonnes("A:A").CellulesSpéciales(xlConstantes).NombreDe < nbpoints) _
    Alors nbpoints = LaFeuille.Colonnes("A:A").CellulesSpéciales(xlConstantes).NombreDe
    .Maximum = nbpoints
    .PetitDéfilement = 1
    .GrandDéfilement = 10
    .CelluleLiée = "$D$1"
    .AffichageOmbrage3D = Vrai
    .Déplacement = xlFlottantIndépendant
Fin Avec
Fin Proc

'***** Recupération des données de la boîte de dialogue *****
Proc gestion_boîte()
    Avec CeClasseur.FeuillesBoîteDialogue("dialog1")

```

```
sel_entree = .ZonesModification("port").Texte
fréq = .ZonesModification("freq").Texte
temps = .ZonesModification("temps").Texte
ecart = .ZonesModification("écart").Texte
nbpoints = .ZonesModification("nbpoints").Texte
```

```
Fin Avec
```

```
Fin Proc
```

```
'***** Annulation de la boite de dialogue
```

```
Proc sortie()
```

```
Fin
```

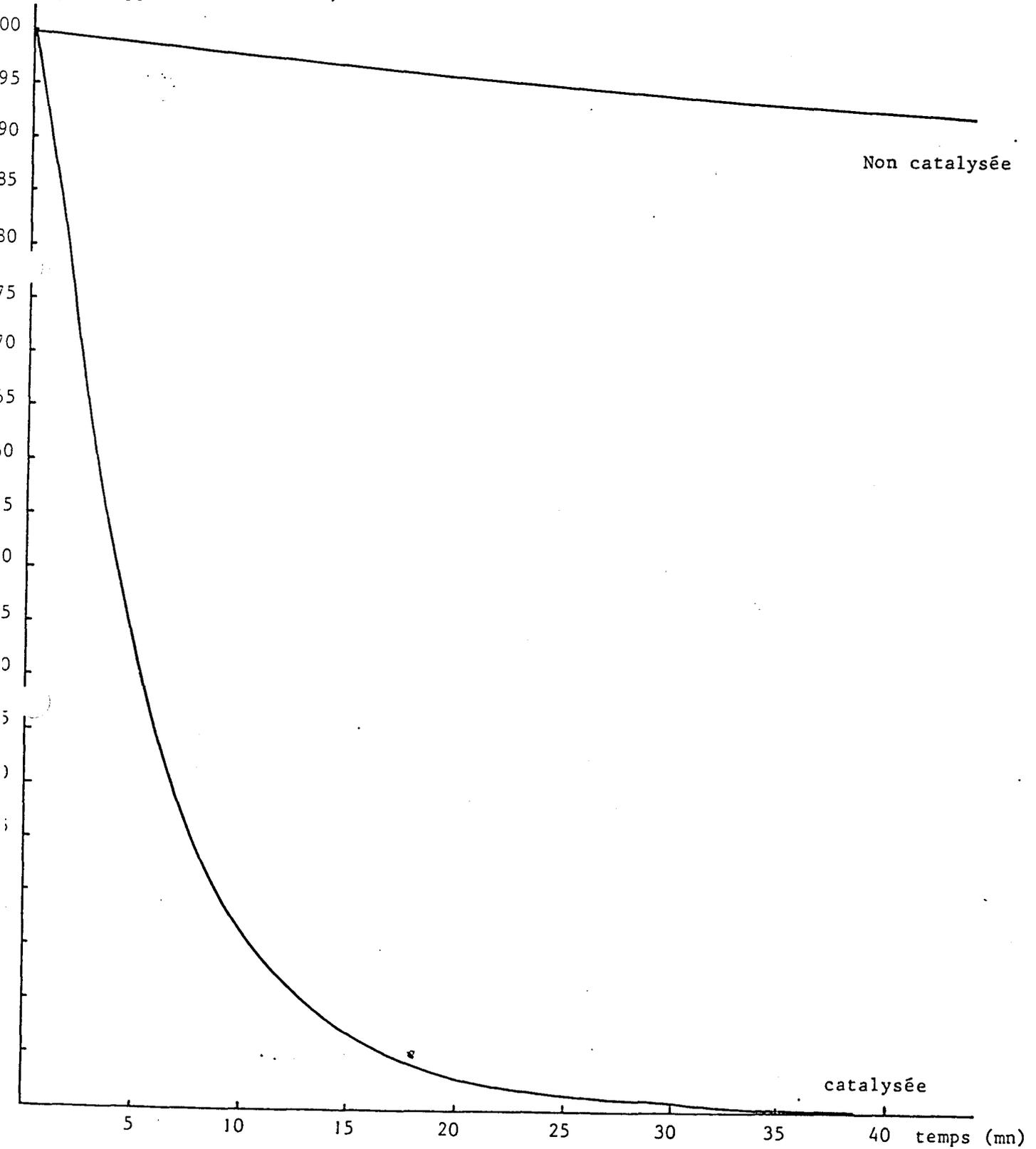
```
Fin Proc
```

```
'=DECALER(Feuil1!$A$1;1+Feuil1!$D$1;0;NBVAL(Feuil1!$A$1:$A$5000)-1-  
Feuil1!$D$1;1)
```

```
'=DECALER(Feuil1!$B$1;1+Feuil1!$D$1;0;NBVAL(Feuil1!$B$1:$B$5000)-1-  
Feuil1!$D$1;1)
```

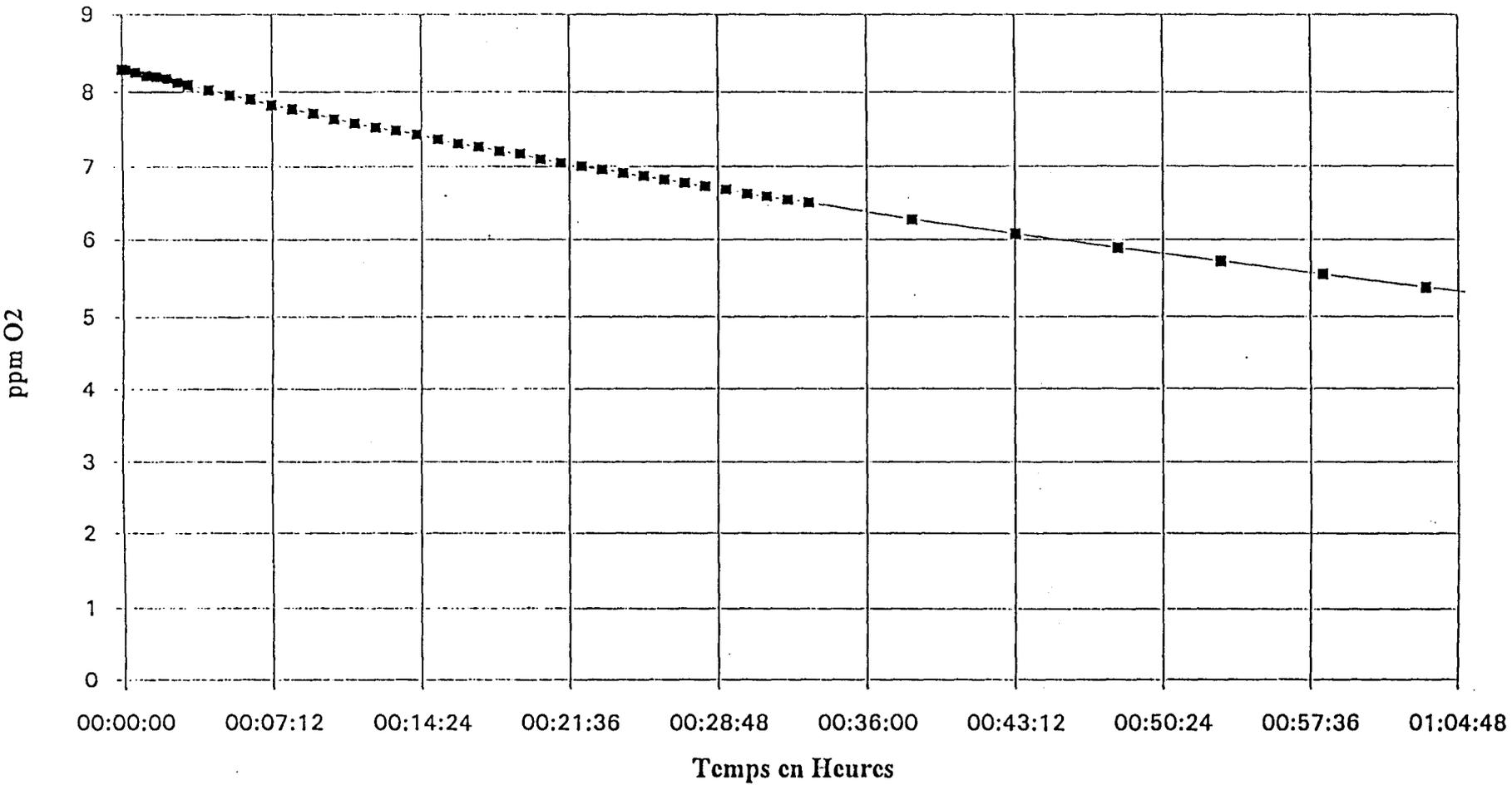
REDUCTION O2 PAR N2H4

(25°C - eau déminé)

Influence catalyse
(catalyseur organique)
(18 fois stoechio)O₂ résiduel
(% par rapport à saturation)

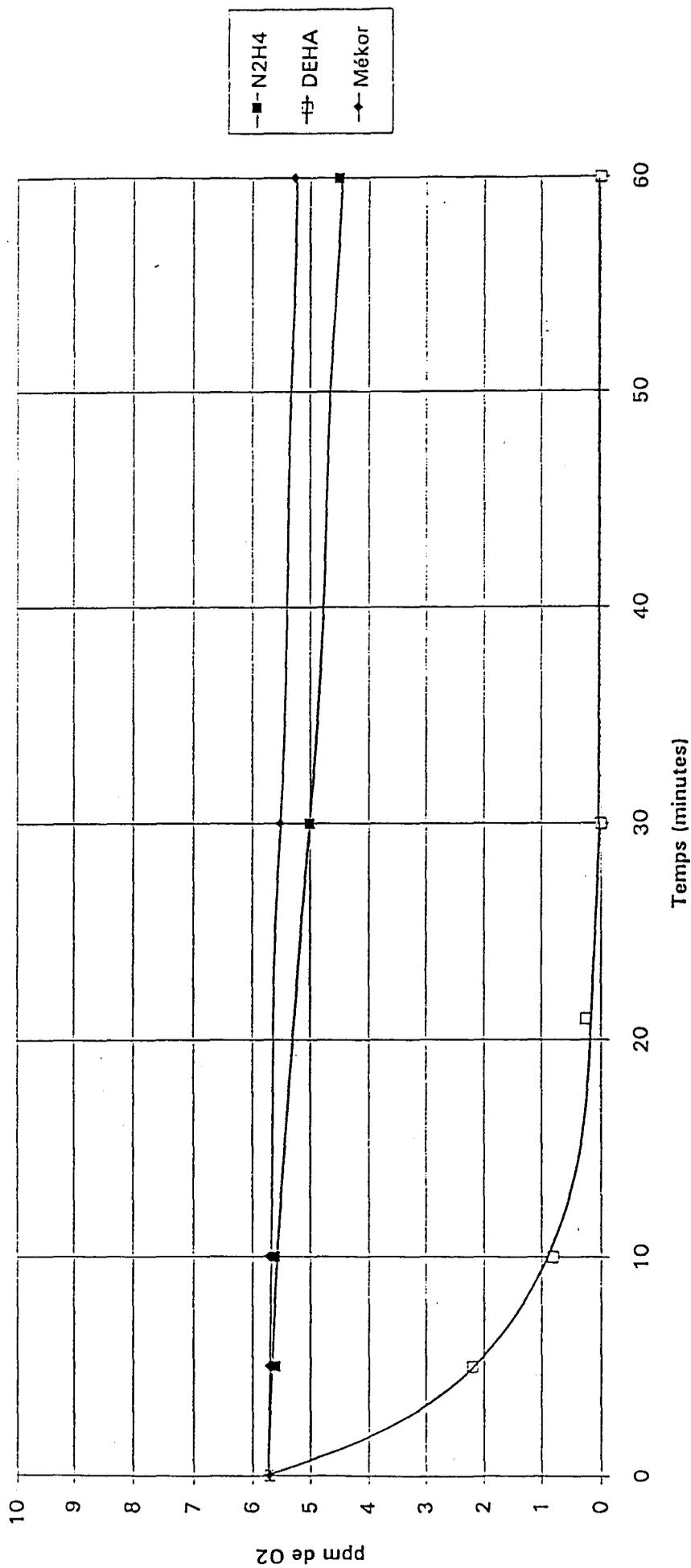
IPHA à 15%

10cc/m3 par ppm O2 en eau adoucie à 20°C

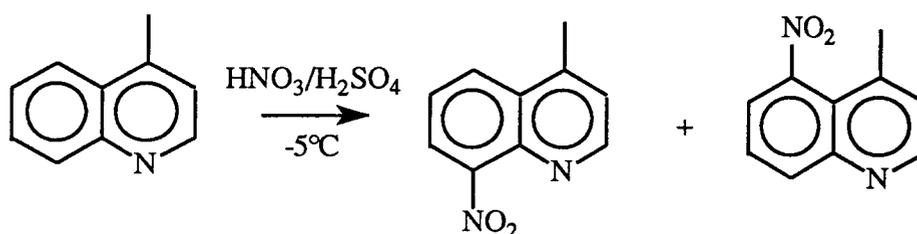


REDUCTION D'OXYGENE

Température = 50 °C et excès = 10%



Synthèse de la 8-nitrolépidine ou 4-méthyl-8-nitroquinoléine



Dans un ballon de 100 mL, sont introduits mL d'acide sulfurique à 98 %. Le milieu est refroidi à 10°C et 50 g de lépidine (0,350 mole) y sont additionnés, goutte à goutte, en maintenant la température inférieure à 20°C . Dès la fin de l'addition, la température est abaissée à -5°C . Le mélange sulfonitrique (37 mL d'acide nitrique fumant (0,775 mole) + 13 mL d'acide sulfurique à 98 %) est alors additionné goutte à goutte. La température est maintenue deux heures à 0°C puis ramenée lentement à température ambiante. L'agitation est maintenue durant une nuit.

Le milieu réactionnel est neutralisé dans un mélange de glace et de 400 mL d'ammoniaque (11M (4,40 mole)). Les isomères nitrés précipitent. Ils sont filtrés sur büchner, lavés jusqu'à neutralité et séchés au dessiccateur. Nous parvenons ainsi à 57,1 g d'un mélange dont l'analyse du chromatogramme nous révèle qu'il est constitué de 5- et de 8-nitrolépidine qui sont séparés par recristallisation.

Première recristallisation

Dans un ballon de 250 mL, sont introduits 57,1 g du mélange des deux isomères précédemment obtenus, 150 mL d'éthanol absolu et 0,85 g de charbon actif. Le mélange est chauffé 30 minutes à reflux et filtré à chaud sur fritté n° 4. Après refroidissement à température

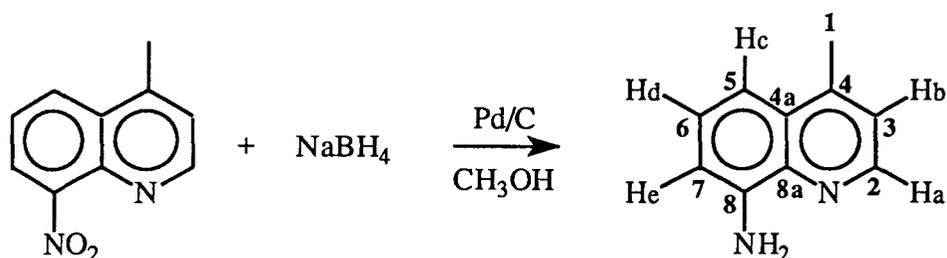
ambiante, le filtrat est placé à - 5 °C durant une heure, filtré sur fritté n° 4, rincé à l'aide de 100 mL d'éthanol absolu à -5 °C et séché au dessiccateur. Nous recueillons ainsi 49,3 g d'un solide dont le chromatogramme révèle encore la présence de 5-nitrolépidine.

Deuxième recristallisation

Dans un ballon de 250 mL, sont introduits 49,3 g du mélange de 5- et de 8-nitrolépidine précédemment recristallisé, 135 mL d'éthanol absolu et 0,74 g de charbon actif. Le mélange est chauffé à reflux durant 30 minutes et filtré sur fritté n° 4. Une fois le filtrat revenu à température ambiante, il est placé à -5 °C durant une heure, filtré sur fritté n° 4, rincé à l'aide de 150 mL d'éthanol absolu à -5 °C et séché au dessiccateur.

Nous recueillons finalement 32,6 g de 8-nitrolépidine pour un rendement de 50 %. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C enregistrés dans le DMSO sont conformes à ceux attendus.

Synthèse de la 8-aminolépidine



Dans un bicol de 2000 mL, sont introduits 1,71 g de palladium sur charbon actif à 10 %, 200 mL de méthanol puis une solution de 32 g de 8-nitrolépidine (0,17 mole) dans 1000 mL de méthanol. Un courant d'azote y est fait barboter. 13 g de borohydrure de sodium (0,342 mole) sont incorporés à la spatule, au milieu. L'agitation est ensuite maintenue durant 30 minutes. Le milieu est acidifié par 300 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 2M, ramené à neutralité à l'aide d'une solution de soude 1M puis évaporé sous pression réduite afin d'éliminer le méthanol. La phase aqueuse obtenue est extraite par 4 fois 150 mL de chloroforme. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de magnésium et évaporées à sec sous pression réduite. Nous obtenons après séchage 27,4 g de 8-aminolépidine brute qui sont introduits dans 80 mL d'éthanol absolu. Le mélange est porté à reflux durant 30 minutes. Après le reflux, la température est ramenée à 45 °C et 180 mL d'eau déminéralisée sont introduits. La température est baissée à 5 °C, les cristaux formés sont filtrés sur büchner, rincés par 100 mL d'eau à 5 °C et séchés au dessiccateur. Nous recueillons ainsi 26,3 g de 8-aminolépidine, soit un rendement de 98 %. La structure de ce composé a été vérifiée par analyse RMN ^1H et RMN ^{13}C .

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm. : 2,63 (3H ; d, $J = 0,7$ Hz), 5 (2H ; s),

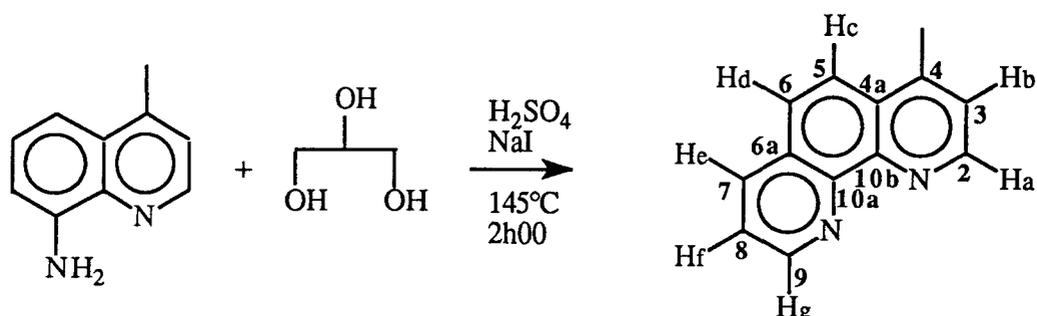
6,92 (1H ; H_e ; dd, $J = 7,1$ et 1,7 Hz), 7,19 (1H ; H_b ; dd, $J = 4,3$ et 0,7 Hz),

7,28 (1H ; H_c ; dd, $J = 8,3$ et 1,7 Hz), 7,34 (1H ; H_d ; dd, $J = 8,3$ et 0,7 Hz),

8,95 (1H ; H_a ; d, $J = 4,3$ Hz)

^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm. : 18,51 ($-\text{CH}_3$), 146,40 (C_2), 121,99 (C_3), 143,68 (C_4), 128,35 (C_{4a}), 109,81 (C_5), 127,31 (C_6), 108,58 (C_7), 145,66 (C_8), 137,08 (C_{8a}).

Synthèse de la 4-méthyl-1, 10 phénanthroline



Dans un bicol de 250 mL, sont introduits 0,23 g d'iodure de sodium (1,53 mmol), 25,5 g de 8-aminolépidine (0,166 mole) et 88,5 g d'une solution d'acide sulfurique à 80 % (0,728 mole). Le mélange est porté à 140 °C et 14,1 mL de glycérol (0,192 mole) y sont ajoutés en six heures. A la fin de l'addition, la température est montée à 145 °C tout en distillant l'eau formée.

Après refroidissement à température ambiante, le milieu est neutralisé par 1 L d'une solution de carbonate de sodium 1M et extrait par 4 fois 500 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées et extraites par 6 fois 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 12 M. Les phases aqueuses sont rassemblées, neutralisées par 500 mL d'une solution de carbonate de sodium 1M et 700 mL de soude 7M. Le milieu est alors extrait par 4 fois 300 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées par du sulfate de magnésium et évaporées sous pression réduite.

Après séchage, nous récupérons 22,4 g de résidu sec.

Recristallisation

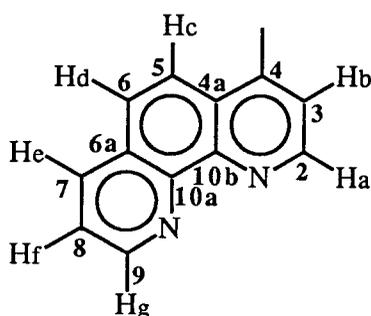
Le résidu précédemment obtenu est introduit dans un ballon de 250 mL contenant 130 mL de

toluène. Le mélange résultant est chauffé à 95 °C durant 15 minutes et refroidi à 80 °C. 40 mL d'hexane y sont ajoutés. La température du milieu est alors ramenée -5 °C. Les cristaux formés sont filtrés sur le fritté n° 4, rincés par 100 mL d'hexane et séchés au dessiccateur.

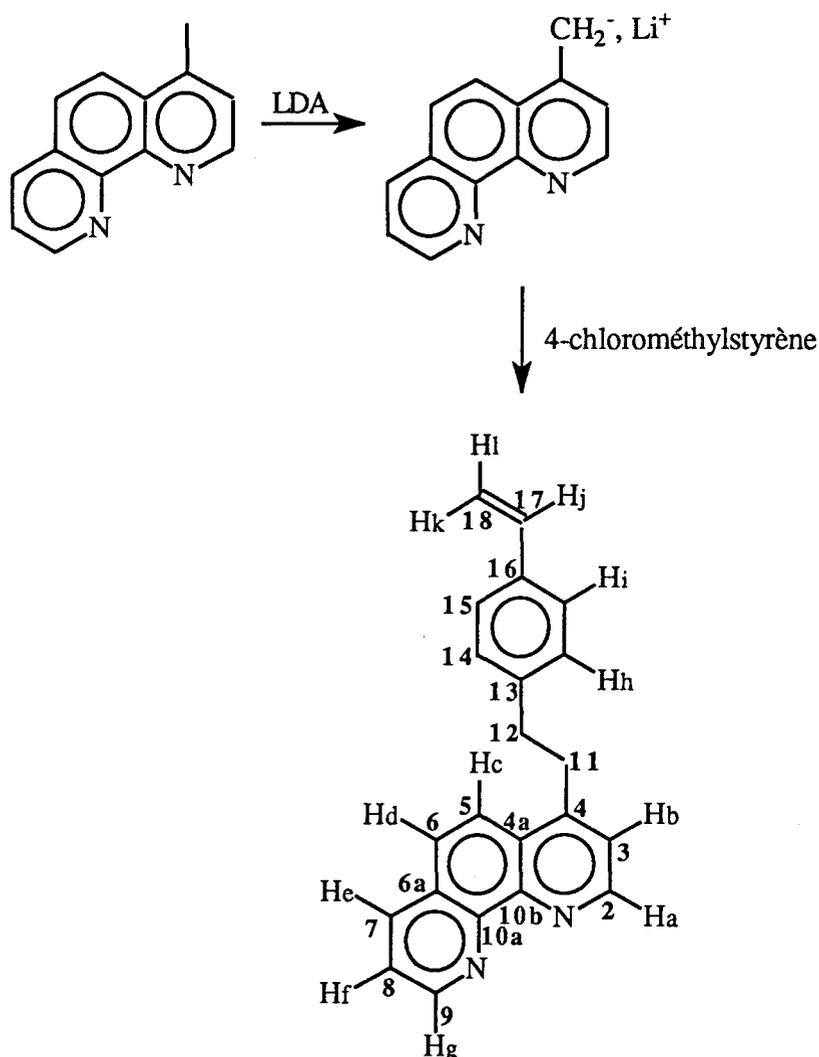
Nous recueillons ainsi 20 g de 4-méthyl-1, 10-phénanthroline, soit un rendement de 66 %. La structure de ce composé a pu être vérifiée par étude de ses spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C .

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm. : 2,65 (3H ; d, $J = 0,9$ Hz), 7,34 (1H ; H_b , dd, $J = 4,5$ et $0,9$ Hz), 7,50 (1H ; H_f ; dd, $J = 8,1$ et $4,4$ Hz), 7,66 (1H ; H_c ; d, $J = 9,1$ Hz), 7,85 (1H ; H_d ; d, $J = 9,1$ Hz), 8,11 (1H ; H_e ; dd, $J = 8,1$ et $1,7$ Hz), 8,95 (1H ; H_a ; d, $J = 4,5$ Hz), 9,10 (1H ; H_g ; dd, $J = 4,4$ et $1,7$ Hz),

^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm. : 19,00 (-CH₃), 149,79 (C_2), 124,06 (C_3), 144,18 (C_4), 128,01 (C_{4a}), 125,93 (C_5), 122,41 (C_6), 128,01 (C_{6a}), 135,71 (C_7), 122,81 (C_8), 150,22 (C_9), 146,45 (C_{10a}), 145,87 (C_{10b}).



Synthèse de la 4-(4-vinylphénéthyl)-1, 10-phénanthroline



Dans un ballon tricol de 250 mL, sont introduits sous azote 3,2 mL de diisopropylamine(0,023 mole) et 20 mL de THF anhydre. La solution obtenue est refroidie à 0°C et 11,5 mL d'une solution de butyllithium 2M (0,023 mole) y sont ajoutés. Après 15 minutes d'agitation, une solution composée de 4 g de 4-méthyl-1, 10 phénanthroline (0,021 mole) dans 100 mL de THF anhydre est additionnée en 2 minutes dans le milieu. La température est ensuite maintenue 2 heures à 0°C puis est abaissée à -15°C. 3 mL de 4-chlorométhylstyrène (0,021 mole) sont additionnés avant de ramener lentement le mélange réactionnel à température ambiante. L'agitation est ainsi maintenue durant 24 heures.

Par la suite, le milieu est hydrolysé par 60 mL d'eau et extrait par trois fois 150 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, traitées par deux fois 150 mL d'eau saturée en chlorure de sodium et deux fois 150 mL d'eau, séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite en présence de 0,05 g de charbon actif. Le concentré est alors filtré et le charbon actif rincé par 50 mL de dichlorométhane. Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif et 80 mL d'acétate d'éthyle y sont ajoutés. La formation d'un précipité est observée. Ce dernier est filtré sur un fritté de porosité N°4 et rincé par 30 mL d'acétate d'éthyle. Finalement, nous recueillons 4,49 g de 4-(4-vinylphényl)-1, 10-phénanthroline, ce qui correspond à un rendement de 69 %. La structure de ce composé a été confirmée par analyse de ses spectres RMN ^1H et de ses spectres RMN ^{13}C .

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm. : 2,96 (2H ; $-\text{CH}_2-$; t, $J = 7,6$ Hz), 3,29 (2H ; $-\text{CH}_2-$; t, $J = 7,6$ Hz),

5,14 (1H ; H_k ; d, $J = 10,9$ Hz), 5,64 (1H ; H_l ; d, $J = 17,6$ Hz),

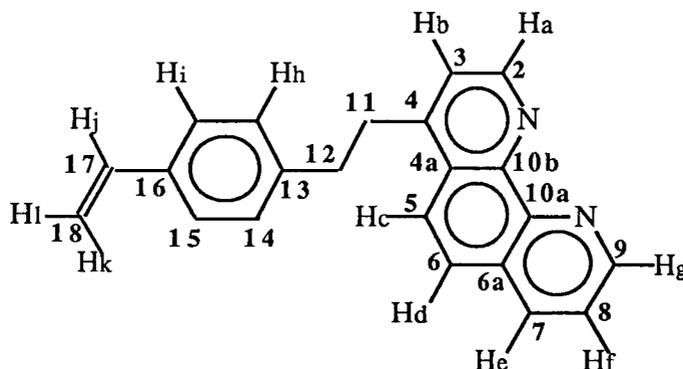
6,61 (1H ; H_j ; dd, $J = 17,6$ Hz et $10,9$ Hz), 7,03 (2H ; H_h ou H_i ; d, $J = 7,3$ Hz),

7,25 (3H ; H_b et H_h ou H_i ; d, $J = 6,5$ Hz), 7,50 (1H ; H_f ; dd, $J = 7,9$ Hz et $4,2$ Hz),

7,66 (1H ; H_c ; d, $J = 9,1$ Hz), 7,90 (1H ; H_d ; d, $J = 9,1$ Hz), 8,10 (1H ; H_e ; d, $J = 7,9$ Hz),

8,96 (1H ; H_a ; d, $J = 3,8$ Hz), 9,11 (1H ; H_g ; d, $J = 4,2$ Hz).

^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm. : 149,89 (C_2), 121,99 (C_3), 146,50 (C_4), 127,75 (C_{4a} ou C_{6a}), 126,18 (C_5), 122,95 (C_6), 128,08 (C_{4a} ou C_{6a}), 135,76 (C_7), 123,17 (C_8), 150,32 (C_9), 147,26 (C_{10a}), 147,00 (C_{10b}), 34,27 (C_{11} ou C_{12}), 36,11 (C_{11} ou C_{12}), 140,28 (C_{13}), 128,56 (C_{14}), 126,37 (C_{15}), 135,76 (C_{16}), 136,46 (C_{17}), 119,39 (C_{18}).

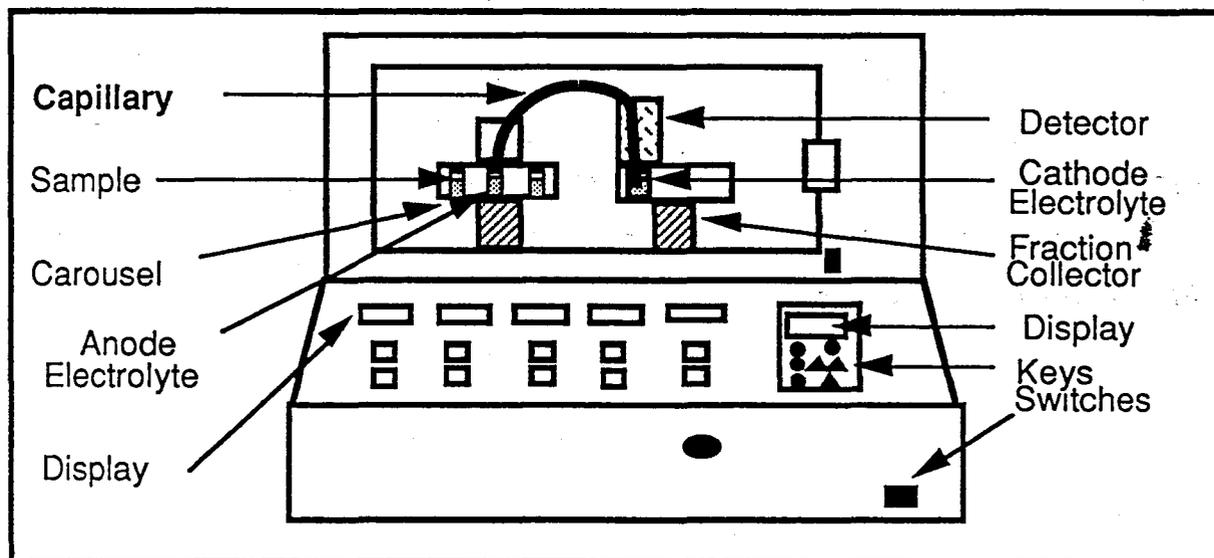


WATERS ION ANALYSIS METHOD

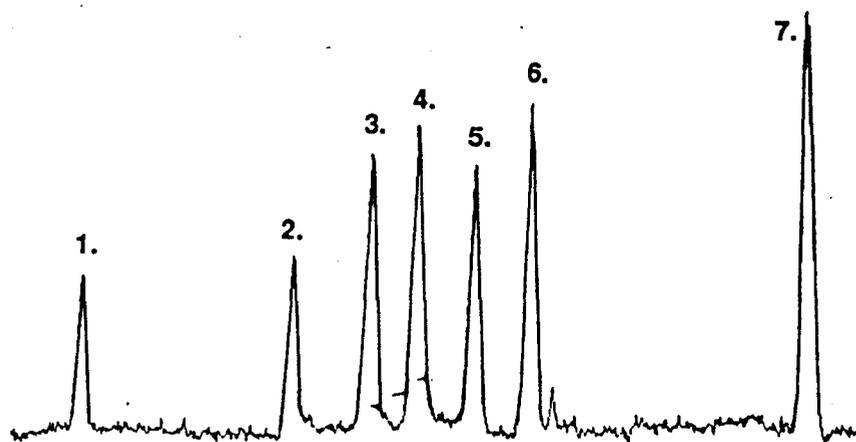
**Capillary Ion Analysis Method - General Cations
UVCat-1 Electrolyte**

P/N 54793

INSTRUMENTATION



CONDITIONS

Instrument: Quanta™ 4000**Electrolyte:** 5.0mM UV Cat-1/6.5mM HIBA,
natural pH, (pH 4.4)**Capillary:** Fused Silica (60cm X 75µm)**Power Supply:** Positive Voltage**Applied Voltage:** 20 KV**Current:** ~4 µAmp**Hydrostatic Injection:** 10cm height for 30 seconds**Detection:** UV at 214nm (Zn lamp)**Range:** 0.002 AU**Detector Polarity:** Negative**Temperature:** Ambient**Data:** 820 Data System**Time Constant:** 0.3 seconds**Sample Rate:** 20 points/secondWORKING STANDARD

1. Potassium	0.8 PPM
2. Barium	1.5 PPM
3. Strontium	1.5 PPM
4. Calcium	0.7 PPM
5. Sodium	0.6 PPM
6. Magnesium	0.4 PPM
7. Lithium	0.2 PPM

3.3

Time (min)

6.5

ELECTROLYTE PREPARATION

To a 100-ml plastic beaker with a clean magnetic stirrer bar add:

100 ml Milli-Q water (or 18 megohm equivalent)
0.068 g α -Hydroxyisobutyric acid (HIBA)

Stir to create a vortex with the water that just touches the stir bar, then add:

64 μ l of UV Cat-1 (deliver to the center of the vortex)

Mix thoroughly and filter with a 0.45 μ m HV filter. This results in a UV Cat-1 electrolyte of pH 4.4 which may be stored, ready-made, for several months.

STANDARD PREPARATION

I. Concentrated Standard

1000 ppm K ⁺	0.191 g KCl (ACS) +/- 0.001 g
1000 ppm Ba ⁺²	0.178 g BaCl ₂ ·2H ₂ O (ACS) +/- 0.001 g
1000 ppm Sr ⁺²	0.242 g Sr(NO ₃) ₂ (ACS) +/- 0.001 g
1000 ppm Ca ⁺²	0.589 g Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (ACS) +/- 0.001 g
1000 ppm Na ⁺	0.254 g NaCl (ACS) +/- 0.001 g
1000 ppm Mg ⁺²	1.055 g Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (ACS) +/- 0.001 g
1000 ppm Li ⁺	0.604 g LiOH·H ₂ O (ACS) +/- 0.001 g

Prepare separate standard concentrates by diluting each of the above to 100 ml with Milli-Q water using plasticware. Concentrate may be stored for up to six months before replacement.

II. Working Standard

Dilute the following amounts of each cation concentrate with Milli-Q water in a plastic 1000-ml volumetric flask to result in the working standard. Prepare fresh working standard weekly.

<u>Analyte</u>	<u>Amount of Concentrate</u>	<u>Working Standard</u>
Potassium	0.80 ml	0.8 ppm
Barium	1.50 ml	1.5 ppm
Strontium	1.50 ml	1.5 ppm
Calcium	0.70 ml	0.7 ppm
Sodium	0.60 ml	0.6 ppm
Magnesium	0.40 ml	0.4 ppm
Lithium	0.20 ml	0.2 ppm

DETECTION LIMITS:

2 x Baseline Noise

Analyte	PPB
Potassium	220.
Barium	380.
Strontium	260.
Calcium	100.
Sodium	96.
Magnesium	55.
Lithium	18.

METHODS DEVELOPMENT GUIDELINES:

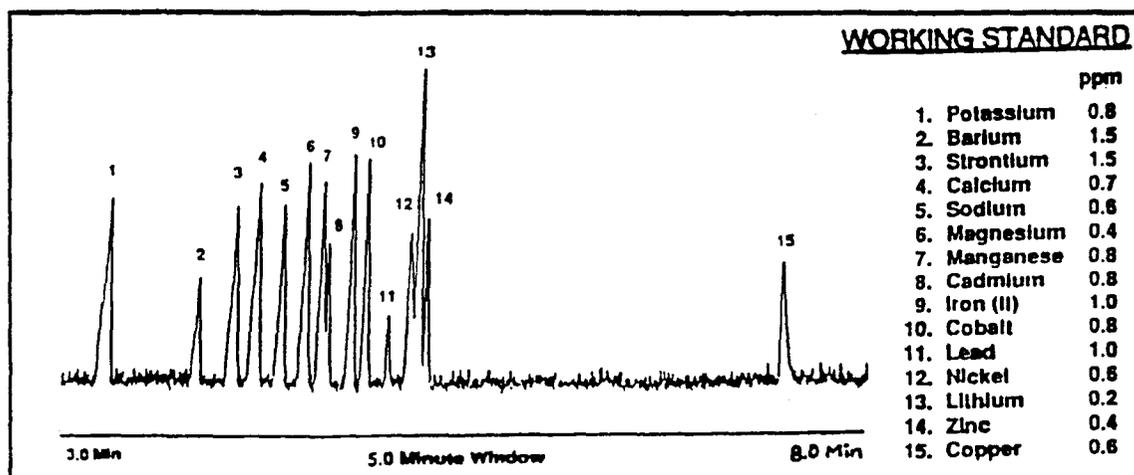
The electrolyte composition described will analyze for alkali and alkaline earth cations. Transition metals have also been determined with this method and a representative separation is shown below. Note: ammonium comigrates with potassium and requires different electrolyte conditions.

Only volumetric flasks made of plastic such as polypropylene or polymethylpentene should be used. Sample containers should be HDPE, polypropylene, or polymethylpentene. Note: some plastics may have residual zinc stearate contamination (added as plastic mold releasing agent) and may require soaking in nitric acid before use.

The running current is very low, only 4 to 5 μA at 20 KV which minimizes Joule heating and baseline noise. However, the low running current limits the range of utilizing the sample stacking principle which effectively condenses the analytes into a narrow band in the sample slug (works for samples that are more dilute than the electrolyte). To maximize separation efficiency, dilute your samples with 18 M Ω (Milli-Q) water to bring the concentrations into the low ppm concentration range. To increase sample stacking range, double the electrolyte strength to 10 mM UV Cat-1/13 mM HIBA (pH 4.4).

FURTHER APPLICATIONS:

Conditions as indicated on page 1.





COMMENTS:

1. For the 6-12 sample carousel, use the carousel in the 6 sample mode and use 4-ml vials filled to the base of the neck with electrolyte. For the 20 position carousel, fill the electrolyte reservoirs with 18-20 ml of electrolyte.
2. Set extra parameters 96 (Cur) and 97 (Con) to zero on Quanta 4000 if ground fault error appears. Note that parameter 96 defaults to 1 when instrument is powered down and must be reset upon power up.
3. Always use fresh electrolyte with each carousel-load of samples. At least 5 injections may be run from each 2-ml electrolyte vial.
4. Preconditioning of the capillary with base is not recommended.
5. Use only plastic vials for the sample/electrolyte carousel (left). Glass scintillation vials can be used on the receiving side (right) without any problems.