

Étude comparative du comportement électrochimique de l'or et du fer par voltammétrie cyclique sur électrode de pâte de carbone en vue de l'analyse d'un minerai

Moussa Bagha DIEDHIOU*, Mahy DIAW, Démo KOITA,
Cheikhou KANE et Codou Guèye MAR DIOP

*Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires, Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar,
BP 5085 Dakar-Fann, Université Cheikh Anta Diop, Sénégal*

* Correspondance, courriel : diebagha@yahoo.fr

Résumé

Une Electrode de Pâte de Carbone (EPC), à liant électrolytique et ayant un composé électroactif incorporé est utilisée avec succès pour l'étude d'un minerai par Voltammétrie Cyclique (VC). Dans un premier temps, les comportements électrochimiques de l'oxyde d'or (Au_2O_3) et du sulfate de fer ($FeSO_4$) ont été observés et les potentiels de pic de ces deux substrats solides furent identifiés à des positions différentes. Ensuite, l'analyse de l'échantillon de minerai géologique dans les mêmes conditions, en milieu HCl 2 M comme électrolyte support et à la vitesse de $0,001 V.s^{-1}$ a fourni un couple de pics conjugués attribuables à la présence d'un élément électroactif. La comparaison de ces pics avec ceux de Au_2O_3 et de $FeSO_4$ a permis d'identifier l'élément comme étant du fer. Ce qui fut confirmé par un résultat fournis par spectrométrie de fluorescence X. L'étude a montré que le système électrochimique mis en jeu est quasi-réversible et que le processus à l'électrode est une adsorption.

Mots-clés : *électrochimie, voltamétrie cyclique, électrode de pâte de carbone, or, fer, minerai.*

Abstract

Comparative study of the electrochemical behavior of gold and iron by cyclic voltammetry at carbon paste electrode towards analysis of ore

A carbon paste electrode (CPE) with an electrolytic binder and incorporated electroactive compound has been successfully used for the study of an ore by cyclic voltammetry (CV). Initially, the electrochemical behavior of gold oxide (Au_2O_3) and iron sulfate ($FeSO_4$) were observed and the peak potentials of these two solid substrates were identified at different positions. Then the analysis of geological ore sample under the same conditions, with 2M HCl as supporting electrolyte and at $0.001 V.s^{-1}$ scan rate, provided a pair of conjugated peaks that reflect the presence of an electroactive element. The comparison of these peaks with the ones of Au_2O_3 and $FeSO_4$ makes it possible to identify the electroactive element as iron. This was confirmed by a result obtained using x-ray fluorescence. The couple involved is a quasi-reversible system and the scan rate effect was found to be adsorption-controlled electrode process.

Keywords : *electrochemistry, cyclic voltammetry, carbon paste electrode, gold, iron, ore.*

1. Introduction

Avec des besoins de plus en plus grandissants en matières premières, notamment en or et en fer, une attention particulière est accordée aux méthodes d'exploitation et de valorisation de ces ressources. Ces minéraux métallifères sont dotés de propriétés oxydo-réductrices. De ce fait, plusieurs méthodes analytiques s'appuyant sur ces propriétés ont été préconisées pour l'étude de ces derniers. Ces techniques électrochimiques sont essentiellement basées sur l'Electrode de Pâtes de Carbone (EPC) [1, 2]. Ce capteur a connu beaucoup de succès depuis sa première mise en œuvre en 1958 par [3]. Il y a deux catégories de pâte de carbone : les pâtes de carbone avec liant organique, non conducteur (huile de paraffine et de silicone) [4 - 9] et les pâtes à liant électrolytique (acides dilués : HCl, H₂SO₄) [10, 11]. Ces dernières sont plus commodes pour l'étude du comportement électrochimique des substances à l'état solide puisqu'elles permettent une analyse quantitative grâce à la transformation totale qui s'opère dans la pâte [12 - 14]. En plus d'assurer un contact permanent à l'interface avec la matière électroactive, permettant d'obtenir des résultats fiables et reproductibles [15], l'EPC peut fournir des résultats représentatifs de l'état solide des éléments étudiés contrairement à certaines méthodes physiques et chimiques qui procèdent nécessairement à une mise en solution préalable de la substance à analyser. Ce travail porte sur l'utilisation d'une électrode de pâte de carbone pour une étude qualitative du comportement électrochimique de l'or et du fer, puis son application à la caractérisation d'un minerai.

2. Matériel et méthodes

2-1. Réactifs et produits chimiques

Obtenu de Merck, le sulfate de fer (II) FeSO₄.7H₂O, mini. 99,5 %, de qualité Pro analysé a servi d'échantillon pour les premières analyses. L'oxyde d'or utilisé contient jusqu'à 85 - 86 % de Au, et est un produit de Aldrich Chem. L'acide chlorhydrique a été acheté chez Charlau. Les solutions diluées sont préparées avec de l'eau distillée. La poudre de graphite pur (grade II), est un produit de JMC (Johnson Matthey Chemicals Limited). Un échantillon naturel de minerai provenant de la zone minière du Sénégal oriental et fourni par la société minière Randgold / Sénégal a été utilisé pour cette étude.

2-2. Appareillage

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat Uniscan Instruments PG580, relié à un ordinateur de type Pentium (R) 4, CPU 2,60 GHz, RAM 256 Mo, de marque HP. Les paramètres expérimentaux sont contrôlés par le logiciel UiEchim Version 1.64. Une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes a été utilisée à température ambiante. Une électrode de pâte de carbone préparée au laboratoire a servi d'électrode de travail. Une électrode au calomel saturé (Hg/Hg₂Cl₂/KCl, sat.) REF 421, et une électrode à bout de platine ont été utilisées respectivement comme électrode de référence et contre électrode.

2-3. Préparation de l'électrode de pâte de carbone

L'électrode de pâte de carbone a été préparée en mélangeant dans un mortier 95 % de poudre de graphite et 5 % de l'échantillon électroactif à analyser (Au₂O₃, FeSO₄ ou minerai) finement broyé. 20 µL de HCl 2 M ont été pipetés puis ajoutés au mélange comme liant [16]. L'ensemble est malaxé jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. La pâte obtenue est introduite dans la cavité de l'électrode. Du gel de silice a été utilisé pour fermer la cavité et éviter que la pâte diffuse hors de la dite cavité une fois l'électrode immergée dans l'électrolyte. Dans ce travail, la vitesse de balayage de potentiel appliquée est de 1 mV/s.

3. Résultats et discussion

3-1. Détermination du domaine électrochimique de l'électrode de travail

L'analyse d'une pâte vierge, constituée uniquement de poudre de carbone et de liant (HCl 2 M) a permis de déterminer la fenêtre d'électroactivité de notre électrode de travail, c'est-à dire le domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant, ou l'électrolyte support, ne subit pas de réaction d'oxydoréduction; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée. La courbe illustrée à la **Figure 1** donne le résultat obtenu.

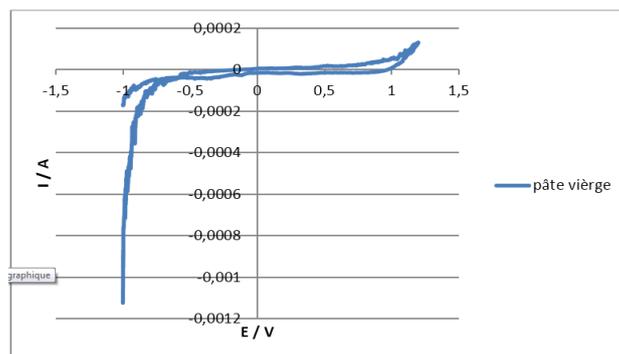


Figure 1 : Courbe de courant résiduel : carbone 40 mg; électrolyte HCl 2M, $v = 1 \text{ mV/s}$

Ce graphe traduit l'absence de réaction électrochimique et prédit que tout pic qui sera ensuite observé dans ce domaine avec les mêmes conditions, sera attribué à l'existence d'un élément réactif dans l'échantillon mêlé au carbone lors de la préparation de la pâte. La fenêtre d'électroactivité s'étend donc sur environ 2 V, de -1 à +1,2 V.

3-2. Comportement électrochimique de l'oxyde d'or en milieu HCl 2M

Le comportement de l'électrode en présence d'oxyde d'or pur (Au_2O_3) a été étudié en incorporant une pâte (40 mg) constituée de poudre de graphite et d'oxyde d'or pur (selon le ratio 19 : 1) avec 20 μL de HCl 2M comme liant. La **Figure 2** montre le voltammogramme obtenu.

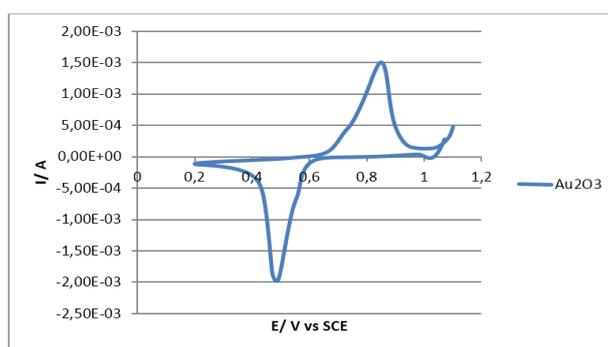
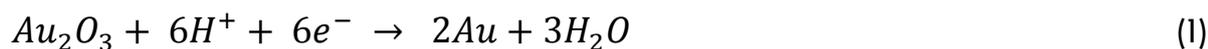


Figure 2 : Voltammogramme d'oxyde d'or ; milieu HCl 2M ; $v = 1 \text{ mV/s}$

Au premier balayage cathodique des potentiels, un pic de réduction a été enregistré à 0,480 V *vs ecs*. Des valeurs similaires ont été rapportées dans la littérature pour la réduction de Au (III) [2] et la réduction de AuCl_4^- [17]. La réaction électrochimique probable, liée à la réduction Au_2O_3 en Au fut mentionnée par [18] et correspondrait à l'**Équation (1)**:



Au balayage retour, un pic d'oxydation est observé à 0,850 V *vs ecs*. Cette valeur est inférieure au potentiel d'oxydation (1,5 V) correspondant à l'Équation (2). Ce qui pourrait traduire la formation du complexe AuCl_4^- conformément à l'Équation (3).



Ainsi, la formation d'un complexe entre les ions Cl^- et Au^{3+} , a permis de rabaisser le potentiel d'oxydation et a donné par conséquent, la possibilité d'observer l'oxydation de l'or dans la fenêtre d'électroactivité précédemment définie.

3-3. Comportement électrochimique du FeSO_4 en milieu HCl 2 M

Le comportement électrochimique du fer est étudié en utilisant des cristaux de sulfate de fer (FeSO_4) comme élément électroactif dans la pâte préparée comme précédemment énoncé. Les résultats obtenus à la suite d'une vitesse de balayage de $0,001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, sont illustrés à la **Figure 3**.

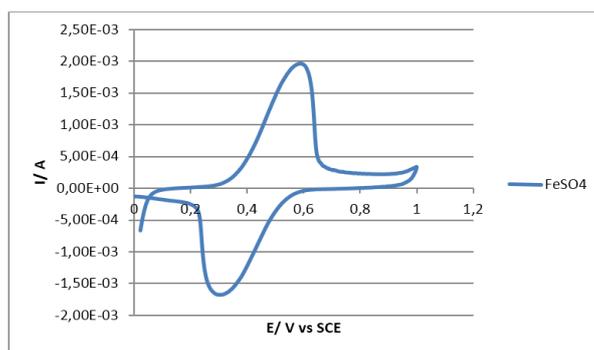


Figure 3 : Voltammogramme de FeSO_4 ; électrolyte HCl 2 M; $v = 1 \text{ mV/s}$

Le balayage dans le sens positif des potentiels fournit un pic anodique $E_{\text{pa}} = 0,585 \text{ V vs ecs}$. Cette valeur est comparable à celle rapportée par [19] pour l'oxydation des boues de fer dans des eaux usées, en milieu HCl . Le balayage inverse (sens négatif) donne un potentiel de pic cathodique $E_{\text{pc}} = 0,305 \text{ V}$. Ces pics correspondent au couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Le mécanisme réactionnel peut être décrit par les **Équations (4) et (5)**:



Il y a eu d'abord une dissociation du sulfate de fer en Fe^{2+} , puis oxydation des ions fer(II) en ions Fe^{3+} suivie de la réduction de ces derniers.

3-4. Comportement électrochimique du minéral

À la suite des résultats ci-dessus, la performance d'une telle électrode a été évaluée par la caractérisation d'un échantillon géologique, susceptible de contenir des proportions de fer ou d'or. Le voltammogramme

enregistré à la **Figure 4** montre deux pics conjugués révélateurs de la présence d'un élément électroactif prédominant dans le minerai. Au balayage anodique un pic d'oxydation $E_{pa} = 0,570 \text{ V vs ecs}$, a été enregistré avec une intensité maximale $I_{pa} = 3,20 \cdot 10^{-04} \text{ A}$. L'exploration des potentiels cathodiques, fournit le pic de réduction $E_{pc} = 0,320 \text{ V vs ecs}$ dont le courant de pic est $I_{pc} = -3,05 \cdot 10^{-04} \text{ A}$. Le calcul de la moyenne des potentiels de pic donne $(E_{p_{ox}} + E_{p_{red}})/2 = 0,44 \text{ V vs ecs}$. Cette valeur est comparable au potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} en milieu HCl rencontré dans la littérature [1].

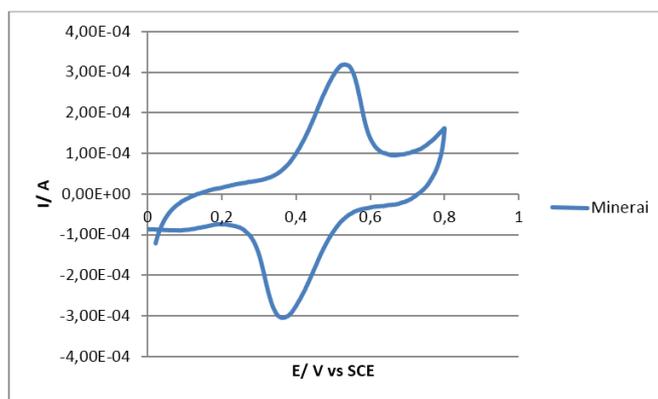


Figure 4 : Voltammogramme du minerai ; électrolyte HCl 2M ; $v = 1 \text{ mV/s}$

En vue d'identifier l'élément électroactif responsable de ces transformations électrochimiques, il a été procédé au niveau de la **Figure 5**, à une comparaison des positions des pics observés sur le minerai avec celles des pics de l'or et du fer. Les positions des pics de l'or sont complètement décalées comparées à celles du minerai. Par contre, le voltammogramme de $FeSO_4$ présente un profil similaire à celui du minerai avec des valeurs de potentiel de pic très proches (**Tableau 1**)

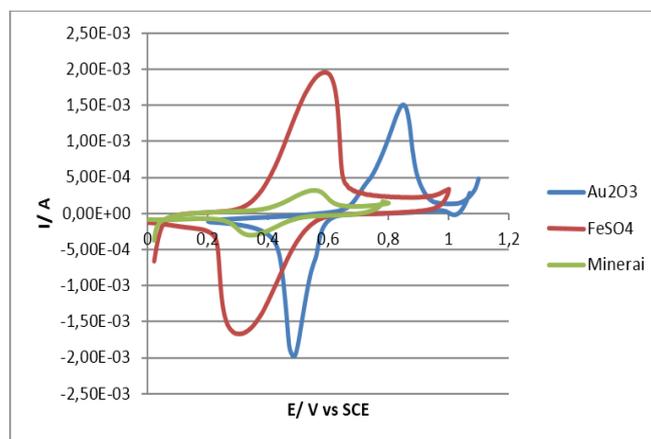


Figure 5 : Voltammogrammes de Au_2O_3 (bleu); $FeSO_4$ (rouge) et du minerai (vert), $v = 1 \text{ mV/s}$, HCl 2M

Tableau 1 : Potentiels de pics en milieu HCl 2 M

	$E_{pa} \text{ (V)}$	$E_{pc} \text{ (V)}$	$\Delta E_p \text{ (V)}$
Au₂O₃	0,850	0,480	0,370
FeSO₄	0,585	0,305	0,280
Minerai	0,570	0,320	0,250

Avec une telle analogie, il en résulte que l'échantillon de minerai contient du fer. Ce résultat est confirmé par une méthode physique. En effet, l'échantillon a été analysé en utilisant la spectrométrie de fluorescence X. Le spectre obtenu (**Figure 6**) prouve la prépondérance du fer.

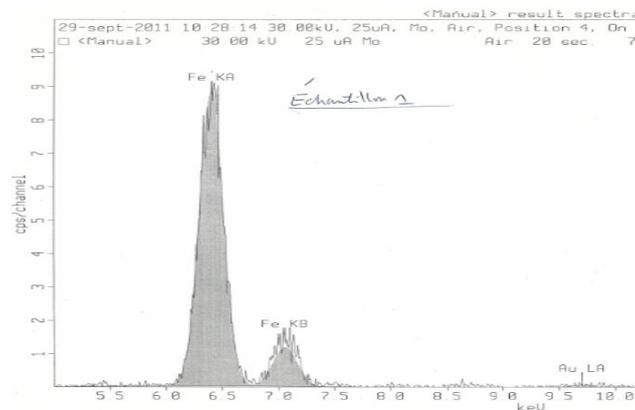


Figure 6 : Spectre de fluorescence X de l'échantillon de minerai

3-5. Nature des systèmes électrochimiques mis en jeu

La comparaison des potentiels de pics du minerai avec ceux trouvés dans la littérature permet d'établir un rapprochement avec le comportement électrochimique de Fe_2O_3 [20, 21]. Par conséquent, nous adoptons le même mécanisme réactionnel, basé sur la théorie des électrodes de pâte de carbone. Cette théorie stipule que l'électrode se comporte comme une couche mince [21]. L'espèce électroactive solide subit une solubilisation électrochimique ou chimique, suivie de la réduction ou de l'oxydation de la fraction soluble. Le mécanisme suivant (**Équations 6 et 7**), mettant en jeu le système Fe^{3+}/Fe^{2+} est donc proposé [20, 22] :



Tableau 2 : Intensités de pics

	Ipa (A)	Ipc (A)	Ipa/Ipc
Au₂O₃	15,04E-04	-19,64E-04	-0,766
FeSO₄	19,6E-04	-16,7E-04	-1,174
Minerai	3,20E-04	-3,05E-04	-1,049

3-6. Effet de la vitesse de balayage

Pour mieux comprendre le phénomène d'électro-oxydation du minerai, le processus à la surface de l'électrode a été étudié en variant la vitesse de balayage entre 1 et 16 mV/s. Comme indiqué sur la **Figure 7**, l'intensité du courant de pic croît avec la vitesse de balayage du potentiel. Il a été noté également que lorsque la vitesse augmente, les potentiels de pics anodiques se déplacent vers les valeurs positives alors que ceux des pics cathodiques sont déplacés en sens inverse. Le tracé du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage (**Figure 8**) est linéaire. Le **Tableau 2** montre que le rapport des intensités de pics anodique et cathodique (Ipa/Ipc) est proche de l'unité et que l'écart entre les potentiels de pics (ΔE_p) est supérieur ou égale à 200 mV

pour tous les cycles, ce qui renvoie à un système quasi-réversible [23]. Bien que les analyses portent sur des substrats solides, les données empiriques concordent avec des comportements observés en électrochimie en solution et qui traduisent un processus d'électrode contrôlé par une adsorption [24, 25].

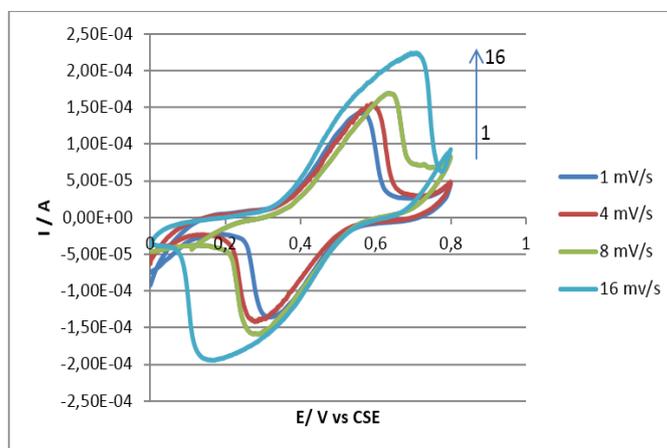


Figure 7 : Voltammogrammes du minerai à différentes vitesses de balayage, HCl 2 M

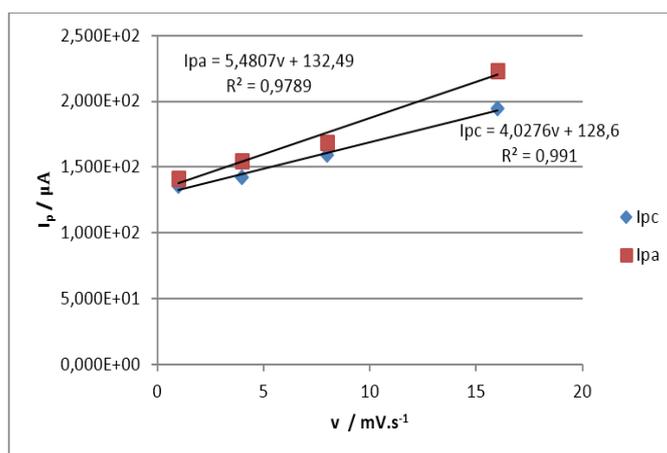


Figure 8 : Courants de pics en fonction de la vitesse de balayage

4. Conclusion

L'utilisation de la VC sur électrode de pâte de carbone s'est avérée pratique pour la caractérisation des substrats à l'état solide. Avec cette méthode, les comportements électrochimiques sur EPC de Au_2O_3 et du $FeSO_4$ ont été observés avec succès. L'analyse du minerai dans les mêmes conditions a fourni deux pics conjugués. Les valeurs des potentiels de pics trouvées, $E_{pa} = 0,570$ V et $E_{pc} = 0,320$ V, sont comparées à celles de l'oxyde d'or ($E_{pa} = 0,850$ V ; $E_{pc} = 0,480$ V) et du sulfate de fer ($E_{pa} = 0,585$ V ; $E_{pc} = 0,305$ V) obtenus dans ce travail. Il en résulte une similarité entre le minerai et le $FeSO_4$ qui laisse présager une présence prépondérante du fer dans l'échantillon géologique. Ce dernier présente une courbe qui renvoie à un système quasi-réversible. L'optimisation de quelques paramètres quantitatifs et l'utilisation d'une électrode de pâte de carbone modifiée pour augmenter la sensibilité et la sélectivité sont envisageables.

Références

- [1] - Z. Z. SHARARA, O. VITTORI, and B. DURAND, "Electrochemical oxidation of divalent iron mixed oxides using carbon paste electrodes". *Electrochimica Acta*, Vol. 29, N°12 (1984) 1689 - 1693.
- [2] - P. ENCINAS BACHILLER et al., "Voltammetric method for distinguishing between electrochemical reactions involving solid or dissolved analytes within carbon paste electrodes", *Journal of electroanalytical Chemistry*, Vol. 424, (1997) 217 - 220.
- [3] - R. N. ADAMS, "Carbon Paste Electrodes", *Anal Chem.*, Vol. 30, N° 9 (1958) 1576.
- [4] - A. E. ELSHERIEF, "A study of the electroleaching of manganese ore", *Hydrometallurgy*, Vol. 55 (2000) 311 - 326.
- [5] - S. E. BAGHBAMIDI et al., "Modified Carbon Nanotube Paste Electrode for Voltammetric Determination of Carbidopa, Folic Acid, and Tryptophan", *Journal of Analytical Methods in Chemistry* Vol. 2012, Article ID 305872, (2012) 8 p.
- [6] - S. B. TANUJA et al., "Electrochemical Response of Dopamine in Presence of Uric Acid at Pregabalin Modified Carbon Paste Electrode: A Cyclic Voltammetric Study", *J. Anal. Bioanal. Tech.*, 7 (2016) 297.
- [7] - J. M. F. ÁLVAREZ, et al., "Modified Carbon Paste Electrodes Used to Evaluate the Retention Properties of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ on Biosolids, Soils and Biocomposites" *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 2066 - 2084.
- [8] - SAYED. I. M. ZAYED, HASSAN. A. M. ARIDA , "Preparation of Carbon Paste Electrodes and Its Using in Voltammetric Determination of Amiloride Hydrochloride Using in the Treatment of High Blood Pressure" *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 1340 - 1348.
- [9] - SERGE F. MBOKOU et al, "Electroanalytical Performance of a Carbon Paste Electrode Modified by Coffee Husks for the Quantification of Acetaminophen in Quality Control of Commercialized Pharmaceutical Tablets" *International Journal of Electrochemistry*, Volume 2016, Article ID 1953278 (2016) 10 p.
- [10] - M. DIAW et al., "Electrochemical Behaviour of Gold at the Carbon Paste Electrode: Application to the Gold Ore Analysis", *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, Vol. 15, N°1 (2001) 1 - 8.
- [11] - A. ANDRIAMANANA, M. LAMACHE, D. BAUER, "Etude Electrochimique de Différentes Ilménites", *Anal. Chem.*, Vol. 29, N°8 (1984) 1051 - 1054.
- [12] - ROSELYNE FREOUR, "Etude de l'oxydo-réduction des oxydes de fer Fe₂O_{3y} et Fe₃O₄ et de poudre de fer incorporée dans une pâte de carbone. Influence de la nature du liant électrolytique", *Électrochimica Acta*, Vol. 30, N°6 (1985) 795 - 798.
- [13] - J. M. LECUIRE, "Réduction électrochimique des oxydes de fer: Application à la mesure de non stoechiométrie", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 66, N°3 (1975) 195 - 205.
- [14] - F. A. SCHULTZ et T. KUWANA, "Electrochemical studies of organic compounds dissolved in carbon-paste electrodes", *J. electroanal Chem.*, Vol. 10, N°2 (1965) 95 - 103.
- [15] - M. T. MOUHANDESS et al., "Some advantages of carbon paste electrodes in the morphological study of finely divided iron oxides", *Journal of Materials Science*, Vol. 20, (1985) 3289 - 3299.
- [16] - B. LACK et al., "Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of gold(III) in the presence of yeast mannan", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 385, (1999) 393 - 399.
- [17] - M. B. GONZÁLEZ GARCÍA, and A. COSTA GARCÍA, "Adsorptive stripping voltammetric behaviour of colloidal gold and immunogold on carbon paste electrode", *Bioelectrochemistry and bioenergetics*, Vol. 38, N°2 (1995) 389 - 395.
- [18] - M. RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ et al., "The influence of cupric ions on shape of potentiodynamic curves obtained on 18 K gold", *Journal of Mining and Metallurgy*, Vol. 38, N°(3-4) B (2002) 143 - 152.
- [19] - E. BARRADO et al., "Electrochemical study of iron ferrite sludge obtained under the conditions proposed for the purification of waste-water at a carbon-paste electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 441, (1998) 227 - 235.

- [20] - P. ENCIAS et al., "Electrochemical study of iron (II) and iron (III) compound mixtures in the solid state. Application to magnetite characterization", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 371, (1994) 161 - 166.
- [21] - J. M. LECUIRE and Y. PILLET, "Thin-layer coulometry: Application to the measurement of the iron oxide stoichiometry", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 91, N°1 (1978) 99 - 106.
- [22] - A. DOMÉNECH-CARBO et al., "Electrochemical Study of Iron Oxide Deposits in Weathered Archaeological Glass", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 3, (2008) 609 - 630.
- [23] - A. A. ENSAFI, M. TAEI, T. KHAYAMIAN, "A differential pulse voltammetric method for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using poly (3-(5-chloro-2-hydroxyphenylazo)-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid) film modified glassy carbon electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 633, N°1 (2009) 212 - 220.
- [24] - SHU-HONG YU AND GUANG-CHAO ZHAO, "Preparation of Platinum Nanoparticles-Graphene Modified Electrode and Selective Determination of Rutin", *International Journal Of Electrochemistry*, Vol. 2012, Article ID 431253, (2012) 6 p.
- [25] - N. S. GADHARI et al., "Potentiometric stripping analysis of antimony based on carbon paste electrode modified with hexathia crown ether and rice husk", *Analytica Chimica Acta*, Vol.703, N°1 (2011) 31 - 40.