



**HAL**  
open science

# Traitement électrochimique des eaux usées chargées en polluants émergents utilisant des anodes innovantes à coût maîtrisé

Yasmine Ben Osman

## ► To cite this version:

Yasmine Ben Osman. Traitement électrochimique des eaux usées chargées en polluants émergents utilisant des anodes innovantes à coût maîtrisé. Catalyse. Université de Haute Alsace - Mulhouse; Université de Carthage (Tunisie), 2022. Français. NNT : 2022MULH5186 . tel-03922982

**HAL Id: tel-03922982**

**<https://theses.hal.science/tel-03922982v1>**

Submitted on 4 Jan 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE ED 182**

**Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse CNRS UMR7361 - UHA  
Centre de Recherches et des Technologies des Eaux – Université de Carthage**

# **THÈSE de DOCTORAT**

présentée par :

**Yasmine BEN OSMAN**

soutenue le : 22 Février 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Haute Alsace**

Discipline/ Spécialité : **Chimie des Matériaux**

**Traitement électrochimique des eaux  
usées chargées en polluants émergents  
utilisant des anodes innovantes à coût  
maîtrisé**

**THÈSE dirigée par :**

**Monsieur BERLING Dominique**

Professeur des Universités, Université de Haute Alsace

**THÈSE codirigée par :**

**Madame AKROUT Hanene**

Maitresse de Conférences-HDR, Centre de Recherches et  
des Technologies des Eaux (Technopole de Borj Cedria),  
Université de Carthage

**RAPPORTEURS :**

**Madame DEBIEMME-CHOUVY Catherine**

**Monsieur MNIF Amine**

Directrice de Recherches, Sorbonne Université

Maître de Conférences, Université de Tunis El Manar

**EXAMINATRICES :**

**Madame CAUSSAT Brigitte**

**Madame LATROUS Latifa**

Professeure des Universités, Institut National Polytechnique  
de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier

Professeure des Universités, Institut Préparatoire aux  
Etudes d'Ingénieurs El Manar, Université Tunis El Manar



*Je dédie cette thèse,*

*A mes chers parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant mes études.*

*A mon frère ainsi qu'à tous les membres de ma famille.*

*A la mémoire de mon grand-père Hichem, il aurait été très fier de moi.*

*A tous ceux qui me sont chers.*



# Remerciement

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une cotutelle entre le Centre de Recherches en Technologies des Eaux de Borj Cedria en Tunisie et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (UMR 7361 - UHA) financée par Campus France (Partenariat Hubert Curien-Utique) et par le Ministère Tunisien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Les deux premières personnes que je tiens à remercier sont bien entendu mes deux directeurs de thèse qui m'ont donné l'opportunité de réaliser cette thèse.

Je tiens pour cela à exprimer ma gratitude à madame Hanene AKROUT mon encadrante en Tunisie pour les idées, les conseils, les critiques mais aussi les encouragements qui m'ont été d'une aide précieuse et qui m'ont orienté pour que je mène à bien mes recherches. Elle a toujours été disponible pour discuter de mes travaux. J'ai ainsi pu apprécier grandement la qualité de nos échanges.

Je remercie notamment monsieur Dominique BERLING, mon encadrant en France pour les nombreuses discussions que nous avons eues qui ont indéniablement contribué à éclairer le travail ainsi que pour la bienveillance et la confiance qu'il a toujours bien voulu me témoigner. Sa vision scientifique et ses précieux conseils m'ont guidée tout au long de la réalisation de mes travaux. Les années de thèse passées sous sa direction ont représenté un grand honneur pour moi.

J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel du laboratoire Traitement des Eaux Usées et de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse avec qui j'ai eu le plaisir de travailler dans la bonne humeur et dans une ambiance agréable au cours de ces années.

Je remercie profondément mes amies en Tunisie qui sont restées à mes côtés tout au long de cette aventure du début à la fin ; Amal pour le soutien moral qui a été d'un immense réconfort au cours des moments difficiles, Sahar pour les bons moments que nous avons passés ensemble et Emna pour son aide précieuse au cours de l'élaboration de ce travail.

Un grand merci à mes amies en France Chaima et Mariem qui m'ont permis d'oublier la distance qui me sépare de mes parents grâce aux bons moments partagés ensemble surtout pendant les pauses café.

Une pensée toute particulière pour ma grand-mère, Aicha et ma tante, unique au monde, Lamia pour leur soutien moral et leurs encouragements depuis toute petite. J'ai beaucoup appris de vous, vous êtes vraiment spéciaux à mes yeux...

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans exprimer ma gratitude à ma petite famille : ma mère, Najla BEN YOUSSEF, mon père, Hamadi BEN OSMAN et mon frère Skander BEN OSMAN qui m'ont toujours encouragé à aller de l'avant et à réaliser mes rêves. Je leur suis éternellement reconnaissante pour leur amour, leur sacrifice et leur soutien qui m'ont aidé à mener au bout mes études.

Et enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près comme de loin à la réalisation de ce travail.

---

# Table des Matières

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art.....</b>	<b>10</b>
I.1 Pollution des ressources hydriques par les produits pharmaceutiques.....	13
I.1.1 La consommation mondiale et nationale des antibiotiques.....	13
I.1.2 Les sources de pollution hydrique aux médicaments.....	13
I.1.3 Les résidus d'antibiotiques dans les milieux aquatiques.....	16
I.1.4 Risques sanitaires et écologiques.....	20
I.1.5 Moyens de lutte contre la contamination environnementale.....	21
I.2 Procédés de traitement des eaux usées pharmaceutiques.....	22
I.2.1 Les Procédés conventionnels.....	22
a. Traitement physico-chimique : coagulation- floculation.....	22
b. Traitement biologique.....	23
c. Traitement membranaire.....	23
d. L'adsorption sur charbon actif.....	23
e. Procédés chimiques.....	24
I.2.2 Les Procédés d'oxydation avancée.....	24
i. Procédés Fenton et photo-Fenton.....	25
ii. La Photodégradation UV et UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	26
iii. La Sonolyse.....	26
iv. L'Oxydation électrochimique.....	27
I.3 Traitement électrochimique par oxydation anodique.....	27
I.3.1 Principe de l'oxydation anodique.....	27
I.3.2 Les Matériaux des anodes.....	29
I.4 Anode à base de dioxyde de plomb.....	30
I.4.1 Propriétés.....	30
I.4.2 Amélioration de la performance de l'anode PbO <sub>2</sub> .....	31



a. Couche intermédiaire.....	31
b. Dopage.....	32
c. Forme du substrat .....	32
I.4.3 Oxydation anodique des polluants organiques avec des anodes à base de PbO <sub>2</sub> .....	33
I.5 Conclusion .....	35
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales .....</b>	<b>39</b>
II.1 Les Méthodes de dépôt des couches minces.....	39
II.1.1 Les méthodes de dépôt « sol-gel ».....	41
II.1.2 L'électrodéposition .....	42
II.2 Elaboration des électrodes .....	42
II.2.1 Préparation des substrats.....	42
II.2.2 Electrodeposition .....	43
II.2.3 Les dépôts par voie sol-gel. ....	44
a. Préparation des solutions.....	44
b. Dépôt par Spin coating .....	46
c. Dip coating .....	46
II.3 Méthodes d'analyse .....	47
II.3.1 Caractérisation physico-chimique des films minces déposés .....	47
a. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	47
b. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDS ou EDX.....	48
c. Diffraction des rayons X (DRX).....	48
d. La spectroscopie photoélectronique X .....	49
II.3.2 Caractérisation du comportement électrochimique à l'interface de l'électrode.....	50
a. Voltampérométrie.....	51
b. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	51
II.3.3 Caractérisation des propriétés optiques des couches d'oxydes déposés : Détermination de l'énergie de gap .....	53
II.3.4 Evaluation de l'hydrophobicité des dépôts par mesure de l'angle de contact .....	54
II.4 Oxydation anodique.....	55
II.4.1 Dispositif expérimental.....	55
II.4.2 Evaluation de la qualité des solutions traitées .....	57
a. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours du temps .....	57

b.	Efficacité du courant moyen (ACE) .....	58
c.	Evaluation de la consommation d'énergie électrique (EC) .....	58
d.	Suivi de l'ampicilline et sous-produits générés au moyen de la Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) .....	59
e.	Suivi de ions libérés au moyen de la chromatographie ionique (CI).....	60
<b>Chapitre III</b>	<b>: Elaboration et caractérisation des anodes Al/PbO<sub>2</sub></b> .....	<b>63</b>
III.1	Réalisation des anodes Al/PbO <sub>2</sub> .....	63
III.1.1	L'Electrodéposition de PbO <sub>2</sub> . .....	63
III.1.2	Les méthodes de dépôt sol-gel. ....	64
a.	Spin Coating : plaque/PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> .....	64
b.	Dip coating : grille/ PbO <sub>2</sub> <sup>DC</sup> .....	64
c.	Couche interne entre le substrat et PbO <sub>2</sub> <sup>sc</sup> : TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> .....	65
d.	Couches PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> dopée : plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> dopée.....	67
III.2	Caractérisation des dépôts .....	68
III.2.1	Effet de la technique de dépôt sur les propriétés structurales et morphologique des anodes plaque/PbO <sub>2</sub> et grille/PbO <sub>2</sub> .....	68
a.	Observation au microscopie électronique à balayage.....	68
b.	Analyse par diffraction des rayons-X (DRX).....	71
III.2.2	Caractérisation morphologique et chimique des anodes plaque/ TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et plaque/ SiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> .....	73
a.	Par microscopie électronique à balayage.....	73
b.	Caractérisation par spectrométrie photoélectronique X .....	75
c.	Etude de l'hydrophobicité : Mesure de l'angle de contact .....	77
d.	Détermination de l'énergie de gap .....	78
III.2.3	Variation des propriétés de la surface de l'anode plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> en fonction de la nature du dopant. ....	79
a.	Propriétés morphologiques et topographiques .....	79
a.	Identification de la composition chimique des dépôts réalisés par spectrométrie photoélectronique aux rayons X.....	83
b.	Variation de l'énergie de gap en fonction du type de dopant .....	85
III.3	Conclusion.....	86
<b>Chapitre IV</b>	<b>: Comportement électrochimique des anodes à base de dioxyde de plomb</b> .....	<b>89</b>
IV.1	Modélisation du comportement électrochimique .....	89
IV.2	Influence de la forme du substrat et de la technique de dépôt sur les propriétés électrochimiques de l'anode Al/PbO <sub>2</sub> .....	90

IV.3 Effet de l'introduction d'une couche intermédiaire sur le comportement électrochimique de l'anode plaque/ PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> .....	94
IV.4 Etude du comportement électrochimique des anodes plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> modifiées par dopage au B, In, Hf ou Ga.....	96
IV.4.1 Modélisation de l'interface par Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	96
IV.4.2 Influence du dopage sur la fenêtre électrochimique de l'anode plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> dopée .....	98
IV.4 Conclusion.....	100
<b>Chapitre V : Evaluation de l'oxydation anodique de l'ampicilline par les différentes anodes développées .....</b>	<b>103</b>
V.1 Suivi de la dégradation de l'ampicilline par CLHP et DCO .....	103
V.1.1 Effet de la méthode de dépôt et de la forme du substrat sur le pouvoir dégradant de l'anode Al/PbO <sub>2</sub> .....	103
V.1.2 Etude de l'influence de la couche intermédiaire de TiO <sub>2</sub> et SiO <sub>2</sub> sur l'oxydation anodique de l'ampicilline.....	107
V.1.3 Analyse organique et inorganique de la solution d'ampicilline traités par les anodes plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> dopées .....	108
V.1.4 Proposition d'un mécanisme de dégradation de l'ampicilline par oxydation anodique ....	110
V.2 Evaluation de l'efficacité du courant et de l'énergie consommée .....	111
V.2.1 Effet de la forme du substrat et de la technique de dépôt .....	111
V.2.2 Effet de l'intégration d'une couche interne .....	112
V.2.3 Effet du dopage de la couche externe.....	114
V.3 Conclusion.....	115
<b>Chapitre VI : Vers une structuration contrôlée des anodes .....</b>	<b>119</b>
VI.1 Elaboration des anodes.....	119
VI.1.1 Elaboration des anodes grille/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>DC</sup> et grille/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>ED</sup> .....	119
VI.1.2 Développement de l'anode plaque/TiO <sub>2</sub> <sup>plots</sup> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>SC</sup> structurée par lithographie DUV .....	120
VI.2 Comparaison des propriétés structurales et électrochimiques des anodes plaque/TiO <sub>2</sub> <sup>plots</sup> /PbO <sub>2</sub> -10%B et grille/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B .....	124
VI.2.1 Caractérisation structurale et morphologique des dépôts.....	124

VI.2.2 Evaluation du comportement électrochimique à l'interface.....	126
VI.3 Etude de la dégradation de l'ampicilline au moyen des différentes anodes élaborées.....	130
VI.3.1 Evaluation de l'efficacité du courant et de l'énergie consommée à la fin du traitement .	131
VI.3.2 Suivi de la dégradation de l'ampicilline par CLHP et détermination du taux d'abattement en DCO au cours du traitement.....	132
VI.4 Conclusion.....	133
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>137</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>141</b>

---

---

# Liste des Figures

---

## Chapitre I : Etat de l'art

- Figure I. 1: classement des pays, en 2020, selon le niveau de stress hydrique d'après l'Institut des ressources mondiales (World Resources Institute) [28]..... 11
- Figure I. 2: Une représentation schématique des sources de contamination de l'environnement par les antibiotiques [28,29]. STEP est l'acronyme pour stations d'épuration des eaux usées. .... 16
- Figure I. 3: Schéma du processus d'oxydation anodique des composés organiques à la surface d'une anode : deux processus peuvent avoir lieu, l'oxydation directe (flèche bleue) et l'oxydation indirecte (flèche rouge) [70]. .... 27
- Figure I. 4: Les structures cristallines des polymorphes de  $\text{PbO}_2$  : (a) orthorhombique  $\alpha\text{-PbO}_2$ , (b) tétragonale  $\beta\text{-PbO}_2$ , (c) entassement des octaèdres dans  $\alpha\text{-PbO}_2$  sous forme de chaîne octaédrique en zig-zag et (d) entassement des octaèdres dans  $\beta\text{-PbO}_2$  sous forme de chaîne linéaire [154]. .... 31

## Chapitre II : Techniques expérimentales

- Figure II. 1: Principales méthodes de dépôt de couches minces classées selon les procédés de dépôt chimique ou physique en phase vapeur et liquide. .... 39
- Figure II. 2: schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour l'électrodéposition ..... 44
- Figure II. 3: protocole de préparation des solutions sol-gel précurseurs à base de a) Pb, b) Ti et de c) Si ..... 44
- Figure II. 4: Les 4 étapes mises en jeu lors du dépôt par spin-coating conduisant à la formation d'une couche mince : 1 – dépôt de la solution sol gel, 2 – mise en rotation (accélération) et étalement (éjection), 3 – uniformisation de l'épaisseur, et 4 – évaporation des solvants..... 46
- Figure II. 5: Dépôt par dip-coating : les 4 étapes mises en jeu conduisant à la formation d'une couche mince, 1 – immersion du substrat dans le sol, 2 – trempage dans la solution, 3 – retrait, et 4 – évaporation des solvants. .... 47
- Figure II. 6: Illustration de la loi de Bragg ..... 49
- Figure II. 7: Principe de la mesure spectroscopie de photoélectrons X..... 50
- Figure II. 8: Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'impédance électrochimique (haut) et de la polarisation anodique (bas)..... 51
- Figure II. 9: (a) Diagramme de Nyquist d'une impédance idéale à l'interface électrode/l'électrolyte ; (b) schéma des phénomènes physico-chimiques associés [205]. .... 53
- Figure II. 10: l'angle de contact  $\theta$  traduit le caractère hydrophobe et hydrophile d'une surface. .... 55
- Figure II. 11: a) Formule semi développée de l'ampicilline et b) vue 3D. .... 55
- Figure II. 12: Processus d'oxydation électrochimique. La configuration a) monopolaire utilisée pour les substrats AI plaque et b) bipolaire pour les substrats AI grille..... 56
- Figure II. 13: Une exemple de courbe d'étalonnage de l'ampicilline : Mesure de l'aire sous le pics HPLC de l'ampicilline en fonction de la concentration de la solution témoin. .... 60

### Chapitre III : Elaboration et caractérisation des anodes Al/PbO<sub>2</sub>

Figure III. 1: Exemple de couche déposée par dip coating sur Si. ....	65
Figure III. 2: Variation de l'épaisseur des films sol-gel à base de Ti et Si en fonction de la vitesse de rotation du spin coateur. ....	66
Figure III. 3: Schémas illustrant les étape de fabrication des électrodes plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et plaque/SiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> . ....	67
Figure III. 4: Images MEB des films PbO <sub>2</sub> déposés sur les substrats Al plaques par électrodéposition (a) plaque/PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup> , par spin coating (b) plaque/PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> , et sur les substrats grilles par électrodéposition (c) grille/PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup> et par dip coating (d) grille/PbO <sub>2</sub> <sup>DC</sup> . ....	70
Figure III. 5: a) Spectres DRX collectés en mode $\theta$ -2 $\theta$ classique pour (I) substrat en acier inoxydable, (II) Substrat/PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup> et (III) Substrat/PbO <sub>2</sub> <sup>SG</sup> . Une telle géométrie permet de sonder plus profondément à l'intérieur du matériau. L'échelle des intensités est la même pour tous les échantillons. ....	71
Figure III. 6: images MEB de la surface des anodes (a) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et (b) plaque/SiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> . ....	73
Figure III. 7: Spectres EDX correspondants aux électrodes (a) plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et (b) plaque/SiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> en coupe transversale. ....	74
Figure III. 8: Spectres XPS de survol pour les anodes plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et plaque/SiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> . ....	76
Figure III. 9: Spectres haute résolution pour les orbitales (a) Pb 4f et (b) O 1s pour les 2 électrodes plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et plaque/SiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> . ....	76
Figure III. 10: Mesure de l'angle de contact de l'eau avec les surfaces suivantes : (a) plaque/TiO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> , (b) plaque/SiO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> , (c) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et (d) plaque/SiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> . ....	77
Figure III. 11: Détermination de l'énergie de la bande interdite à partir de la représentation de $Tauc (\alpha hv)^2 = f(hv)$ pour les films PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> , TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et SiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> . ....	78
Figure III. 12: Les observations MEB de la surface des anodes a) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>SC</sup> b) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%In <sup>SC</sup> c) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Hf <sup>SC</sup> et d) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Ga <sup>SC</sup> . ....	80
Figure III. 13: Les images obtenues par spectroscopie d'énergie dispersive EDX pour les anodes a) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>SC</sup> b) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%In <sup>SC</sup> . ....	81
Figure III. 14 suite Les images obtenues par spectroscopie d'énergie dispersive EDX pour les anodes c) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Hf <sup>SC</sup> et d) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Ga <sup>SC</sup> . ....	82
Figure III. 15: Spectre XPS (a) allure générale, (b) niveau O 1s (c) niveau Pb 4f (d) niveau In 3d de la plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%In <sup>SC</sup> (e) niveau Hf 4d de la plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> -10%Hf <sup>SC</sup> et (f) niveau Ga 2p de la plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Ga <sup>SC</sup> . ....	84
Figure III. 16: a) Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde et b) détermination de l'énergie de la bande interdite pour l'anode TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> non dopée et dopée. ....	85

### Chapitre IV : Comportement électrochimique des anodes à base de dioxyde de plomb

Figure IV. 1: Représentation schématique des composants du circuit équivalent utilisé pour la modélisation des résultats de la SIE [244]. ....	91
Figure IV. 2: Tracés de Nyquist des différentes anodes : (a) plaque/PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup> , (b) grille/PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup> , (c) plaque/PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et (d) grille/PbO <sub>2</sub> <sup>DC</sup> , conditions expérimentales (électrolyte support : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M), potentiel à circuit ouvert). ....	91
Figure IV. 3: Diagrammes d'impédance de Nyquist pour les interfaces des électrodes (a) plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et (b) plaque/SiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> , conditions expérimentales (électrolyte support : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M), potentiel à circuit ouvert). (c) Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance. ....	94
Figure IV. 4: Diagrammes d'impédance par présentation Nyquist pour les interfaces des anodes a) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>SC</sup> b) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%In <sup>SC</sup> c) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Hf <sup>SC</sup> et d) plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Ga <sup>SC</sup> , conditions expérimentales (électrolyte support : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M), potentiel à circuit ouvert). ....	97
Figure IV. 5: Polarisation anodique des anodes plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>SC</sup> et plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%In <sup>SC</sup> réalisée à une vitesse de balayage de 50mVs <sup>-1</sup> dans 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à température ambiante. ....	99

## Chapitre V : Evaluation de l'oxydation anodique de l'ampicilline par les différentes anodes développées

Figure V. 1: a) Evolution de la concentration de l'ampicilline normalisée par la concentration initiale en fonction du temps d'électrolyse et b) du taux d'abattement de DCO final (à $t=300$ min) pour les différentes anodes $PbO_2$ élaborées sur plaque et grille. Conditions expérimentales : $C_{AMP} = 105 \text{ mg L}^{-1}$ , $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ , $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$ .	104
Figure V. 2: Chromatogramme obtenu après 2 heures d'électrolyse d'ampicilline avec l'anode grille/ $PbO_2^{ED}$ .	105
Figure V. 3: Evolution des principaux sous-produits de dégradation de l'ampicilline en fonction du temps d'électrolyse pour (a) P1 ( $t_R=2.4\text{min}$ ), (b) P2 ( $t_R=2.6\text{min}$ ), (c) P3 ( $t_R=2.9\text{min}$ ), (d) P4 ( $t_R=3.3\text{min}$ ), (e) P5 ( $t_R=3.6\text{min}$ ) et (f) P6( $t_R=3.9\text{min}$ ).	107
Figure V. 4: a) Evolution de la concentration de l'ampicilline et (b) suivi du taux de minéralisation globale de la matière organique au cours de l'électrolyse sur les électrodes plaque/ $PbO_2^{SC}$ , plaque/ $TiO_2/PbO_2^{SC}$ et plaque/ $SiO_2/PbO_2^{SC}$ . Conditions expérimentales : $C_{AMP} = 105 \text{ mg L}^{-1}$ , $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ , $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$ .	107
Figure V. 5: a) Evolution de la concentration de l'ampicilline au cours de l'oxydation anodique et b) du taux d'abattement en DCO à la fin du traitement pour les différentes anodes dopées élaborées. Conditions expérimentales : $C_{AMP} = 105 \text{ mg L}^{-1}$ , $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ , $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$ .	109
Figure V. 6: Voie proposée pour la dégradation de l'ampicilline [260].	111
Figure V. 7 : ACE (%) et EC ( $\text{kWh (g DCO)}^{-1}$ ) à la fin de l'électrolyse (5 heures) de l'ampicilline sur les anodes plaque/ $PbO_2^{ED}$ , grille/ $PbO_2^{ED}$ , plaque/ $PbO_2^{SC}$ et grille/ $PbO_2^{DC}$ .	112
Figure V. 8: (a) Evolution de l'efficacité moyenne du courant (ACE) et (b) de l'énergie consommée (EC) au cours de la dégradation de l'ampicilline.	113
Figure V. 9: Evaluation de l'efficacité moyenne du courant (ACE) et l'énergie consommée (EC) à fin de l'électrolyse de l'ampicilline sur l'anode plaque/ $TiO_2/PbO_2^{SC}$ non dopée et dopée au B, In, Ga et Hf. ...	114

## Chapitre VI : Vers une structuration contrôlée des anodes

Figure VI. 1: Montage expérimental de lithographie DUV : a) Le laser Excimer, b) Un puissance-mètre mesurant la densité de puissance du laser, c) l'atténuateur permettant d'ajuster la densité de puissance, d) l'obturateur de montée rapide contrôlant le temps d'exposition du matériau au rayonnement DUV, e) l'élargisseur de faisceau, f) une lame semi-réfléchissante, g) La platine porte échantillon motorisée en x, y et z utilisée pour irradier des zones d'énergie différentes sur un substrat à travers le diaphragme.	121
Figure VI. 2: Les étapes de la structuration en réseau périodique de plots de la couche de $TiO_2$ par lithographie DUV.	122
Figure VI. 3 : Observation au microscope numérique des réseaux $TiO_2$ obtenus après irradiation à différentes énergies : a) Energie $< E$ , cas d'une sous-irradiation il y a des zone ou les plots n'adhère pas (zone encadrée en jaune), b) énergie optimale E, c) Energie $> E$ il y a sur-irradiation avec polymérisation entre les plots et formation de lignes (zone encadrée rouge).	123
Figure VI. 4: Images MEB relatives à l'aspect de la surface des anodes (a) grille/ $TiO_2/PbO_2-10\%B^{ED}$ et (b) grille/ $TiO_2/PbO_2-10\%B^{DC}$ .	124
Figure VI. 5 : Analyse par spectroscopie d'énergie dispersive EDX des anodes (a) grille/ $TiO_2/PbO_2-10\%B^{ED}$ et (b) grille/ $TiO_2/PbO_2-10\%B^{DC}$ .	125
Figure VI. 6 : Observation au microscope optique numérique des réseaux de plots obtenus par photolithographie DUV déposées sur substrat plaque AI avant et après le dépôt de la couche externe de $PbO_2$ dopée au bore.	125
Figure VI. 7: Images MEB de l'anode plaque/ $TiO_2^{plots}/PbO_2-10\%B^{SC}$ .	126
Figure VI. 8: Diagrammes de Nyquist pour les mesures d'impédance spectroscopique sur les anodes (a) plaque/ $TiO_2^{plots}/PbO_2-10\%B^{SC}$ , (b) grille/ $TiO_2/PbO_2-10\%B^{DC}$ et (c) grille/ $TiO_2/PbO_2-10\%B^{ED}$ , conditions expérimentales (électrolyte support : $Na_2SO_4$ (0,1M), potentiel à circuit ouvert).	127



Figure VI. 9: Les circuits équivalent adoptés pour la modélisation des électrodes a) grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup>, grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> et b) plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> respectivement. .... 128

Figure VI. 10: polarisation anodique des anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>, plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup>. .... 129

Figure VI. 11: Evolution de ACE (%) et EC (kWh (g DCO)<sup>-1</sup>) au cours de l'électrolyse de l'ampicilline sur les différentes électrodes macro et micro structurées PbO<sub>2</sub> dopée 10% au bore..... 131

Figure VI. 12 : Evolution de la concentration de l'ampicilline et du taux d'abattement de DCO en fonction du temps d'électrolyse pour les trois anodes : plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>, grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup>. Conditions expérimentales : C<sub>AMP</sub> = 105 mg L<sup>-1</sup>, j = 50 mA cm<sup>-2</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1 M. .... 132

---

# Liste des tableaux

---

## Chapitre I : Etat de l'art

Tableau I. 1: Concentration de résidus de médicaments dans différents compartiments aquatiques [61]. Source : Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable, CGEDD, 2010).....	16
Tableau I. 2: Récapitulatif des classes des antibiotiques, leur mode d'action, leurs structures et les concentrations relevées et détectés pour certains antibiotiques dans les milieux aqueux de différents pays à travers le monde. ....	17
Tableau I. 3 : les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux [118]. ....	25
Tableau I. 4: les valeurs de surtension de dégagement d'oxygène pour les anodes actives et non actives par rapport au potentiel standard d'évolution d'O <sub>2</sub> (E <sub>eq</sub> ) de 1,23 V/ENH à pression atmosphérique et à pH nul [118].	29
Tableau I. 5: Dégradation des polluants organiques récalcitrants par oxydation anodique utilisant des anodes à base de PbO <sub>2</sub> .....	34

## Chapitre IV : Comportement électrochimique des anodes à base de dioxyde de plomb

Tableau IV. 1: Les valeurs des paramètres du circuit équivalent des différentes anodes développées dans un électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M). ....	92
Tableau IV. 2: Les valeurs des paramètres du circuit équivalent des plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> et plaque/SiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup> . ....	95
Tableau IV. 3: Les valeurs des paramètres du circuit équivalent dans un électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M).....	98

## Chapitre V : Evaluation de l'oxydation anodique de l'ampicilline par les différentes anodes développées

Tableau V. 1: Concentration des ions inorganiques à la fin de l'oxydation anodique avec les différentes anodes développées. ....	110
Tableau V. 2: Estimation du coût énergétique à la fin de l'électrolyse de l'ampicilline avec les différentes électrodes élaborées (coût par kg de DCO éliminé). ....	115

## Chapitre VI : Vers une structuration contrôlée des anodes

Tableau VI. 1: Les valeurs des paramètres du circuit équivalent. ....	128
---	-----



---

# Abréviations

---

ACE	:	Efficacité moyenne du courant
AFM	:	Microscope à force atomique
AI	:	Acier inoxydable
Amp	:	Ampicilline
BDD	:	Diamant Dopé au Bore
B	:	Bore
$C_{Amp}$	:	Concentration initiale de polluant
$C_{dl}$	:	Capacité de la double couche
CI	:	Chromatographie Ionique
CLHP	:	Chromatographie Liquide à Haute Performance
CPE	:	Constante Phase Élément
CVD	:	Chemical Vapor Deposition
DCO	:	Demande Chimique en Oxygène
$DCO_0$	:	Demande Chimique en Oxygène initiale
$DCO_t$	:	Demande Chimique en Oxygène à l'instant t
DC	:	Dip coating
DRX	:	Diffraction des rayons X
ED	:	Electrodéposition
EDX	:	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
$E_g$	:	Energie de gap
eV	:	Electron-volt
F	:	Constante de Faraday
f	:	Fréquence
Ga	:	Gallium
Hz	:	Hertz
Hf	:	Hafnium
$I_0$	:	Intensité du courant limite calculée à partir la DCO
$I_{lim}$	:	Intensité du courant limite (A)
In	:	Indium
$j_{app}$	:	Densité du courant appliqué ( $A\ cm^{-2}$ )
kHz	:	Kilohertz
km	:	Coefficient de transport de matière

M	:	Mol.L <sup>-1</sup>
mA	:	Milliampère
MEB	:	Microscope Electronique à Balayage
MHz	:	Mégahertz
mHz	:	Millihertz
mM	:	mmol L <sup>-1</sup>
MM	:	Masse Molaire
nm	:	Nanomètre
PbO <sub>2</sub>	:	Dioxyde de plomb
PECVD	:	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
Pt	:	Platine
POA	:	Procédé d'Oxydation Avancée
Re	:	Résistance d'électrolyte
R <sub>tc</sub>	:	Résistance de transfert de charge
s	:	Seconde
SC	:	Spin coating
Si	:	Silicium
SIE	:	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SiO <sub>2</sub>	:	Dioxyde de silicium
SG	:	Sol gel
STEP	:	Station d'Épuration des eaux usées
T	:	Température
Ti	:	Titane
TiO <sub>2</sub>	:	Dioxyde de titane
UV	:	Ultraviolet
V	:	Potentiel de la cellule (Volt)
Z	:	Impédance
W	:	Impédance de Warburg
XPS	:	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
θ	:	Angle d'indice du rayon
λ	:	Longueur d'onde
ω	:	Pulsation
φ	:	Phase
Z	:	Module d'impédance
μm	:	Micromètre

---

# Introduction Générale

---



## Introduction générale

L'eau est une ressource indispensable à toute forme de vie. Comme l'a si bien résumé Antoine de Saint-Exupéry par cette phrase « *L'eau n'est pas nécessaire à la vie, elle est la vie* », c'est un élément précieux, qui mérite toute notre attention. En effet de nos jours, l'épuisement des ressources en eau potable représente l'une des plus grandes préoccupations mondiales. A l'origine de cet épuisement en eau il y a plusieurs raisons, l'une d'elles, l'augmentation de la population mondiale [1] avec un besoin accru des demandes en eau que ce soit dans le domaine agricole, le développement du secteurs industriels et domestiques. Un autre facteur, auquel l'Homme n'est pas étranger, bouleverse depuis quelques années l'équilibre des ressources et sa disponibilité géographique, le changement climatique. Des estimations récentes ont montré que d'ici 2030 le monde sera confronté à un déficit de 40 % des ressources en eau douce [2]. Parmi les pays les plus touchés par ce stress hydrique, la Tunisie mais aussi dans une moindre mesure certaines régions de pays européens. Le quota annuel des ressources hydrauliques renouvelables par habitant est actuellement de 430 m<sup>3</sup> [3] en Tunisie, et il est estimé que cette ressource décroîtra à 380 m<sup>3</sup> d'ici 2025. Une situation à laquelle sont aussi confronté le Moyen Orient, l'Afrique du Nord, l'Asie du sud Est ou encore en Europe la Grèce et l'Espagne. Dans ces pays la ressource annuelle en eau disponible par habitant est très nettement inférieure à celle par habitant prévue d'ici 2025 pour la France (3064 m<sup>3</sup>), l'Italie (3531m<sup>3</sup>) ou encore l'Albanie (9978 m<sup>3</sup>). Face à cette situation, l'une des solutions pour contourner en partie ce problème passe, d'une part par une gestion optimale des ressources hydriques et d'autre part, par le traitement des eaux usées et sa réutilisation après sa dépollution [4].

Aujourd'hui, le travail effectué par les scientifiques, que ce soit dans le domaine du développement de techniques de mesures avec détections et sensibilité accrues, ou par les campagnes de mesures qu'ils réalisent dans le monde, a conduit à une réelle prise de conscience de la part des organismes étatiques, internationaux mais aussi des populations des conséquences de la pollution des eaux. Certains types de polluants avait été identifiés de longue date et sont bien connus. Mais, ces dernières décennies les progrès techniques ont permis de révéler la présence dans les eaux de surfaces et souterraines de molécules chimiques qualifiées de polluants émergents. En particulièrement, les eaux sont polluées par les résidus d'antibiotiques, cette pollution a fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années [5–8]. Cette contamination provient essentiellement de la surconsommation d'antibiotique [9]. Elle peut être à l'origine des résidus d'antibiotiques rejetés par les industries pharmaceutiques, les effluents hospitaliers, les effluents d'élevage mais aussi les rejets des eaux traitées par les stations de traitement des eaux usées urbaines disposant des technologies classiques mais ne permettant pas ou limitant la dégradation de ces molécules persistantes [6,10]. Les conséquences indésirables et/ou potentielles des polluants émergents contenu dans les effluents rejetés dans la nature, sont une réelle menace pour



l'environnement et la santé humaine. Les résidus pharmaceutiques, en particulier les antibiotiques, étant invisibles, ils présentent une pollution silencieuse qui peut se retrouver dans les eaux de consommation. Une autre conséquence pour l'homme, elle conduit à la résistance de certaines maladies infectieuses suite à l'administration d'antibiotiques. De ce fait, le traitement efficace des eaux usées par des produits pharmaceutiques allant jusqu'à leur minéralisation complète est devenu aujourd'hui une urgence afin de protéger la santé humaine tout comme la faune et la flore.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été proposés pour éliminer les polluants organiques récalcitrants [11–17], parmi lesquels, on peut citer l'oxydation anodique (AO), une technique prometteuse « amie » de l'environnement et utilisée dans le traitement des eaux sans nécessité des additifs. Elle est basée sur la dégradation du polluant organique par la génération des radicaux hydroxyles en majorité, tout comme d'autres espèces réactives tels que les radicaux sulfates et les ions chlorure produits à la surface d'une anode suite à l'application d'un courant optimal dépendant de la quantité de pollution organique présente pour assurer la meilleure efficacité du traitement [18–21]. Cette technologie permet également la réduction des anions / cations générés suite à l'oxydation des molécules organiques à la cathode. Son efficacité repose entre autres sur le choix des différents matériaux constituant l'anode, un choix crucial pour une oxydation anodique pleinement efficace [22,23]. Par exemple, les propriétés des couches externes de l'anode du point de vue structurale, morphologique et électrochimique ont un fort impact sur les propriétés de dépollution des électrodes développées [24–26].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse qui a pour objectif le développement d'anodes en acier inoxydable revêtues par des couches de dioxyde de plomb élaborées par différentes techniques de dépôt (Electrodéposition, sol-gel : spin coating et dip coating). Les anodes sont optimisées i) par le dépôt d'une intercouche et ii) par le dopage de la couche de dioxyde de plomb. Une caractérisation structurale, morphologique et électrochimique des anodes est réalisée. Le suivi de la dégradation de l'ampicilline choisi comme un modèle type de polluant pharmaceutique et la performance de ces anodes au cours de ce traitement électrochimique par oxydation anodique sont évalués.

Ce manuscrit comporte six chapitres, le premier chapitre présente une synthèse bibliographique introduisant la problématique relative à la pollution des eaux par les résidus d'antibiotiques, leurs sources ainsi que ses différents impacts. Dans une seconde partie y sont abordées les différents procédés de traitement proposés pour dépolluer les eaux contaminées par des polluants persistant et en particulier le procédé d'oxydation anodique et, pour conclure se positionnant par rapport à la littérature sera discuté le choix fait d'une anode à base d'oxyde de plomb.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de différentes techniques expérimentales utilisées d'une part, pour l'élaboration des anodes et d'autre part, pour la caractérisation des films d'oxydes déposés, ainsi que les méthodes d'analyse permettant de suivre et d'évaluer la dégradation de l'antibiotique au cours du traitement électrochimique par oxydation anodique.

Le chapitre suivant traite du développement des anodes  $\text{PbO}_2$  en utilisant des substrats en acier inoxydable sous forme de plaques et de grilles ainsi que de la caractérisation structurale, morphologique et physico-chimique des couches minces de  $\text{PbO}_2$  déposées.

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique est rappelé dans la première partie du quatrième chapitre. Le comportement électrochimique à l'interface des différentes anodes est discuté à partir des diagrammes de Nyquist et des valeurs des paramètres obtenus suite à la modélisation des données expérimentales par un circuit électrique équivalent. Un autre paramètre important, le potentiel de dégagement d'oxygène des anodes, déterminé à partir des courbes de polarisation anodique est analysé.

Dans le cinquième chapitre, les évaluations de l'influence de la forme du substrat et de la modification de la composition chimique de la surface de l'anode (intercouche, dopage) sur les performances d'oxydation des anodes  $\text{Al}/\text{PbO}_2$  au cours du traitement électrochimique de la solution d'ampicilline sont présentées et discutées à partir des résultats de l'analyse de la demande chimique en oxygène et de l'étude de l'évolution de la concentration en antibiotique mesuré par chromatographie liquide à haute performance d'une solution au cours du processus d'oxydation anodique. Ces résultats sont complétés par une évaluation en terme d'efficacité moyenne du courant appliqué et de consommation d'énergie.

Dans le dernier chapitre, les paramètres optimisés au niveau des chapitres précédents (géométrie du substrat, technique de dépôt, type de la couche d'oxyde intermédiaire, nature du dopant...) seront utilisés pour étudier l'effet de la forme du substrat et la structuration de matériau (structure grilles, micro structuration de la couche interne de  $\text{TiO}_2$  par photolithographie) de l'anode « optimisée » en terme de dégradation de notre polluant organique, l'ampicilline.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse et esquisse des perspectives.



---

# Chapitre I

---

Etat de l'art :

Pollution des eaux aux polluants  
émergents pharmaceutiques.

Procédé d'oxydation avancés

&

Anodes à base de  $\text{PbO}_2$





## Chapitre I : Etat de l'art

L'eau est une ressource finie et précieuse, nécessaire à la vie, qui se renouvelle dans un cycle perpétuel et au cours de son cycle elle rejoint inéluctablement les activités humaines et en subit directement les conséquences de ses actions et son mode de vie.

Même si l'eau est un élément qui se trouve en abondance sur terre, il faut distinguer entre les ressources en eau salée, principalement contenue dans les océans qui correspond à 97,2% de l'eau sur terre et celles d'eau douce qui elle, ne représente que 2,8 % du volume total d'eau et provient des précipitations de l'atmosphère. Dans ce faible pourcentage, 2,1% de l'eau douce est stockée dans les calottes glaciaires, les icebergs, les glaciers et les neiges permanentes et 0,7% est disponible sous forme liquide à la surface de la terre et utilisable par l'Homme. La moitié de cette quantité (0,7%) est contenue principalement dans les eaux de surface (baies côtières, lacs, fleuves, cours d'eau, étangs et réservoirs artificiels) et les eaux souterraines (aquifères). L'eau prélevée par l'Homme est destinée en premier lieu principalement à l'agriculture (70 %), à l'industrie (20%) et pour les derniers 10% à la consommation domestique. C'est une moyenne et de grandes disparités existent entre les pays. A titre de comparaison les prélèvements d'eau pour l'agriculture, les usages industriels et domestiques ont été respectivement de 11 %, 70 % et 19 % en France en 2018, alors qu'ils étaient de 76 %, 1 % et 23 % en Tunisie [27].

Le cycle de l'eau est fortement perturbé par la croissance des activités humaines. Le développement économique conduit l'Homme à augmenter l'exploitation à partir des eaux superficielles et des nappes souterraines pour satisfaire à ses besoins, donnant lieu à une pression sur les ressources en eau de plus en plus forte, et néanmoins pour certains pays l'approvisionnement demeure insuffisant. Cette tension est aujourd'hui encore accrue en raison du réchauffement climatique.

Lorsque la demande en eau dans une région dépasse la quantité disponible pendant une certaine période, et/ou que sa mauvaise qualité en limite l'usage on parle alors de stress hydrique<sup>1</sup>. Ceci entraîne généralement une dégradation des ressources d'eau douce en termes de quantité et de qualité.

Aujourd'hui, un quart de la population mondiale vit dans des pays exposés à des niveaux élevés et extrêmes de stress hydrique. Comme le montre la carte de la figure I.1, l'Asie du Sud-Est, le Moyen-

---

<sup>1</sup> Le rapport entre le besoin en eau et les ressources disponibles en pourcentage permet de quantifier le stress hydrique. Il est aussi quantifié par le nombre de mètres cubes d'eau par an et par personnes disponibles pour l'activité humaine, agricole, industrielle et environnementale. Avec plus de 20% de prélèvement ou moins de 1700 mètres cubes d'eau par an et par personnes disponibles une région se trouve en stress hydrique. Pour moins de 1000 m<sup>3</sup>/an/habitant (plus 60% prélèvement) il y a pénurie, rareté de d'eau.

Orient, l'Afrique du Nord et la Méditerranée sont des régions particulièrement exposées au risque de pénurie d'eau.

La Tunisie avec moins de 500 m<sup>3</sup>/an/habitant de ressources hydrauliques renouvelables disponibles en fait partie [3].

En Europe, la Grèce, l'Espagne mais aussi, plus au nord, la Belgique, sont les États dans lesquels les populations sont la plus exposées à ce risque, avec une consommation de 40 à 80 % des ressources renouvelables en eau dont ils disposent. En France, ce risque est moyen pour l'ensemble du territoire, mais il varie bien sûr entre les régions, en lien avec leurs ressources hydriques et les activités agricoles.

Selon les prévisions du World Resources Institute (WRI), d'ici 2040, 33 pays seront en situation de pénurie d'eau, et la moitié de la planète sera soumise à un stress hydrique élevé.

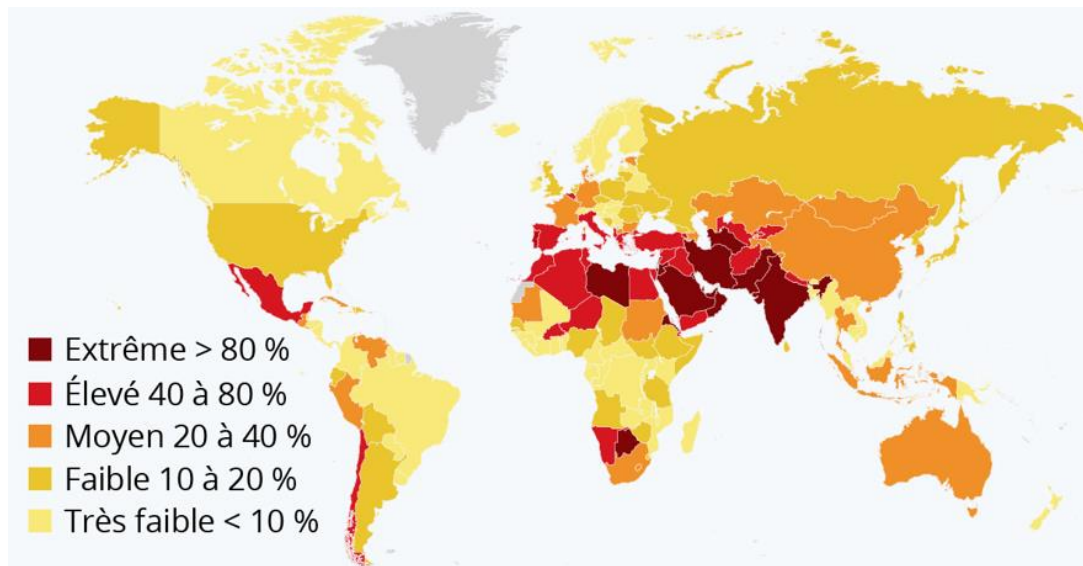


Figure I. 1: classement des pays, en 2020, selon le niveau de stress hydrique d'après l'Institut des ressources mondiales (World Resources Institute) [28].

Le stress hydrique peut être réduit par des mesures allant du bon sens commun à la mise en œuvre de technologies de pointe. Parmi les innombrables solutions, le rapport du WRI propose trois manières simples de réduire le stress hydrique [28]:

1. Augmenter l'efficacité agricole,
2. Investir dans les infrastructures comme les usines "vertes" de traitement tels que les zones humides ou les bassins versants et,
3. Traiter, réutiliser et recycler.

Face à la menace grandissante de pénurie d'eau [2], il existe des opportunités inexploitées pour renforcer la sécurité en approvisionnement d'eau. Par exemple, environ 82% des eaux usées de la région Moyen-



Orient, l'Afrique du Nord et la Méditerranée ne sont pas réutilisées. Pourtant, exploiter et recycler cette ressource générerait une nouvelle source d'eau non conventionnelle qui, après traitement, pourra servir aux activités économiques et aux besoins quotidiens dans cette région à fort déficit en eau.

D'autre part, l'une des principales sources de dégradation des eaux qu'elles soient de surface (cours d'eau, plans d'eau) ou souterraines (nappes) et qui participe ainsi au stress hydrique est la pollution chimique. En effet, de nombreuses substances chimiques et organiques provenant des activités industrielles, agricoles ou domestiques atteignent directement ou indirectement les eaux. Il s'agit notamment des nitrates, des pesticides qui sont bien connus du public. Mais il y a aussi des médicaments et de substances ayant des effets de perturbateurs endocriniens [29] qui peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques tout comme sur la santé humaine une fois qu'elles sont déversées dans le milieu récepteur sans traitement adéquat. Ce travail s'intéresse à la dégradation de polluants émergents, des contaminants chimiques ou biologiques et plus particulièrement à ceux d'origine pharmaceutiques : les antibiotiques. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées dans l'environnement, pour lesquelles les données concernant leur présence, leur devenir et leurs impacts potentiels sur la santé ou l'environnement ne sont que parcellaires. Parmi ces polluants, il y a les produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants, ...), d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules, ...), tout comme les médicaments (antibiotiques, hormones, ...) à usage humain ou vétérinaire. La liste des molécules considérées comme polluants émergents évolue en permanence, que ce soit les produits eux même, leur produit de dégradation naturelles ou issus de traitement de l'eau.

La dégradation de ces polluants émergents dans les eaux usées constitue un des enjeux majeurs pour une gestion durable des ressources hydriques. C'est aussi le moyen de remédier et prévenir les risques de pollution des eaux souterraines.

L'objectif de ce premier chapitre est de donner, dans un premier temps, au lecteur un aperçu sur les sources de contamination des eaux par les produits pharmaceutiques, de décrire les principales classes d'antibiotiques détectés dans le milieu aquatique et de discuter leurs conséquences et risque sur la santé humaine et l'environnement. La deuxième partie sera consacrée à la présentation des techniques de traitement classiques et des procédés d'oxydation avancés (POA) des eaux chargées en polluant pharmaceutiques par les techniques d'oxydation classiques et avancés. Les différents paramètres qui affectent son efficacité dans le cas du traitement des eaux usées chargées en polluants persistants et/ou toxique difficilement dégradable par les procédés conventionnels y sont abordés. Pour conclure la discussion portera sur le traitement de l'eau par oxydation anodique et le choix fait d'utiliser le dioxyde de plomb comme couche active des anodes destinées à la dépollution des antibiotiques présents dans les eaux usées par oxydation anodique.

## **I.1 Pollution des ressources hydriques par les produits pharmaceutiques**

### **I.1.1 La consommation mondiale et nationale des antibiotiques**

Les antibiotiques sont les médicaments les plus utilisés pour traiter les infections microbiennes [6] en médecine humaine et vétérinaire, tout comme en aquaculture. La consommation mondiale d'antibiotiques est aujourd'hui estimée à plus de 100 000 tonnes par an dont environ la moitié pour un usage vétérinaire [30]. D'après une étude menée par Eili Y. Klein et al. [9], cette consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65 % entre 2000 et 2015 : elle est passée de 21,1 à 34,8 milliards de doses quotidiennes. Si aucune mesure n'est mise en place d'ici 2030, elle atteindra 105,3 mille tonnes selon l'organisation mondiale de la santé [31].

La Tunisie n'échappe aucunement à cette tendance de fort accroissement de la consommation globale d'antibiotiques, en effet entre 2005 et 2015 l'augmentation a été de 57,5 % [32]. La comparaison de la consommation nationale par rapport à d'autres pays montre que la Tunisie est placée en seconde position, juste après la Turquie, en terme de taux de consommation d'antibiotiques en doses quotidiennes pour 1 000 habitants par jour en 2015 [9] et que sa consommation entre 2011 et 2015 est deux fois plus importante que celle de la France, le deuxième consommateur d'antibiotiques en Europe [32]. Pour la Tunisie ces chiffres s'expliquent principalement par le fait que 61% des consommateurs les achètent directement auprès du pharmacien sans prescription médicale [33].

Ce phénomène, d'un usage irrationnel des antibiotiques, est très inquiétant et représente une réelle menace tant pour la santé publique que pour l'environnement puisque entre 50 et 80% de ces antibiotiques consommés ne sont pas totalement éliminés lors du traitement des eaux dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP) et par conséquent, ils se sont dispersés dans les milieux aquatiques [30], et in fine peuvent se retrouver dans le réseau de distribution d'eau potable.

### **I.1.2 Les sources de pollution hydrique aux médicaments.**

Parmi les polluants émergents les plus couramment détectés dans l'environnement se trouve les produits pharmaceutiques. Leurs présences dans les milieux aquatiques dépendent de leurs propriétés physico-chimiques comme leur hydrosolubilité, la stabilité de ces molécules ou encore leur temps de demi-vie. Leurs principales voies d'entrée dans les milieux aquatiques sont les stations d'épuration des eaux usées [34,35], les rejets des industries pharmaceutiques [8,36], les élevages et la pisciculture [6]. Dans les STEP les produits pharmaceutiques sont exposés à la biodégradation par l'action de micro-organismes vivants aérobies ou anaérobies. La biodégradation et l'adsorption sur les boues constituent les deux principales étapes d'élimination dans les STEP [37–39]. Cette biodégradation est incomplète et variable selon la nature des molécules et substances organiques [40,41]. Les résidus de médicaments non retenus et/ou non éliminés directement dans les STEP se retrouvent ainsi rejetés dans les eaux de surface via les

effluents traités. De fait, leurs concentrations sont abaissées par dilution dans le milieu récepteur, puis peuvent être encore réduites par biodégradation et adsorption, ou encore par photodégradation.

Les résidus médicamenteux présents dans les déjections des animaux peuvent quant à eux contaminer les eaux souterraines, tout comme les effluents d'élevage par infiltration dans le sol et l'eau de rivière alimentant les nappes. C'est ainsi que du sulfaméthazine<sup>2</sup> [42] et de la sulfaméthoxazole<sup>3</sup> [43] ont été dépistés dans les eaux souterraines à des concentrations pouvant aller respectivement jusqu'à 240 et 410 ng/L [44,45].

Des études récentes menées en Allemagne, en Chine ou encore au Japon ont signalé la présence ces molécules médicamenteuses dans les eaux destinées à la consommation humaine. L'ibuprofène<sup>4</sup>, le diclofenac<sup>5</sup>, la phénazone<sup>6</sup> ou encore l'iopamidol<sup>7</sup> sont parmi les médicaments les plus détectés qui ne sont pas été éliminés au cours des traitements conventionnels et il ont été détectés dans l'eau potable à des teneurs élevées comprise entre de 1,28 ng/L et 79 ng/L [46–48].

Pour une dose administrée aux humains et aux animaux il faut savoir qu'entre 30 % et 90 % est excrétée sous forme de principe active [49]. Ces médicaments se retrouvent ainsi dans les effluents hospitaliers [50] et les rejets domestiques pour finir dans les réseaux d'eaux usées urbaines avant d'arriver dans une STEP. Cependant, certaines molécules pharmacologiques ne sont pas totalement dégradées au cours du processus d'assainissement de l'eau dans la STEP et atteignent ainsi les eaux souterraines, les eaux de surface, l'eau de mer et même l'eau potable [51] (figure I.2). Des investigations récentes réalisées en Tunisie, en 2018–19, ont montré la présence de concentrations élevées d'antibiotiques allant de 0,1 µg/L à 646 µg/L dans les eaux rejetées des stations d'épuration et dans les eaux des côtes tunisiennes [7,31,52,53].

Plusieurs études ont également tiré la sonnette d'alarme et alerté sur les résidus d'antibiotiques rejetés par les industries pharmaceutiques qui peuvent être comparables, et parfois même supérieurs, à ceux provenant d'autres sources telles que les hôpitaux ou les fermes piscicoles [54,55]. Une étude menée à Patancheru en Inde, sur l'un des plus grands sites de production de médicaments génériques au monde, a révélé que sur 59 médicaments ciblés, 24 ont été détectés [56]. Parmi les médicaments détectés, 11 étaient présents à des niveaux supérieurs à 100 µg/L dans les effluents d'une station d'épuration retraitant

---

<sup>2</sup> De la famille des sulfamides antibactériens qui sont des agents antimicrobiens synthétiques utilisés en médecine vétérinaire.

<sup>3</sup> Un antibiotique sulfamidé bactériostatique qui inhibe la multiplication des bactéries sans les tuer.

<sup>4</sup> Un anti inflammatoire utilisé dans le traitement des douleurs légères à modérées, dans les états fébriles et dans le traitement de certaines maladies rhumatismales.

<sup>5</sup> Ce médicament est un anti-inflammatoire et un antalgique.

<sup>6</sup> C'est un analgésique et un antipyrétique.

<sup>7</sup> C'est un produit de contraste triiodé, hydrosoluble, non ionique, injectable par voie intravasculaire pour des examens radiologiques.

les eaux usées provenant d'environ 90 usines de fabrication de médicaments. La ciprofloxacine, un antibiotique produit par plusieurs usines de la région [56], était le plus abondant avec des concentrations comprises entre 28000 et 31000 µg /L. Une étude similaire réalisée par Wang et al., en Chine, a révélé que 34 antibiotiques étaient présents à des niveaux de concentrations élevées allant jusqu'à 19 µg/L et que les fluoroquinolones et les sulfamides étaient les deux classes d'antibiotiques les plus abondantes représentant plus de 90 % de la concentration totale d'antibiotiques dans les eaux usées [57]. Parmi ces antibiotiques on peut citer, la ciprofloxacine détectée au Portugal à une concentration de 1435,5 ng/L, l'ofloxacine présente à une teneur de 613,0 ng/L en Chypre ou encore la sulfaméthoxyypyridazine et la cinoxacine identifiées dans les effluents finaux en Chine à des teneurs importantes (jusqu'à 9,0 µg/L). D'après une étude allemande, la phénazone et de la diméthylaminophénazone ont été également détectées à des concentrations allant jusqu'à 95 µg/L dans une zone à forte concentration d'entreprises pharmaceutiques dans le fleuve Main. Au niveau national tunisien, la carbamazépine<sup>8</sup> et l'ibuprofène ont été trouvés dans les effluents provenant des stations d'épurations à des teneurs avoisinant respectivement les 93,19 µg/L et 43,22 µg/L [7,31,52–54,57–59]. Ces quelques exemples témoignent de la faible efficacité de l'élimination de ces molécules lors du traitement par les stations d'épurations. Ceci s'explique puisqu'à l'origine les STEP n'ont pas été conçues pour traiter spécifiquement les polluants organiques et les médicaments et aujourd'hui leurs rejets contribuent ainsi à la contamination des eaux de surface, souterraines et potables, i.e. les sources d'eau utilisées pour la consommation humaine dans diverses régions du monde [8,55,56,60].

Les effluents hospitaliers sont, en terme de volume, beaucoup moins importants que les effluents urbains. Néanmoins, ce sont des sources importantes de substances pharmaceutiques dans les eaux usées et notamment les sources les plus importantes d'anticancéreux et de produits de contraste [61]. Mentionnons que 25% des antibiotiques à usage humain utilisés, le sont dans les hôpitaux et la concentration en antibiotiques dans leurs effluents est de 4 à 100 fois plus élevée que dans les effluents municipaux [62]. Les eaux usées des hôpitaux peuvent contenir, de 30% à plus de 50% de la quantité totale présente dans le réseau d'eaux usées municipal [63].

D'autres part, les sites d'enfouissement représentent eux aussi une source non négligeable de contamination hydrique aux médicaments. Une grande partie de la population jette les médicaments non utilisés ou périmés dans les poubelles publiques qui se retrouvent, encore aujourd'hui, dans de nombreux pays, dans des sites d'enfouissement de ces rejets domestiques et peuvent donc atteindre par infiltration les eaux souterraines [64].

---

<sup>8</sup> Un médicament anticonvulsivant, thymorégulateur et antimaniaque. Cette molécule est également indiquée dans le traitement des douleurs neuropathiques.

Le tableau I-1 ci-dessous donne les ordres de grandeur des concentrations de résidus de médicaments relevés dans différents milieux aquatiques qui varie de 1 ng/L à 1 mg/L.

Tableau I. 1: Concentration de résidus de médicaments dans différents compartiments aquatiques [61].  
Source : Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable, CGEDD, 2010

Etapes du cycle hydrologique	Concentration
eaux résiduaires en entrée station épuration	10 µg/L, soit 1 mg/ 100 L
eaux épurées en sortie station épuration	1 µg/L, soit 1 mg/ m <sup>3</sup>
eaux superficielles (rivières, lacs, ...)	10 à 100 ng/L, soit 1 mg pour 10 à 100 m <sup>3</sup>
eaux de consommation	1 ng/L, soit 1 mg pour 1 000 m <sup>3</sup>

Le schéma de la figure I.2 résume les sources et les voies possibles de contamination des eaux par les résidus de produits pharmaceutiques. En fonction des apports et des phénomènes de dégradation, tout comme en fonction des spécificités des écosystèmes dans lesquels ils sont dispersés, leurs concentrations varient cependant beaucoup tout au long du cycle (voir tableau I-1).

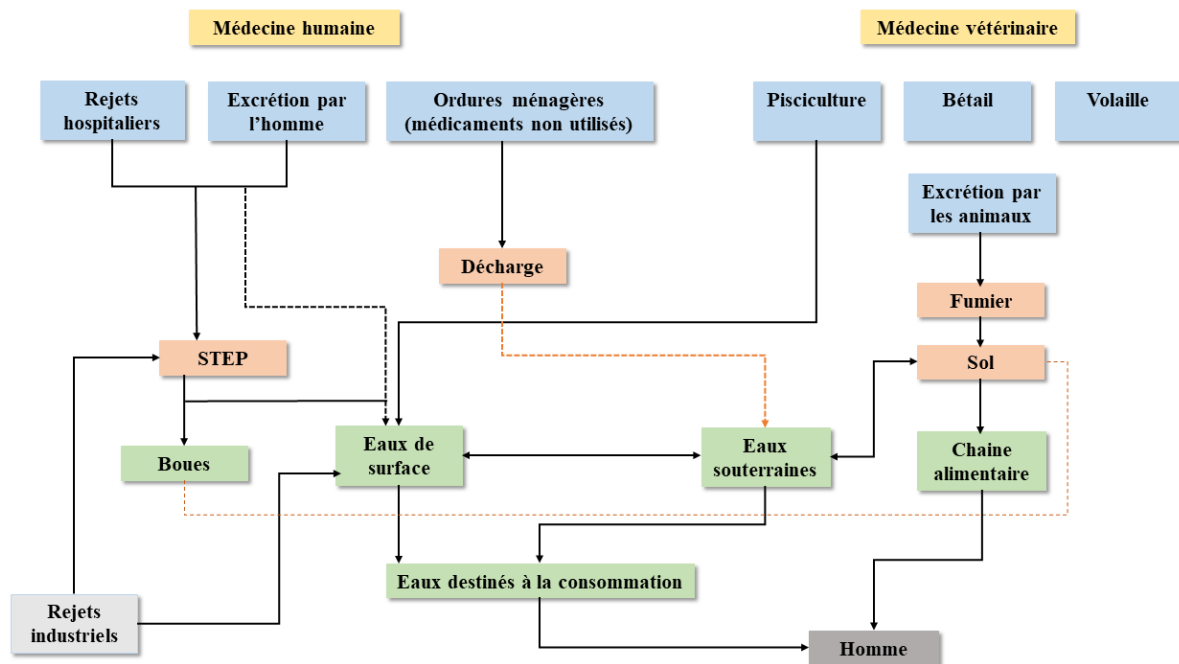


Figure I. 2: Une représentation schématique des sources de contamination de l'environnement par les antibiotiques [28,29]. STEP est l'acronyme pour stations d'épuration des eaux usées.

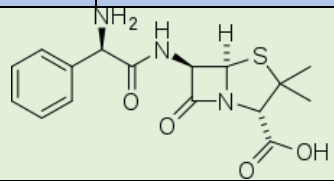
### I.1.3 Les résidus d'antibiotiques dans les milieux aquatiques

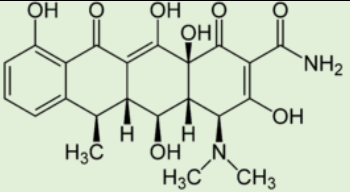
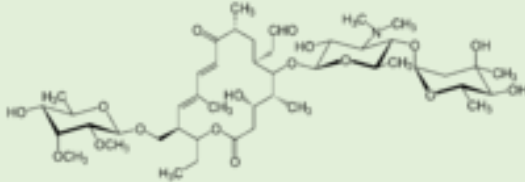
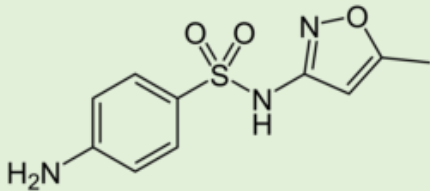
Un antibiotique est défini comme étant une substance chimique naturelle ou synthétique utilisée pour le traitement des infections bactériennes dans la médecine humaine et vétérinaire [6]. Les antibiotiques sont capables de détruire ou bloquer la multiplication des cellules bactériennes en agissant selon différents mécanismes tel que l'inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne, l'attaque de la membrane cytoplasmique qui doit normalement rester intacte pour la survie de la bactérie, l'inhibition de la

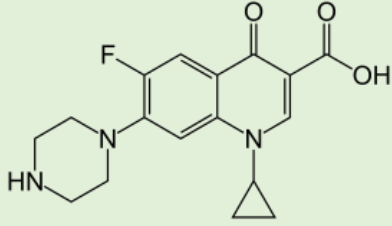
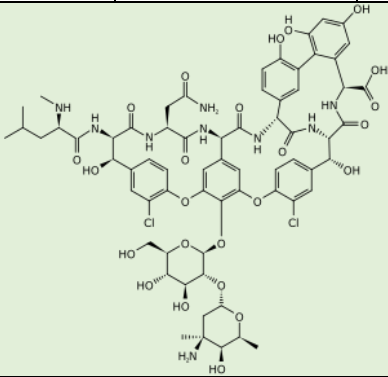
synthèse des protéines ou encore l'inhibition de la synthèse des acides nucléiques ADN et ARN qui sont des éléments vitaux pour la cellule [65]. En revanche, comme évoqué auparavant, l'usage intensif de ces substances médicamenteuses entraîne la contamination des milieux aquatiques. Les concentrations détectées dans les milieux naturels varient en fonction des modes de consommation, des conditions environnementales ainsi que des procédés de traitement des eaux usées utilisées au niveau de chaque pays [65].

Le tableau I.2 liste les classes des antibiotiques, donne leurs structures chimiques et l'action qu'elles ont sur les bactéries. Il est complété, pour chaque classe, par les principaux antibiotiques détectés dans les milieux aqueux à travers le monde et les concentrations mesurées. Il est bien évident que ce ne sont que quelques exemples. Les  $\beta$ -lactames, tétracyclines, macrolides, sulfamides et les quinolones sont les plus grandes classes d'antibiotiques identifiées dans les effluents des stations d'épuration et les rejets des usines pharmaceutiques [11,30,55].

Tableau I. 2: Récapitulatif des classes des antibiotiques, leur mode d'action, leurs structures et quelques exemples des concentrations relevées et détectés pour certains antibiotiques dans les milieux aqueux de différents pays à travers le monde.

Classe d'antibiotique	Mode d'action		Structure chimique représentative		
	Exemple	Pays	Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )	Milieu aqueux	Réf.
Bêtalactamines ( $\beta$ -lactamines) qui possèdent un noyau (cycle bêta lactame en rouge), la partie efficace de la molécule.	Agit comme un inhibiteur de l'activité de la transpeptidase, une enzyme membranaire impliquée dans la synthèse de la paroi bactérienne				
	Ampicilline	Ghana	0,082-0,556	Eaux usées non traitées	[66]
			0,051-0,97	Eaux usées traitées	
			0,107-0,324	Eaux usées des hôpitaux	
		Etats-Unis	1,961	Eaux usées traitées	[67]
		Afrique du Sud	9	Eaux usées traitées	[68]
		Malaisie	0,115	Eaux usées traitées	[69]
		République Tchèque	0,028	Eaux usées	[70]
	Pakistan	12 à 32570	Eaux usées	[71]	
	Amoxicilline	Ghana	0,003	Rivière	[66]
0,002-0,006			Eaux usées des hôpitaux		
oxacilline	Etats-Unis	2	Eaux usées traitées	[67]	

<p>Cycline (ou Tétracycline) contiennent un squelette de cycle octrahydronaphtacène, constitué de 4 cycles fusionnés.</p>	<p>Inhibe la synthèse des protéines des bactéries en se liant à la sous unité 30S des ribosomes bactériens</p>				
	Tétracycline	Ghana	0,01-0,19	Eaux usées	[66]
		Chine	0,015-0,112	Rivière	[72]
		Tunisie	1,1-2,5	Eaux usées non traitées	[52]
	0,2-0,5		Eaux usées traitées		
Oxytétracycline	France	0,68	Rivière	[73]	
<p>Macrolides Il s'agit de lactone monocyclique hautement substituée avec un ou plusieurs saccharides liés de manière glycosidique à des groupes hydroxyle. Les cycles lactone ont généralement 12, 14 ou 16 chaînons.</p>	<p>Agit sur la synthèse protéique en se fixant sur la sous unité 50S des ribosomes bactériens</p>				
	Erythromycine	Canada	0,080	Eaux usées traitées	[74]
		Allemagne	2,5	Eaux usées traitées	[74]
		Suède	0,129	Eaux usées traitées	[75]
		Singapour	0,11- 0,403	Eaux usées non traitées	[76]
			0,076- 0,144	Eaux usées traitées	
		Tunisie	16,4-14,7	Eaux usées non traitées	[52]
	13,2-12,2		Eaux usées traitées		
	Azithromycine	Singapour	1,54-2,95	Eaux usées non traitées	[76]
			0,164-0,483	Eaux usées traitées	
Portugal		1,577	Eaux usées traitées	[59]	
<p>Sulfamides : Ils sont caractérisés par un groupe sulfonyle lié à un groupe aminestructure moléculaire proche de l'acide para-aminobenzoïque utilisé par la bactérie pour produire la vitamine B9</p>	<p>Inhibe la synthèse de l'acide folique, une substance nécessaire au métabolisme des bactéries, et diminue ainsi la prolifération des bactéries</p>				
	Sulfamethoxazole	Chine	0,959	Eaux usées non traitées	[31]
		Ghana	2,861	Rivière	[66]
		Espagne	0,65	Eaux usées traitées	[77]
	Sulfamethazine	Chine	3,68-16,24	Eaux usées traitées	[57]

<p>Quinolones et fluoroquinolones Leur structure contient 2 cycles fusionnés avec un acide carboxylique et un groupe cétone. Si R4=F, alors c'est un composé fluoroquinolone</p>	<p>Empêche la réplication de l'ADN bactérien en formant un complexe irréversible ADN-quinolones qui conduit à la mort cellulaire.</p>				
	Ciprofloxacin	Espagne	0,639	Eaux usées non traitées	[31]
		Tunisie	0,33	Eaux usées non traitées	[31]
		Suède	0,33-0,81	Eaux usées traitées	[75]
		Portugal	1,44	Eaux usées traitées	[59]
		Suisse	8-87	Eaux usées des hôpitaux	[68]
		Ghana	15	Eaux usées des hôpitaux	[66]
		Italie	0,027-0,514	Eaux usées	[68]
		Pakistan	157-332155	Eaux usées	[71]
	Ofloxacin	Inde	160	Eaux usées recevant les effluents d'environ 90 fabricants de médicaments	[78]
Pakistan		81	Eaux usées à proximité des unités industrielles pharmaceutiques	[78]	
Chypre		0,613	Eaux usées traitées	[59]	
<p>Glycopeptides Ils sont composés de groupements glucidiques (glycanes) liés de manière covalente aux chaînes latérales d'un acide aminé.</p>	<p>Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne en bloquant la synthèse du peptidoglycane, un composant de la paroi bactérienne.</p>				
	Vancomycine	Singapour	0,96- 43,74	Eaux usées non traités	[76]

L'ampicilline est l'antibiotique auquel on va s'intéresser dans le cadre de ce travail. C'est un antibiotique de la classe des  $\beta$ -lactamine, du groupe A des pénicillines. Il est utilisé depuis des années pour le traitement des infections bactériennes causées par des bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Cet



antibiotique est généralement pris sous forme de comprimé sec, de capsule ou de suspension pour traiter les infections de l'oreille, les intoxications alimentaires, les infections cutanées, la fièvre typhoïde, les bronchites chroniques et les infections aiguës des sinus [79]. Selon des études conduites récemment, l'ampicilline est parmi les antibiotiques les plus détectés dans les eaux usées de plusieurs pays. A titre d'exemple, il a été détecté dans les eaux usées au Kenya [80], en Malaisie [69], en république tchèque avec une concentration de 28,09 ng/L [70] et au Pakistan avec des concentrations variant de 0,012 µg/mL à 32,57 µg/mL [71].

La présence de ces produits pharmaceutiques dans l'environnement peut avoir des effets néfastes sur la faune, la flore tout comme des conséquences sanitaire pour l'Homme [81]. Constat fait que des antibiotiques se retrouvent dispersés dans la nature et polluent nos ressources d'eaux, ce qui n'est pas sans conséquences et conduit sans nul doute à des risques sanitaires et écologiques néfastes, qui doivent être aujourd'hui abordés par les décideurs et par conséquent les inciter à mettre en place des stratégies de remédiation de de prévention.

#### **I.1.4 Risques sanitaires et écologiques**

Le risque majeur lié à la présence de résidus d'antibiotiques dans l'environnement est le développement d'une antibiorésistance, la résistance des bactéries virulentes présentes dans l'environnement aux antibiotiques prescrits par les médecins et les vétérinaires pour traiter des infections et tuer les bactéries [49]. Antibiorésistance rend le traitement antibiotique sur l'infection bactérienne ciblée inefficace et représente aujourd'hui l'un des défis majeurs de la médecine humaine tout comme vétérinaire [51]. Le traitement de certaines infections et ainsi rendu difficile et représente un danger potentiel et réel pour les humains et les animaux avec pour conséquence directe que pour les maladies infectieuses dont nous pourrions être atteint il n'y a plus de remèdes [82]. La résistance aux antibiotiques est un phénomène qui touche tous les pays mais à des niveaux variables. Selon une étude menée par le centre européen de prévention et de contrôle des maladies (ECDC), l'antibiorésistance serait responsable en Europe de près de 33 000 décès sur 670 000 infections [83].

Certains antibiotiques sont aussi des perturbateurs endocriniens, i.e., des produits pharmaceutiques qui affectent le système hormonal. Il représentent également un des risques qu'il faut mentionner puisque ils peuvent avoir des effets néfastes sur la faune et la flore comme par exemple le cas de la sulfonamide qui a des effets indésirables sur la croissance des racines de maïs ou encore le diclofénac qui peut générer de fortes réactions du foie, des reins et des branchies chez la Truite arc-en-ciel [81]. L'homme n'est pas non plus épargné puisqu'il peut être exposé à ces perturbateurs endocriniens à travers la consommation d'eau contaminée. Les perturbateurs endocriniens peuvent avoir des effets différents chez l'adulte et chez le fœtus en développement ou chez le nourrisson. D'après les recherches du NIEHS (National Institute of Environmental Health Sciences) ils peuvent être transmises aux générations suivantes même si ces derniers n'ont pas été directement exposés [84]. Les perturbateurs endocriniens contribuent en

partie à l'apparition de certaines maladies comme l'obésité, le cancer du sein et de la prostate ainsi que la diminution de la fertilité pendant la période d'exposition, à l'âge adulte ou au cours du vieillissement mais ceci ne constitue pas une preuve de l'impact de ces derniers sur l'Homme puisque l'évaluation de l'exposition reste pour l'instant extrêmement difficile [84].

L'étude de l'écotoxicité permet d'évaluer les effets toxiques provoqués par l'exposition à des résidus médicamenteux sur les constituants de l'écosystème : les animaux, l'Homme, les végétaux et les microorganismes [85]. Parmi les exemples les plus importants d'effets d'écotoxicologiques démontrés, citons les bêtabloquants qui peuvent affecter le rythme cardiaque, générer des anomalies ou provoquer des problèmes de reproduction chez certains organismes aquatiques [86] ou encore les pilules anticonceptionnelles qui provoquent la féminisation de poissons mâles [87]. La flore comme les algues sont également affectées par certains antibiotiques tel que l'oxytétracycline et le florfenicol couramment utilisés en pisciculture et en élevage [88].

Le risque sanitaire lié à la présence des résidus médicamenteux dans l'eau reste difficile à évaluer avec précision. Les valeurs toxicologiques disponibles sont définies sur la base d'une exposition aiguë à une seule molécule alors de nombreux médicaments et polluants sont impliqués simultanément et leurs effets à une exposition chronique ne sont que rarement évalués, peu d'études à ce jour se sont penchées sur la question.

### **I.1.5 Moyens de lutte contre la contamination environnementale**

Afin de minimiser les rejets de substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques et préserver l'environnement, des dispositions réglementaires relatives à l'autorisation de mise sur le marché des médicaments à usage humain et animal comprenant une évaluation des risques pour l'environnement ont été établies en Union Européenne et aux Etats Unis [89].

Une approche stratégique de la gestion internationale des produits chimiques SAICM (Strategic Approach to International Chemicals Management<sup>9</sup>) a été mise en place par les Nations Unis à l'échelle mondiale dans le cadre de la gestion du problème de l'introduction de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Cette approche consiste à réduire les risques environnementaux par l'utilisation de technologies de production de médicaments plus propres dans les usines de production pharmaceutiques, la réduction des prescriptions d'antibiotiques dans les élevages d'animaux et en aquaculture, la mise en place d'un système approprié pour la gestion des produits pharmaceutiques inutilisés et périmés, le renforcement des campagnes de surveillance afin d'identifier les produits pharmaceutiques dans les

---

<sup>9</sup> <https://www.saicm.org/>

matrices environnementales et l'amélioration de l'efficacité des processus de traitement des stations d'épuration des eaux usées par les professionnels du traitement de l'eau [81].

D'autres mesures ont été également mis en œuvre comme le soutien des activités de recherche et développement des industries pharmaceutiques qui travaillent sur la production de composés « verts » et l'incitation des consommateurs à les acheter. La réalisation des campagnes d'information ainsi que la sensibilisation des consommateurs sont d'autres actions à promouvoir pour faire connaître et accroître la prise de conscience de la population sur les effets nocifs des produits pharmaceutiques qui pénètrent insidieusement dans l'environnement [63].

Face au problème de l'antibiorésistance, un plan d'action mondial a été mis en place par l'organisation mondiale de la santé (OMS) en 2016. Il implique une coordination entre de nombreux secteurs et acteurs internationaux afin de disposer, le plus longtemps possible, de moyens performants pour traiter les maladies infectieuses [90]. Un plan d'action national tunisien aligné sur le plan mondial a été élaboré pour les années 2019-2023 pour lutter contre l'antibiorésistance [91].

Maintenant que les voies de pollution des eaux douces, leurs contaminations par les molécules médicamenteuses et leurs résidus et sous-produits ont été décrites ainsi que les risques ont été évoqués, intéressons-nous aux procédés de traitement des eaux usées pharmaceutiques.

## **I.2 Procédés de traitement des eaux usées pharmaceutiques**

Plusieurs techniques ont été utilisées pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques. Les techniques présentées ici sont subdivisées en deux grandes familles : les procédés conventionnels et les procédés d'oxydation classiques et avancés.

### **I.2.1 Les Procédés conventionnels**

#### **a. Traitement physico-chimique : coagulation- floculation**

La coagulation-floculation est généralement utilisée pour éliminer les polluants colloïdaux de l'eau. Elle peut être appliquée dans la phase de prétraitement pour les effluents hospitaliers et industriels et en phase primaire et/ou tertiaire pour les eaux usées urbaines [92]. Ce procédé consiste à introduire des coagulants inorganiques qui neutralisent la charge de surface des particules en suspension et facilitent ainsi leur sédimentation. L'ajout dans un second temps d'un réactif chimique permet d'améliorer la sédimentation et de former des flocs plus gros qui pourront être plus facilement retirés de la suspension [93]. Mais les principaux inconvénients de cette technique sont, d'une part, la production de grandes quantités de boues contaminées par les polluants retenus qui eux même constituent des déchets dangereux à gérer et, d'autre part le faible taux d'élimination des produits pharmaceutiques qui ne dépasse pas les 10% dans certains cas [94].

### **b. Traitement biologique**

Le traitement biologique des eaux usées est un autre procédé le plus utilisé dans les stations d'épuration. Les techniques biologiques d'épuration peuvent être réalisées en milieu aérobie ou anaérobie et consistent à dégrader les polluants organiques dissous dans les effluents grâce à l'action de micro-organismes [95]. Les procédés biologiques classiques utilisés sont les boues activées, les lits bactériens, le lagunage et la digestion anaérobie. Aujourd'hui on dispose de systèmes biologiques avancés qui sont les systèmes de bioréacteur à séparation en deux phases, à membrane et à cellule immobilisée. Ils permettent de traiter une plus grande charge polluante avec des polluants hautement insolubles dans l'eau [96].

Cependant, malgré leur faible coût, beaucoup de travaux ont démontré que les traitements biologiques ne sont pas suffisamment efficaces pour la dégradation des résidus de produits pharmaceutiques. En effet, selon B. Huang et al. [97], le pourcentage d'élimination des bêtalactamines avec les traitements biologiques est de 42,1 % pour l'ampicilline et 31,3% pour auréomycine. Les travaux de A. Joss et al. [98], ont également montré une élimination partielle (20-40 %) pour le diclofénac et aucune élimination pour la carbamazépine.

### **c. Traitement membranaire**

Le traitement membranaire est un procédé qui assure la séparation, la purification, la concentration d'un composé cible présent dans l'eau sous l'action d'une force motrice appliquée à une membrane spécifique [99]. L'osmose inverse est parmi les techniques les plus appliquées pour l'élimination des antibiotiques des eaux usées [100,101]. Elle consiste à éliminer des impuretés, des sels inorganiques et une variété de matière organique avec un grand taux de réutilisation de l'eau [99]. La combinaison de l'osmose inverse (OI) avec une deuxième technique de séparation membranaire comme la microfiltration [102], l'ultrafiltration (UF) [103], ou la nanofiltration (NF) [104] s'est avérée efficace pour le traitement d'eaux usées pharmaceutiques et pour la récupération d'antibiotiques dans certains cas. Un taux de récupération de plus de 60 % a été atteint dans le cas du traitement des eaux chargées en résidus d'oxytétracycline avec le procédé membranaire OI-UF [103]. Un pourcentage de rejet supérieur à 95% a également été obtenu pour les produits pharmaceutiques comme le kétoprofène, le diclofénac et le sulfaméthoxazole traités avec les procédés OI-NF [104].

### **d. L'adsorption sur charbon actif**

Une autre méthode largement utilisée pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques est l'absorption sur charbon actif du fait de la grande surface spécifique, la structure de pores et la capacité d'adsorption élevée du charbon actif qui permettent d'atteindre de grands pourcentages d'élimination de certaines substances organiques [99]. Les tétracyclines sont parmi les antibiotiques qui ont été éliminés par cette technique avec une efficacité maximale de 88 % [105]. Les inconvénients majeurs de cette méthode

sont, d'une part les difficultés de régénération du charbon actif et d'autre part son coût relativement élevé à cause du prix élevé du charbon actif disponible dans le commerce [106].

Les procédés conventionnels n'étant pas suffisamment efficaces pour éliminer certains polluants organiques, des traitements par oxydation chimique ont été introduits pour éliminer les polluants persistants et / ou toxiques des eaux difficilement dégradables.

#### **e. Procédés chimiques**

Les procédés d'oxydation chimique consistent à ajouter un agent oxydant tel que le permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ou le chlore dans la solution à traiter. Le dioxyde de chlore  $\text{ClO}_2$  est par exemple utilisé pour l'oxydation de bon nombre d'antibiotiques comme les macrolides, les sulfamides, et les phénazones ou encore les œstrogènes [107,108]. Le peroxyde d'hydrogène est également utilisé pour le traitement des eaux usées réelles, par contre il présente de faibles taux de dégradation pour les produits pharmaceutiques comme la cloxacilline, le diclofénac et le losartan pour lequel le taux d'élimination ne dépasse pas les 3% après 20min de traitement [109,110].

L'oxydation chimique avec ces oxydants n'est pas toujours efficace à cause du faible taux de minéralisation de la matière organique, de la dégradation partielle de certains polluants et de la formation de produits intermédiaires parfois plus toxiques que le polluant initial [111].

Vue les risques liés à l'usage de ces agents oxydants et le durcissement de la législation environnementale, de nouveaux procédés d'oxydation ont été introduits : Procédés d'Oxydation Avancés (POA ou AOP pour Advanced Oxydation Processes).

### **I.2.2 Les Procédés d'oxydation avancée**

Au cours des dernières années, le traitement des eaux usées pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et publications principalement en raison de leur vitesse de réaction rapide et de leur forte capacité d'oxydation. Par exemple, il a été montré qu'ils facilitent la dégradation des antibiotiques en milieu aquatique [112–114]. Dans le domaine de la chimie du traitement des eaux usées les POA désigne un sous-ensemble de processus chimiques basés sur l'ozone ( $\text{O}_3$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et/ou la lumière UV [115,116]. Ils ont fait la preuve de leur efficacité comparée aux procédés biologiques ou chimiques conventionnels peu efficaces pour la dégradation de contaminants organiques réfractaires [113,117]. Les POA permettent ainsi de réduire la teneur en contaminants de plusieurs centaines de ppm à moins de 5 ppb<sup>10</sup>. La qualité d'une eau et/ou

---

<sup>10</sup> « part per billion » ou partie par milliard n'est donc pas une unité de mesure, c'est une fraction correspond  $10^{-9}$  Et le ppm, partie par million correspond à une fraction de  $10^{-6}$

son degré de pollution est évaluée principalement par des mesures de la demande chimique en oxygène (DCO) et/ou de carbone organique total (COT).

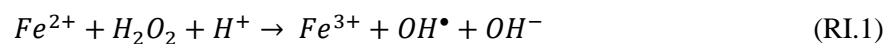
Ces procédés POA permettent d'éliminer par hydroxylation, ajout un groupe hydroxyle (–OH) ou par déshydrogénation (perte d'atomes d'hydrogène) les composés organiques biologiquement toxiques et/ou non dégradables grâce à la production de radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel [114]. Le radical hydroxyle  $OH^\bullet$  est considéré comme l'oxydant le plus puissant comparé aux autres espèces oxydantes. Le tableau I.3 regroupe les valeurs des potentiels d'oxydation pour des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux.

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$OH^\bullet$	2,80
$O_3$	2,07
$H_2O_2$	1,77
$H_2O$	1,70
$MnO_4$	1,67
$ClO_2$	1,50
$Cl_2$	1,36
$O_2$	1,23

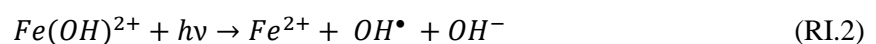
Parmi les méthodes classés dans les POA il y a le procédé Fenton et photo-Fenton, la photodégradation par UV et UV/  $H_2O_2$ , la sonolyse et l'oxydation électrochimique [112].

#### i. Procédés Fenton et photo-Fenton

Le procédé Fenton a été découvert en 1894 [119] et il a été largement utilisé dans divers types de traitement des eaux usées organiques. La dégradation non sélective des polluants est assurée par les radicaux hydroxyles formés dans le milieu suite à la décomposition des peroxydes d'hydrogène  $H_2O_2$  par  $Fe^{2+}$  selon la réaction suivante [120] :



Afin d'améliorer plus encore la capacité catalytique et l'efficacité de dégradation, le procédé photo-Fenton a été introduit. Ce procédé consiste à augmenter le pouvoir d'oxydation en utilisant l'irradiation UV-vis ou le rayonnement solaire qui permet de régénérer  $Fe^{2+}$  et donc, de produire plus de radicaux hydroxyles (RI.2) et améliorer l'efficacité d'oxydation [121].



Les procédés Fenton et photo-Fenton ont prouvé tous les deux leur efficacité dans la dégradation des molécules d'antibiotiques.

Par exemple la dégradation de l'amoxicilline, l'ampicilline et de la cloxacilline en solution aqueuse par le procédé Fenton a atteint 70 % en terme d'élimination de la DCO avec un rapport molaire  $H_2O_2 / Fe^{2+}$  bien déterminé [122]. Une étude réalisée par A.G. Trov'ó et al. [123] a démontré que le rayonnement solaire a permis de dégrader avec succès l'amoxicilline, la bezafibrate et le Paracetamol présents dans les effluents des stations d'épuration.

### ii. La Photodégradation UV et UV/ $H_2O_2$

Le procédé UV utilise la dégradation des composés organiques par une attaque de photons UV. Une grande efficacité de photodégradation a été obtenue pour les analgésiques et les antibiotiques tels que le diclofenac, le kétoprofène, le ceftiofur, la sulfaméthoxazole [124]. Cependant l'efficacité de ce procédé dépend fortement de certains paramètres comme l'intensité de l'irradiation UV, le comportement d'absorption et le rendement quantique des composés cibles [125]. C'est pourquoi pour les produits pharmaceutiques ayant une faible absorption UV, le peroxyde ( $H_2O_2$ ) est ajouté afin d'améliorer le processus de dégradation grâce aux radicaux hydroxyles ainsi générés [112].

La comparaison de l'efficacité du traitement des eaux usées pharmaceutiques par UV et UV/  $H_2O_2$  a montré que le taux d'élimination de composés pharmaceutiques tel que l'ibuprofène et le diphenhydramine augmente considérablement suite à l'ajout de  $H_2O_2$  et que la dégradation est d'autant meilleure que la concentration des peroxydes est augmentée. Effectivement, les pourcentages de dégradation obtenus pour l'oxydation avancée UV/  $H_2O_2$  de la phénazone et de la phénytoïne étaient inférieurs à 10 % en absence de  $H_2O_2$  et le taux d'élimination a dépassé les 20 % et 30 % avec des concentrations de  $H_2O_2$  respectivement de 0,29 mM et 1 mM [126,127].

### iii. La Sonolyse

L'oxydation sonochimique est une technique qui génère des radicaux  $OH^\bullet$  à partir de la pyrolyse de l'eau lors de l'éclatement des bulles au cours du processus de cavitation acoustique, provoqué par l'interaction entre les ondes ultrasonores et les gaz dissous dans la solution aqueuse [128].

Néanmoins, cette technique est forte consommatrice d'énergie, elle ne produit qu'un faible taux de minéralisation et de plus elle est limitée à l'échelle du laboratoire. Pour ces raisons, la sonolyse a été couplée à d'autres POA. On peut citer dans cette perspective l'exemple de la combinaison de la sonolyse avec l'ozonation qui a permis d'atteindre des taux de dégradation élevés de la sulfaméthoxazole, du diclofenac et de la carbamazépine respectivement de 61 %, 94 % et 52 % après 40 min de traitement [129,130].

#### iv. L'Oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique est un procédé qui, au cours des dernières années, a connu une attention particulière étant donné qu'elle a l'avantage de respecter les exigences environnementales. La dégradation des polluants organiques est réalisée par le biais d'espèces réactives générées suite à l'application d'un courant électrique (ou potentiel) et ce sans ajout de produits chimiques. Par conséquent, cette technique de traitement électrochimique ne génère aucune pollution secondaire [120], ce qui représente un réel avantage.

Ces procédés d'oxydation électrochimique englobent principalement l'oxydation anodique directe et indirecte. Cette technique de traitement mise en œuvre au cours de ces travaux fait l'objet du paragraphe suivant.

### I.3 Traitement électrochimique par oxydation anodique

#### I.3.1 Principe de l'oxydation anodique

L'oxydation anodique est basée sur des réactions de transfert d'électrons qui se produisent, suite à l'application d'un courant constant entre une anode de matériau inerte et siège des réactions d'oxydation des composés organiques initiaux ainsi que leurs sous-produits de dégradation d'une façon non sélective et une cathode généralement en acier inoxydable, cuivre ou titane siège des réactions de réductions des composés minéraux déjà présents ou générés au cours du traitement [131].

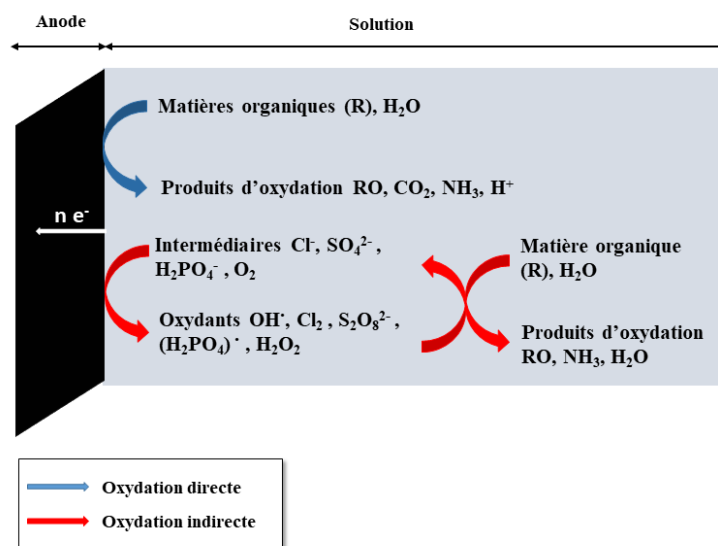
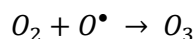
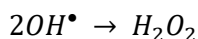
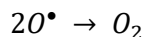
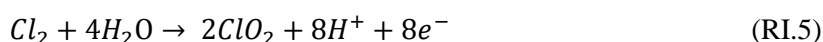
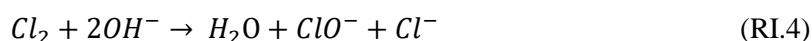


Figure I. 3: Schéma du processus d'oxydation anodique des composés organiques à la surface d'une anode : deux processus peuvent avoir lieu, l'oxydation directe (flèche bleue) et l'oxydation indirecte (flèche rouge) [70].



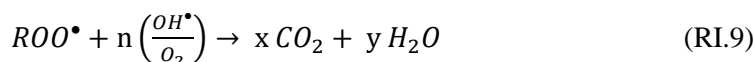
L'oxydation anodique de composés organiques dans l'eau implique deux mécanismes (figure I.3) :

- **Oxydation anodique directe** : elle repose sur le transfert direct d'électrons à l'interface entre le composé organique et la surface de l'anode.
- **Oxydation anodique indirecte** qui consiste à oxyder les substances organiques par des oxydants puissants générés au cours de l'électrolyse en présence de l'eau ou des ions de l'électrolyte support à la surface des anodes tels que les radicaux hydroxyles, le dichlore (RI.3), l'hypochlorite (RI.4), le dioxyde de chlore (RI.5) ou l'ozone (RI.6) [112,131].

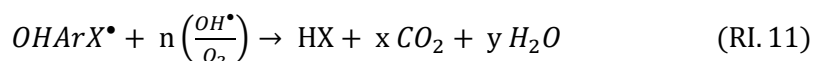


Les radicaux hydroxyles sont parmi les espèces oxydantes les plus puissantes utilisées dans le traitement des eaux grâce à un potentiel d'oxydation de 2,8 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène qui leur permet d'oxyder un grand nombre de composés organiques [132]. Les radicaux hydroxyles réagissent avec les polluants organiques selon 3 types de réaction [133]:

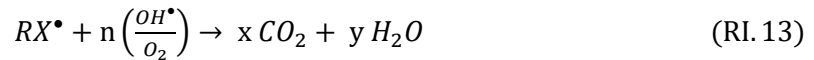
- I. **Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)** : l'attaque de la chaîne carbonée du composé organique par  $OH^\bullet$  conduit à la formation du radical libre  $R^\bullet$  qui réagit à son tour avec le dioxygène pour former le radical peroxyde  $ROO^\bullet$ . La séquence de réactions de dégradation oxydante est ainsi initiée pour conduire à la minéralisation du composé  $RH$  en  $CO_2$  et  $H_2O$ .



- II. **Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)** : Les radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  attaquent les zones de forte densité électronique en s'additionnant sur les liaisons insaturées telles que des cycles aromatiques, des alcènes et des alcynes :



### III. Transfert d'électrons au cours de la réaction d'oxydoréduction :



Plusieurs paramètres peuvent affecter l'efficacité du procédé d'oxydation comme l'écart entre les électrodes, la densité du courant, le type d'électrolyte et la concentration du polluant au cours du traitement [134]. L'efficacité du traitement électrochimique est également fortement dépendant des propriétés du matériau constituant l'anode puisqu'elle représente le site d'oxydation de tout système électrolytique.

#### I.3.2 Les Matériaux des anodes

Les critères préalables qu'une anode doit remplir sont multiples : (1) une stabilité physique et chimique élevée, (2) une résistance à la corrosion, (3) une conductivité électrique élevée, (4) une large fenêtre de potentiel de fonctionnement qui conduit à une activité catalytique élevée et un bon rapport entre son coût et sa durée de vie [135]. De ce fait, le choix du matériau constituant l'anode affecte considérablement la sélectivité et l'efficacité du processus d'oxydation. La dégradation du polluant dépend de la surtension de dégagement d'oxygène qui varie en fonction du matériau de l'anode [136]. Selon la valeur de la surtension de dégagement d'oxygène on distingue deux types d'anodes [131]:

- les anodes actives (à faible surtension en oxygène)
- les anodes non actives (à forte surtension en oxygène)

Le tableau I.4 récapitule la classification des anodes en fonction de leurs surtensions de dégagement d'oxygène.

Tableau I. 4: les valeurs de surtension de dégagement d'oxygène pour les anodes actives et non actives par rapport au potentiel standard d'évolution d'O<sub>2</sub> (E<sub>eq</sub>) de 1,23 V/ENH (électrode normale à hydrogène) à pression atmosphérique et à pH nul [118].

Type d'anode	Anode	Potentiel d'oxydation E <sub>a</sub> (V/ENH)	Surtension de dégagement d'O <sub>2</sub>
<b>Active</b>	RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub>	1,4 à 1,7	0,2 à 0,5
	IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5 à 1,8	0,3 à 0,6
	Pt	1,6 à 1,9	0,4 à 0,7
<b>Non-active</b>	PbO <sub>2</sub>	1,8 à 2	0,6 à 0,8
	SnO <sub>2</sub>	2 à 2,2	0,8 à 1
	SnO <sub>2</sub> -F	2 à 2,2	0,8 à 1
	SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9 à 2,2	0,7 à 1
	TiO <sub>2</sub>	2,4 à 2,8	1,2 à 1,6
	BDD	2,2 à 2,8	1 à 1,6

**Les anodes actives** : elles permettent une oxydation partielle des composés organiques ce qui provoque une diminution de l'efficacité du processus anodique [22]. Les matériaux utilisés pour ce type d'anode sont le carbone, le platine, l'oxyde d'iridium et les électrodes à base de ruthénium.

**Les anodes non actives** : elles sont plus efficaces pour le traitement des eaux usées étant donné qu'elles ont un potentiel élevé vis-à-vis de l'oxydation de l'eau et donne lieu à une minéralisation complète des polluants organiques [22,137]. Le diamant conducteur tel que le BDD est considéré comme un excellent matériau pour l'électrode en raison de sa haute résistance à la corrosion, sa large fenêtre de potentiel et de sa forte stabilité mécanique [138] mais il reste relativement coûteux comparé à l'acier inoxydable qui représente le meilleur matériau utilisable comme substrat en terme d'efficacité et coût.

Au cours des dernières décennies, la majorité des matériaux utilisés comme revêtements d'anodes pour le traitement des eaux usées ont été des oxydes métalliques [135,139,140]. Parmi ces oxydes métalliques, se trouve le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  [141], le dioxyde de plomb [142,143], le dioxyde de ruthénium  $\text{RuO}_2$  [144] et le dioxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$  [145].

Pour ce qui est des matériaux les plus couramment utilisés comme substrat d'une anode on peut mentionner : le titane (Ti) reconnu pour sa grande résistance à la corrosion et sa bonne conductivité [143,146] et l'acier inoxydable (AI) en raison de ses excellentes propriétés mécaniques, sa faible toxicité ainsi que son coût plus abordable [147–149] que le Ti.

## **I.4 Anode à base de dioxyde de plomb**

### **I.4.1 Propriétés**

L'anode en  $\text{PbO}_2$  est caractérisée par une grande conductivité, un potentiel de dégagement d'oxygène élevé, une activité catalytique élevée, une bonne stabilité chimique et un faible coût [150].

Le  $\text{PbO}_2$  est un semi-conducteur de type-n, avec une bande interdite de 1,5 eV [151,152] existant sous deux formes cristallographiques (Figure I.4): la forme orthorhombique  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  et la forme quadratique  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ .

La phase  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  est préférée dans les traitements électrochimiques avancés de l'eau en raison de sa grande surtension en oxygène et sa conductivité élevée par rapport à la forme  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  [147,153]. La structure poreuse de la forme quadratique est également un facteur qui améliore le processus d'oxydation anodique puisqu'elle fournit une plus grande surface active favorisant ainsi la formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  [150]. Cependant, des travaux montrent que la coexistence de ces deux phases reste nécessaire pour améliorer les performances électrochimiques de l'électrode [147]. La présence de ces deux formes cristallographiques dans la couche active de dioxyde de plomb dépend de la technique de préparation du revêtement métallique. Les films de  $\text{PbO}_2$  sont généralement préparés par décomposition thermique, électrodéposition, et l'électrooxydation [135].

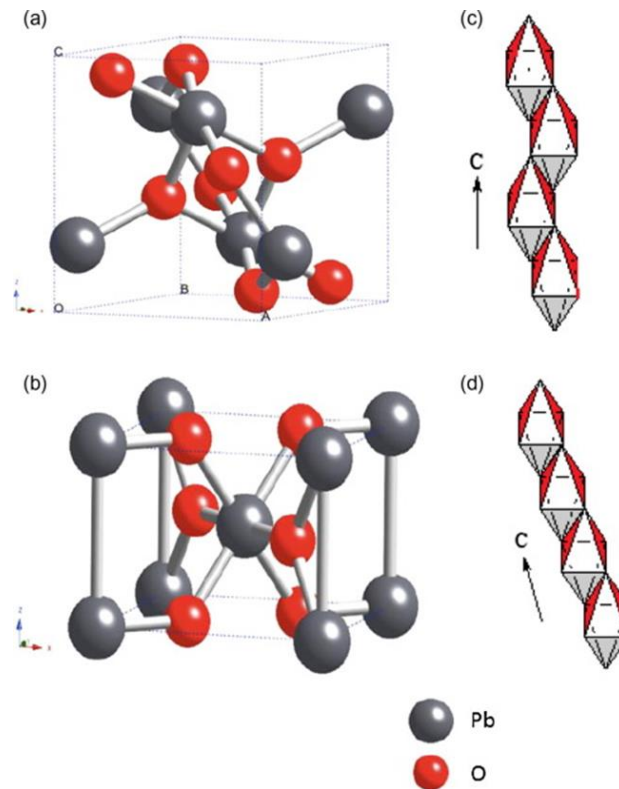


Figure I. 4: Les structures cristallines des polymorphes de  $\text{PbO}_2$  : (a) orthorhombique  $\alpha\text{-PbO}_2$ , (b) tétragonale  $\beta\text{-PbO}_2$ , (c) entassement des octaèdres dans  $\alpha\text{-PbO}_2$  sous forme de chaîne octaédrique en zig-zag et (d) entassement des octaèdres dans  $\beta\text{-PbO}_2$  sous forme de chaîne linéaire [154].

## I.4.2 Amélioration de la performance de l'anode $\text{PbO}_2$

### a. Couche intermédiaire

Les performances électrocatalytiques des électrodes à base d'oxydes métalliques sont corrélées principalement à la composition chimique, la structure électronique, la cristallinité de la couche d'oxyde ainsi qu'à la morphologie du film d'oxyde [155].

Au cours de la dernière décennie, plusieurs études ont été consacrées à l'amélioration de l'activité électrocatalytique des anodes à base de dioxyde de plomb. En particulier par l'introduction d'une couche entre le substrat et la couche active  $\text{PbO}_2$ . L'ajout d'une couche interne entre le substrat et  $\text{PbO}_2$  contribue au renforcement de l'adhésion de la couche active  $\text{PbO}_2$ , à sa stabilité et sa conductivité [156].

Parmi les couches intermédiaires couramment utilisées, il y a le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) qui pour l'anode  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$  a permis d'atteindre un taux de dégradation de 91,1% dans le cas du traitement d'une solution aqueuse d'acide perfluorooctanoïque [157–159] ou le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) qui a amélioré la conductivité, le potentiel de dégagement d'oxygène ainsi que l'activité électrocatalytique de l'anode  $\text{Ti/MnO}_2/\beta\text{-PbO}_2$  au cours du traitement électrochimique des eaux usées organiques réfractaires [160]. Xiaoyue Duan et al. [161] ont reporté que l'électrodéposition d'une couche intermédiaire de

nanotubes de carbone engendre une plus grande capacité d'oxydation de l'électrode conventionnelle de PbO<sub>2</sub> lors de la dégradation de 4-chlorophénol.

Le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) a également prouvé son efficacité en tant que couche interne couche entre le substrat en acier inoxydable et la couche de dioxyde de plomb par l'amélioration de l'activité d'électrodégradation de la couche de PbO<sub>2</sub> au cours de l'oxydation anodique du colorant azoïque [149] et plus récemment le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) a démontré une efficacité remarquable en terme de performances électrochimiques et catalytiques lors d'une étude qui s'est intéressée à la dégradation de la benzoquinone présente dans les eaux usées [130].

Le dopage de la couche active représente une des autres stratégies employées pour améliorer les performances électrocatalytiques des électrodes à base de PbO<sub>2</sub> vis-à-vis de la dégradation des polluants organiques.

### **b. Dopage**

Le dopant ajouté au dioxyde de plomb peut correspondre à un élément métallique tel que l'indium [163], le cobalt [164], le cuivre [165] et l'aluminium [166]. L'incorporation de ces dopants a permis l'élimination d'un certain nombre d'antibiotiques avec des taux d'élimination de la pollution assez élevés. Par exemple l'anode PbO<sub>2</sub> dopée au cuivre permet un taux de dégradation de l'amoxicilline de 99,4% [165] ou encore l'électrode PbO<sub>2</sub> dopée à l'aluminium dégrade 87,3% du chloramphenicol présent en solution aqueuse [166]. L'augmentation de la capacité d'oxydation des anodes dopées par rapport à celle de l'anode PbO<sub>2</sub> conventionnelle est attribuée à plusieurs facteurs : un taux de production des radicaux OH• plus élevé, une structure plus rugueuse, un plus grand potentiel de dégagement d'oxygène, une résistance de transfert de charge plus faible et/ou une stabilité d'électrode plus élevée. Le dopage de la couche active contribue même à la réduction de la consommation d'énergie comme dans le cas du dopage avec l'indium où une économie de 30,56 % est réalisée [163].

Le dopant peut être également non métallique comme le phosphore, le fluor ou encore le graphite [156]. Selon une étude menée par Dargahi et al. [167] l'anode PbO<sub>2</sub> dopé au graphite conduit à une dégradation électrochimique du bleu de méthylène (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) avec un taux d'élimination qui a atteint 96,4 %.

Les oxydes métalliques ont été employés aussi comme dopant pour le traitement des eaux usées chargées en polluants persistants. Citons à titre d'exemple, l'anode Ti/PbO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisée pour l'élimination de l'alizarine jaune R (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) présents dans eaux usées qui a démontré une excellente activité électrocatalytique avec un taux d'abattement en DCO et une efficacité de dégradation respectivement de 79,90% et 80% [168].

### **c. Forme du substrat**

La forme du substrat est l'un des paramètres à prendre aussi en considération pour améliorer les performances de l'anode.

Au cours de cette étude on s'intéressera particulièrement aux substrats sous forme de grilles vu qu'ils représentent une forme de substrat prometteuse capables de promouvoir la dégradation des polluants organiques en proposant un régime hydraulique différent au voisinage de l'anode. En effet, la structure des grilles permet d'une part, de créer une turbulence près de l'anode quand les électrolytes passent à travers les trous réguliers de l'anode ce qui favorise probablement un meilleur transport de masse [169]. D'autre part, dans d'autres travaux, les électrodes en grille ont permis d'avoir une surface active élevée qui offre plus de sites actifs accessibles pour la réaction électrochimique, générant ainsi plus de radicaux hydroxyles et par conséquent une meilleure oxydation anodique que l'anode avec une structure plane [170]. La forme de la grille peut également contribuer au renforcement de l'adhésion de la couche active au substrat ce qui permet de prolonger la durée de vie de l'anode [170].

Il y a très peu de publications sur la dégradation des antibiotiques avec des anodes grilles. Parmi ces études, on peut citer Xinyu Sui et al. [170] qui ont étudié l'oxydation électrochimique du p-nitrophénol avec une anode de  $PbO_2$  développée sur un substrat en maille de titane et ils ont démontré que la forme de la maille améliore les performances électrocatalytiques de l'anode  $PbO_2$  grâce à l'augmentation du taux de génération des radicaux  $OH^\bullet$  ou encore, l'oxydation électrochimique du sulfadiazine avec l'anode en maille à base de sous-oxyde de titane et les résultats ont montré un taux de dégradation de presque 100% au bout d'une heure de traitement [169].

#### **I.4.3 Oxydation anodique des polluants organiques avec des anodes à base de $PbO_2$**

Plusieurs travaux publiés au cours des dernières décennies ont mis en évidence l'efficacité des anodes en  $PbO_2$  vis-à-vis de la dégradation des polluants organiques réfractaires. Le  $PbO_2$  est considéré comme le matériau d'anode optimal compte tenu de sa facilité de préparation, faible coût, grande résistance à la corrosion et son pouvoir oxydant élevé [156].

Le tableau I.5 résume quelques exemples de composés organiques dégradés par oxydation anodique avec des anodes à base de dioxyde de plomb.

Anode	Polluants organiques	Conditions Opératoires	Résultats trouvés	Réf.
Nb/PbO <sub>2</sub>	chlorpyrifos	- Cathode: Carbone graphite - Electrolyte support: 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Surface active : 5 cm <sup>2</sup> - Densité de courant (I) :10-50 mA cm <sup>-2</sup>	76% Abattement du DCO avec une densité de courant 50 mA cm <sup>-2</sup>	[171]
Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs/Ce-PbO <sub>2</sub>	Rhodamine B	- Cathode: Platine - Electrolyte: 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01 M NaCl - Surface active : 4.5 cm <sup>2</sup> - Densité de courant (I) :10-50 mA cm <sup>-2</sup> - Distance inter-electrode: 10 mm	L'élimination électrocatalytique du Rhodamine B de la solution aqueuse a été réalisée dans les conditions expérimentales suivants : - densité de courant élevée 50 mA cm <sup>-2</sup> - électrolyte acide (pH = 2) - concentration élevée en chlorure (10,06 mM)	[172]
SS/SiO <sub>x</sub> /PbO <sub>2</sub>	Amaranth dye	- Cathode: acier inoxydable - Concentration:0.015 mM - Electrolyte: 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Surface active : 4 cm <sup>2</sup> - Densité de courant : 25 mA cm <sup>-2</sup> - Distance inter-électrode : 1 cm <sup>2</sup>	Décoloration de 95 % et un taux d'abattement du DCO de 80 % en 300 min.	[149]
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb/La-PbO <sub>2</sub>	enrofloxacin	- Cathode : titane - Concentration : 10.0 mg/L - Electrolyte : 20 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Surface active : 25 cm <sup>2</sup> . - Densité de courant : 2–10 mA cm <sup>-2</sup> - Distance inter-électrode : 5 mm	- Un taux d'abattement du COT de 95,1% et un taux de défluoration de 95,3 % - le coût énergétique est de 2,1 Wh/L - Densité de courant de 8 mA/cm <sup>2</sup>	[173]
Ti/Cu-PbO <sub>2</sub>	amoxicilline	- Cathode : Titane - Concentration : 50-500 mg L <sup>-1</sup> - Electrolyte : 0.01- 0.5 M - pH initiale : 3.5-11.5 - Surface active : 70x20 mm - Densité de courant : 10-100 mA cm <sup>-2</sup> - Distance inter-électrode : 40 mm	- Un taux d'élimination de l'amoxicilline de 99,4 % et 46,3% d'abattement du DCO après 150 min de traitement les conditions optimales de dégradation : - Densité de courant : 30 mA cm <sup>-2</sup> - électrolyte :0.1 M - concentration : 100 mg L <sup>-1</sup>	[165]
Ta/PbO <sub>2</sub>	Imidaclopride	- Cathode: Platine - Concentration: 200 g L <sup>-1</sup> - Electrolyte: 2 g L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Surface active : 5 cm <sup>2</sup> - Densité de courant : 50-100 mA cm <sup>-2</sup>	Avec densité de courant : 100 mA cm <sup>-2</sup> : le polluant disparaît complètement après 200 minutes avec un taux d'abattement du DCO de 97%	[174]
Pb/PbO <sub>2</sub>	L'acide bleu 120	- Cathode : Acier inoxydable austénitique - Concentration :100 mg L <sup>-1</sup> - Electrolyte : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, NaCl - Densité de courant: 30 mA cm <sup>-2</sup>	- Un taux d'élimination du colorant de 98% - Le taux d'abattement du DCO de 96.5% - Une activité électrolytique élevé avec NaCl (2 g/l)	[175]

Pb/PbO <sub>2</sub>	Bleu de méthylène	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cathode: Titane</li> <li>- Concentration: 12- 134 mg L<sup>-1</sup></li> <li>- Electrolyte: 0.1 mol L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.</li> <li>- Surface active : 35x8mm</li> <li>- Distance inter-électrode : 4cm</li> <li>- Densité de courant : 25 mA cm<sup>-2</sup></li> </ul>	Un taux d'abattement du DCO de 92% pour une concentration de bleu de méthylène de 134 mg L <sup>-1</sup>	[176]
Ti/PbO <sub>2</sub>	Mécoprop (acide 2-(2-méthyl-4 chlorophénoxy) propionique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cathode : acier inoxydable 304</li> <li>- Concentration : 320 mg L<sup>-1</sup></li> <li>- Electrolyte: 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.</li> <li>- Surface active: 50 cm<sup>2</sup></li> <li>- Distance inter-électrode : 0.5cm</li> <li>- Densité de courant: 40 mA cm<sup>-2</sup></li> </ul>	Une minéralisation totale du polluant avec un taux d'abattement du DCO supérieur à 97%	[150]
Ti/In-PbO <sub>2</sub>	Aspirine	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cathode: titane</li> <li>-Concentration: 500 mg L<sup>-1</sup></li> <li>-Electrolyte: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0.1mol L<sup>-1</sup></li> <li>-Surface active : 14 cm<sup>2</sup></li> <li>-Distance inter-électrode : 4cm</li> <li>-Densité de courant : 50 mA cm<sup>-2</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ti/In-PbO<sub>2</sub> est une anode stable caractérisé par un grand potentiel de dégagement d'oxygène et une faible résistance de transfert de charge.</li> <li>- Le taux d'élimination d'aspirine et le taux d'abattement de la DCO ont atteint respectivement 76,45 % et 52,09 % après 2,5 h d'électrolyse.</li> </ul>	[163]

## I.5 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de soulever la problématique de la contamination des milieux aqueux engendrée par l'utilisation massive des antibiotiques et son impact sur l'environnement et l'écosystème. Les procédés de traitement conventionnels utilisés dans les technologies disponibles dans stations d'épuration installées dans les industries pharmaceutiques ou dans les STEP au voisinage des hôpitaux ne sont plus suffisants, il est donc nécessaire d'implémenter d'autres techniques afin de réduire la pollution des milieux aqueux. Les procédés d'oxydation avancée sont parmi les techniques les plus prometteuses pour la dégradation des polluants pharmaceutiques. On s'intéressera au cours de cette étude plus particulièrement à l'oxydation électrochimique de notre polluant type, l'ampicilline par des anodes à base de couches minces formés essentiellement par des couches de dioxyde de plomb dont leurs méthodes d'élaboration sur différentes formes de substrat ainsi que leurs caractérisations font l'objet des prochains chapitres.





---

## Chapitre II

---

### Techniques expérimentales



## Chapitre II : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre la première partie est dédiée à la description des méthodes d'élaboration des électrodes et des techniques de caractérisation structurale, morphologique et électrochimique des films déposés. Dans la deuxième partie, le dispositif expérimental employé pour l'étude de l'oxydation électrochimique de l'antibiotique ainsi que les méthodes d'analyses chimiques des solutions tout comme les calculs utilisés pour évaluer l'efficacité du procédé de traitement et son coût énergétique sont présentés.

### II.1 Les Méthodes de dépôt des couches minces

Les dépôts de couches minces sur des substrats dépendent du type d'application désirée. Ils peuvent être réalisés en phase liquide ou en phase vapeur selon des procédés chimiques ou physiques et sont résumés dans la figure II-1 ci-dessous.

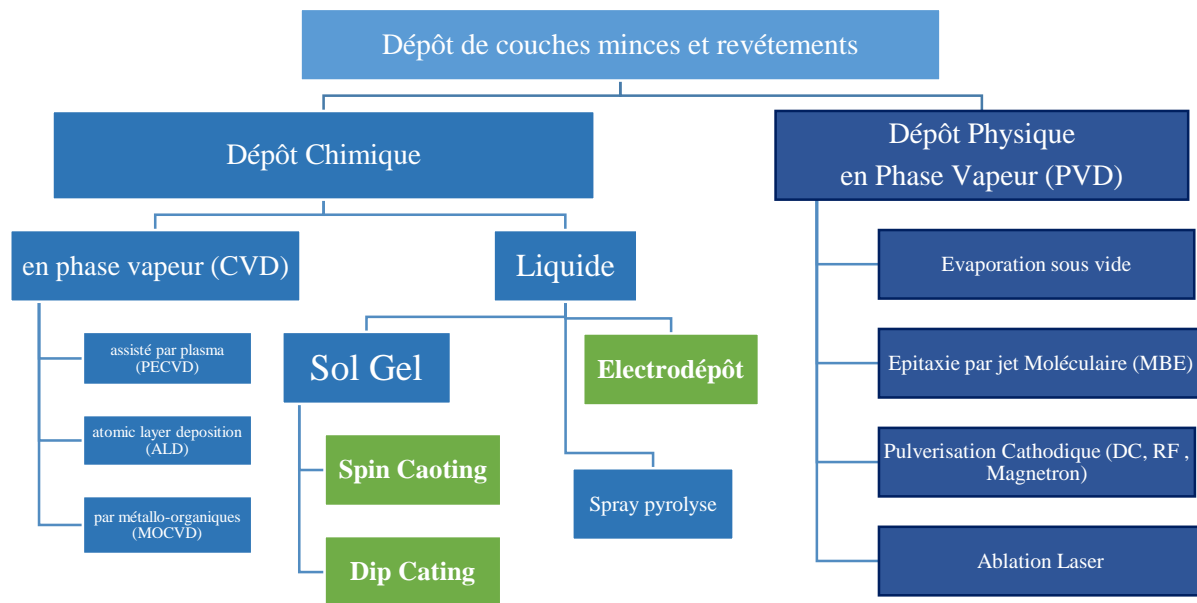


Figure II. 1: Principales méthodes de dépôt de couches minces classées selon les procédés de dépôt chimique ou physique en phase vapeur et liquide.

La méthode de fabrication peut affecter les propriétés physiques et chimiques du revêtement et donc aussi l'activité électrocatalytique de l'électrode. Pour sélectionner la méthode de dépôt adéquate, il faut tenir compte de la nature du matériau à déposer, la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitée, la qualité cristalline et la densité des couches, l'adhérence du dépôt sur le substrat et la reproductibilité

mais aussi prendre en compte le coût de la technique d'élaboration [177] par rapport à l'efficacité visée pour la dépollution tout comme la neutralité de l'anode élaborée.

Parmi les procédés de dépôt de couches minces et de revêtements, on distingue les procédés chimiques utilisant des solutions précurseurs comme les techniques dites « sol-gel », la spray pyrolyse, ou l'électrodéposition. Le dépôt du film sur la surface du substrat par spray pyrolyse est réalisé à l'aide d'un atomiseur chauffé, à une température suffisante pour assurer la décomposition des produits dissous dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré [178]. Les méthodes de dépôt par voie « sol-gel » et l'électrodéposition qui ont été utilisées dans ce travail sont décrites plus en détail dans la suite.

Parmi les dépôts chimiques effectués à partir d'une phase gazeuse il y a le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [135]. Son principe repose sur le dépôt d'un solide sur une surface chauffée à partir d'une réaction chimique en phase vapeur impliquant un ou plusieurs gaz précurseurs transportés dans le réacteur et vers le substrat où ils sont adsorbés [179]. Dans ce procédé, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt souhaité. Les sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction. Les principaux avantages sont que les films peuvent être déposés sur des pièces aux formes élaborées et complexes avec des taux de dépôt relativement élevés. Ce procédé permet aussi le dépôt d'une large variété de matériaux avec une très grande pureté [180]. Néanmoins, la CVD présente un certain nombre d'inconvénients relatifs aux propriétés des précurseurs qui sont relativement coûteux et parfois hautement toxique, explosif, et/ou corrosif et les sous-produits des réactions CVD peuvent également être très dangereux (CO, H<sub>2</sub>, ou HF) [181].

Concernant les méthodes physiques utilisées pour les dépôts des couches minces, il y a par exemple le dépôt par évaporation sous vide qui consiste à évaporer le matériau à déposer sous vide puis, le jet d'atomes est orienté vers un substrat et le dépôt sur le substrat se fait par voie de condensation [178]. Pour l'épitaxie par jets moléculaire (MBE), l'évaporation est réalisée par sublimation du matériau à évaporer placé dans une cellule de Knudsen. C'est une méthode de croissance lente (1 nm par minute), et très coûteuse. Elle nécessite un bâti ultra haut vide et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

Dans le cas de l'ablation laser (ALD) un faisceau laser pulsé est focalisé sur une cible constituée du matériau à déposer, l'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière de la cible par pulvérisation et/ou évaporation, qui se dépose sur le substrat. Cette technique est très directive, ce qui limite les dimensions des dépôts et la vitesse de dépôt.

La pulvérisation cathodique est quant à elle, basée sur le bombardement d'une cathode par des ions énergétiques d'un gaz neutre, généralement l'argon, afin d'arracher les atomes de cette dernière qui se déposent par la suite sur le substrat pour constituer la couche mince [177].

Ces méthodes physiques permettent de déposer un nombre élevé de matériaux mais ils sont limités par les dimensions des dépôts et/ou leur faible vitesse de dépôt. Un autre point limitant et le coût important des installations nécessaires.

Pour notre étude, nous avons retenu des méthodes de dépôt les plus avantageuses par rapport aux autres techniques concurrentes à savoir, l'électrodéposition et les techniques dites « sol-gel » : le spin coating<sup>11</sup> et le dip coating<sup>12</sup>. Un avantage des méthodes sol-gel et que le dopage d'une couche est aisément réalisable par modification de la solution précurseur à laquelle la bonne concentration de dopant est intégrée.

### **II.1.1 Les méthodes de dépôt « sol-gel »**

Le point de départ pour le dépôt de couches minces par voie sol-gel, aussi bien le spin-coating (SC) que le dip-coating (DP), est l'utilisation d'une solution liquide contenant les précurseurs, des alcoxydes métalliques ou des sels métalliques, dispersés dans un solvant [182].

Le spin coating consiste à verser quelques gouttes de la solution précurseur « sol-gel » au centre du substrat qui sera ensuite mise en rotation (Figure II.4). La force centrifuge ainsi générée va permettre l'étalement de la solution en un film mince et dans un second temps assurer l'évaporation du solvant.

Le principe du dip coating consiste lui, à immerger un substrat dans la solution précurseur puis procéder à son retrait dans des conditions bien déterminées à vitesse constante afin d'obtenir le film [183]. Cette technique est particulièrement avantageuse dans la production de revêtements car elle permet le contrôle de la taille et la morphologie des particules [182]. Le dip coating permet le dépôt de revêtement sur des substrats de très grande surface contrairement au spin coating.

Les deux méthodes utilisent des équipements simples et peu coûteux [184]. Cependant, l'inconvénient majeur de ces méthodes est l'épaisseur faible du dépôt ce qui pour l'obtention de couches d'épaisseur importante nécessite de répéter le processus plusieurs fois [183]. Dans les deux cas, un recuit post dépôt est nécessaire pour éliminer les parties organiques présentes dans la couche et cristalliser le matériau.

---

<sup>11</sup>Aussi connue sous l'appellation enduction par centrifugation ou dépôt à la tournette.

<sup>12</sup>Appelé aussi enduction par trempage ou encore enduction par immersion.

### **II.1.2 L'électrodéposition**

L'électrodéposition est une technique très utilisée pour la fabrication de revêtements d'anodes. Elle s'effectue dans une cellule électrochimique contenant le sel précurseur dissous. Des réactions d'oxydoréduction permettent le dépôt de l'oxyde métallique sur le substrat suite à l'application d'un champ électrique (Courant). Le recours à cette technique pour la synthèse des films présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques d'élaboration comme l'usage d'équipements simples. De plus, son faible coût de mise en œuvre permet d'envisager des applications à l'échelle industrielle avec une adaptabilité à la taille souhaitée, allant du micromètre à plusieurs m<sup>2</sup> de surface et un contrôle facile des différents paramètres [185].

Dans la partie suivante, la préparation des électrodes est abordée et plus de détails seront donnés sur les trois techniques utilisés et leur mise en application dans ce travail pour les dépôts de couches minces.

## **II.2 Elaboration des électrodes**

Les dépôts sont réalisés sur des substrats en acier inoxydable (AI) AISI 304<sup>13</sup> soit sous la forme d'une surface homogène dénommé « plaque », soit en forme de grille à maille losange (4,5×75× 40) et dans la suite appelé « grille ». Ces substrats ont tous les mêmes dimensions, 2×2 cm<sup>2</sup> et ils subissent une préparation adaptée avant tout dépôt.

### **II.2.1 Préparation des substrats.**

Avant de réaliser le dépôt des couches d'oxydes, différents prétraitements sont réalisés sur les substrats selon leurs formes : plaque ou grille.

Les substrats plaques sont polis mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries allant de 320 à 1200. Après polissage, ils sont nettoyés avec de l'acétone, dans un bain à ultrason, puis rincés avec de l'eau distillée.

Par contre les substrats grilles ne peuvent pas être polis uniformément avec du papier abrasif en raison de leur maillage. Ils sont donc nettoyés chimiquement dans de l'acide sulfurique (0,1M) à 50°C, pendant 10 min, dans un bain à ultrasons, puis ils sont rincés avec de l'eau distillée et de l'acétone.

La même procédure a aussi été utilisée pour nettoyer des substrats AI plaques et ceci dans le but de vérifier que, quelle que soit la méthode chimique ou mécanique utilisée pour la préparation des substrats

---

<sup>13</sup> AISI = American Iron and Steel Institute.

les revêtements et propriétés des électrodes ne sont pas affectés par la méthode de préparation du substrat.

Dans la suite de ce travail les électrodes sont constituées d'un substrat en Al, avec ou sans une couche interne en  $\text{TiO}_2$  ou en  $\text{SiO}_2$  et d'une couche externe en  $\text{PbO}_2$  qui peut aussi être dopée. Les couches internes sont toutes déposées par la méthode sol-gel et la couche active  $\text{PbO}_2$  est déposée soit par électrodéposition ou soit par sol-gel. Pour les électrodes réalisées par voie sol-gel sur les substrats grilles, les dépôts sont effectués par dip coating tandis que ceux réalisés sur les plaques le sont par spin coating.

### **II.2.2 Electrodeposition**

L'électrodéposition est un procédé d'obtention d'un dépôt par électrolyse. Elle est basée sur une réaction d'oxydoréduction déclenchée suite à l'application d'un courant électrique [186]. La couche d'oxyde est déposée sur le substrat (électrode de travail) en acier inoxydable suite au transfert de charge qui a lieu lors du dépôt [187].

Pour assurer le contact électrique, un fil conducteur est collé au substrat Al à l'aide d'une résine chimiquement inerte (Araldite 50-50).

L'électrodéposition de la couche de  $\text{PbO}_2$  est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes comme le montre la figure II.2, cellule constituée par :

- une électrode de travail : siège de la réaction électrochimique,
- une contre électrode en platine : assure le passage du courant à travers la cellule électrochimique,
- une électrode de référence au calomel saturé (SCE) en KCl : elle fournit le potentiel électrique par rapport auquel d'autres potentiels peuvent être mesurés et permet l'observation, la mesure ou le contrôle du potentiel de l'électrode de travail.

Le bain d'électrolyse de 100 mL est formé par 0,5 M de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 0,5 M d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et 0,04 M de fluorure de sodium NaF. L'incorporation du NaF à la solution favorise la nucléation des nanoparticules et améliore l'activité électrocatalytique de l'électrode résultante [188].



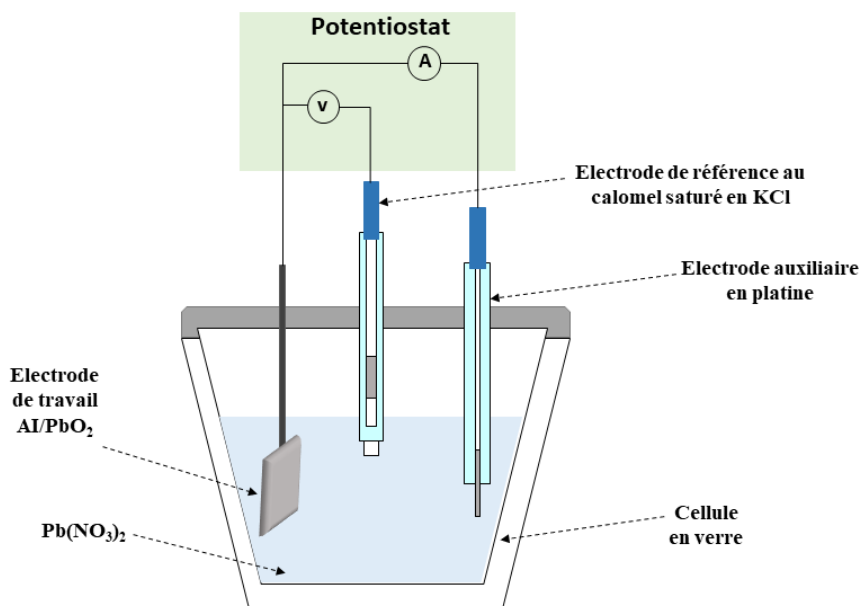


Figure II. 2: schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour l'électrodéposition

### II.2.3 Les dépôts par voie sol-gel.

#### a. Préparation des solutions

Pour réaliser des dépôts par voie sol-gel la première étape consiste à préparer les solutions. Ce sont les mêmes types de solutions qui servent pour les dépôts de couches  $PbO_2$ ,  $SiO_2$ , et  $TiO_2$  par spin coating et par dip coating. Les trois solutions précurseurs de Pb, Si et Ti sont préparées selon un protocole similaire donné sur la figure II.3, ce qui change entre les 3 solutions c'est le précurseur métallique.

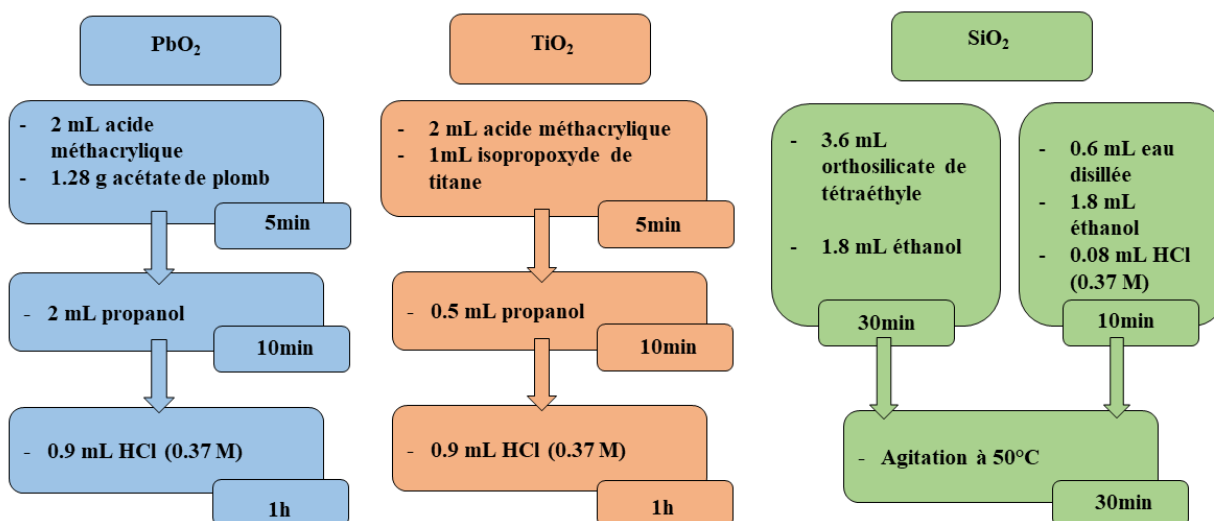


Figure II. 3: protocole de préparation des solutions sol-gel précurseurs à base de a) Pb, b) Ti et de c) Si

Par exemple, la préparation de la solution de Ti passe par 4 étapes (Figure II. 3-b) :

1. De l'acide méthacrylique (MAA) est ajouté à l'isopropoxyde de titane (Ti-iPr) dans un ratio molaire MAA/Ti-iPr = 2,2 afin de garantir la complexation totale des oxoclusters de Ti. Le MAA est ajouté en excès étant donné qu'un ratio minimum de 1,2 est nécessaire pour assurer la complexation totale du précurseur de titane d'après la littérature [189–191].
2. Après 5 minutes d'homogénéisation de la solution à l'aide d'un agitateur magnétique du 1-propanol est ajouté dans un ratio 0,9 molaire MAA/1-propanol et la solution est maintenue sous agitation pendant 10 minutes jusqu'à obtenir une solution limpide de couleur jaune vif.
3. Les réactions d'hydrolyse-condensation sont par la suite favorisées grâce à l'ajout de l'acide chlorhydrique HCl (0,37 M). Une agitation pendant 1 heure est effectuée afin d'assurer l'homogénéisation de la solution et obtenir une solution jaune clair limpide. Cette étape permet de finir la préparation, en terminant les étapes d'hydrolyse-condensation de la chimie sol-gel. A ce stade, on obtient une solution liquide qui constitue un « sol » contenant des réseaux d'oxydes de titane.
4. Une deuxième dilution de la solution avec du 1-propanol est effectuée d'une part, dans le but d'ajuster la viscosité de la solution pour adapter la gamme d'épaisseurs de dépôt réalisables et d'autre part, garantir la stabilité de la solution dans le temps.

Pour la solution précurseur de Si, elle est réalisée à partir d'orthosilicate de tétraéthyle<sup>14</sup> (TEOS) précurseur du dioxyde de silicium SiO<sub>2</sub> (Figure II.3-c), et celle de Pb, à partir de l'acétate de plomb trihydraté<sup>15</sup> (Figure II.3-a).

Dans le cas des solutions de Pb dopées au bore, indium, gallium ou hafnium, le dopant est ajouté à raison d'un pourcentage massique de 10% pendant la première étape de préparation de la solution sol-gel. Les précurseurs utilisés comme dopant de la solution de Pb sont respectivement l'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), l'acétate d'indium hydraté<sup>16</sup>, le nitrate de gallium hydraté<sup>17</sup> et l'isopropoxyde d'hafnium<sup>18</sup>.

<sup>14</sup> L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est un composé chimique de formule Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ou plus simplement Si(OEt)<sub>4</sub>. L'abréviation TEOS (pour tetraethylorthosilicate) est généralement utilisée dans l'industrie du sol-gel.

<sup>15</sup> Composé organométallique de plomb : Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

<sup>16</sup> Acétate d'indium (III) hydraté : (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>In · xH<sub>2</sub>O

<sup>17</sup> Nitrate de gallium(III) hydraté : GaN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·xH<sub>2</sub>O

<sup>18</sup> Adjuvant d'isopropanol et d'isopropoxyde d'hafnium(IV) : Hf(OOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·HOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

### b. Dépôt par Spin coating

La dépôt d'une couche fait intervenir 4 étapes (Figure II.4) [192] :

- Le substrat de géométrie plane est posé et maintenu par du vide sur un plateau tournant et un excès de la solution précurseur est déposé par-dessus.
- La mise en rotation du spin coater entraîne l'étalement de la solution sur le substrat et l'excès de la solution est éjecté sous forme de gouttelettes sur les extrémités de la plaque.
- La rotation continue conduit à l'amincissement et l'uniformisation de l'épaisseur de la couche.
- La vitesse de rotation entraîne l'évaporation du solvant de la solution.

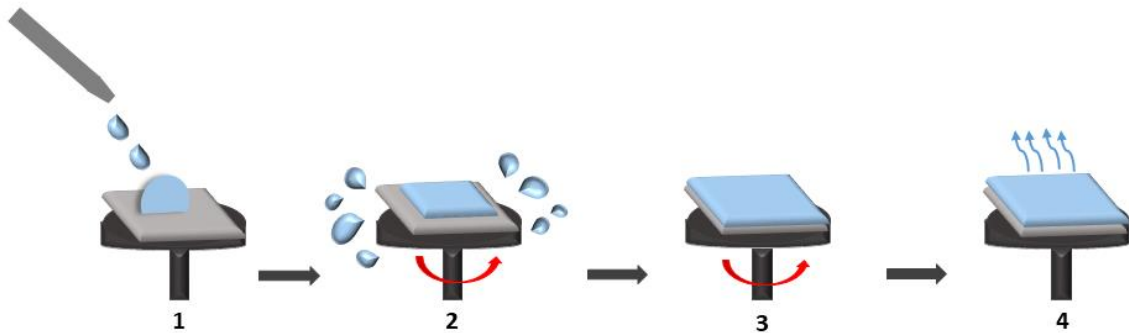


Figure II. 4: Les 4 étapes mises en jeu lors du dépôt par spin-coating conduisant à la formation d'une couche mince : 1 – dépôt de la solution sol gel, 2 – mise en rotation (accélération) et étalement (éjection), 3 – uniformisation de l'épaisseur, et 4 – évaporation des solvants.

L'épaisseur du film dépend des facteurs liés au dispositif de centrifugation et aux propriétés de la solution déposée [193] :

- Facteurs liés au dispositif de centrifugation : la vitesse de rotation angulaire et le temps de rotation, le film sera d'autant plus mince plus que l'un et/ou l'autre de ces paramètres sont élevés,
- Facteurs liés aux propriétés de la solution déposée : plus la viscosité de la solution est élevée, plus la couche est épaisse pour tout autre paramètre fixé.

La méthode de spin coating a été utilisée au cours de cette étude pour réaliser les couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  et  $\text{PbO}_2$  dopée 10% B, In, Ga, ou Hf sur les substrats AI plaque.

### c. Dip coating

Au cours du processus de dip coating (dépôt par trempage), le substrat est immergé dans la solution précurseur puis il est retiré verticalement à une vitesse constante ce qui permet de recouvrir d'une couche des deux côtés du substrat [194]. Le dépôt par dip coating est constitué de quatre étapes, l'immersion, le trempage, le retrait et l'évaporation, comme représentées sur la figure II.5.

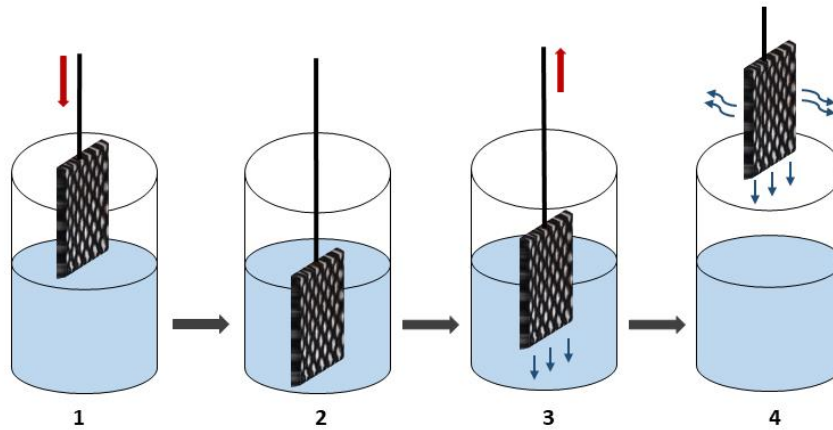


Figure II. 5: Dépôt par dip-coating : les 4 étapes mises en jeu conduisant à la formation d'une couche mince, 1 – immersion du substrat dans le sol, 2 – trempage dans la solution, 3 – retrait, et 4 – évaporation des solvants.

Plusieurs paramètres rentrent en jeu dans le contrôle des épaisseurs des films d'oxydes métalliques déposés [195] :

- La vitesse de retrait ;
- Viscosité de la solution ;
- Température d'évaporation lors du séchage ;
- Composition de l'atmosphère de séchage ;
- Nature volatil du solvant.

La technique de dip coating a été utilisée au cours de ces travaux pour déposer les couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  et  $\text{PbO}_2$  dopée 10% B sur les substrats AI grilles. Afin d'obtenir des films avec des épaisseurs proches de celles obtenues par spin coating, des tests de l'effet de la variation de chaque paramètre impliqué dans le procédé de dip coating sur l'épaisseur du film ont été réalisés. Les paramètres comme la vitesse de trempage-retrait, la durée de l'immersion, le nombre d'immersion et la température de recuit finale ont été variés et l'épaisseur des films de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{PbO}_2$  mesurée après chaque test pour déterminer, les paramètres adéquats.

## II.3 Méthodes d'analyse

### II.3.1 Caractérisation physico-chimique des films minces déposés

#### a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'imagerie qui permet d'obtenir une cartographie de la surface. Le principe de cette technique repose sur une interaction électrons-matière entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon à analyser qui émet des électrons secondaires. La détection de ces électrons secondaires permet de reconstruire une image de haute résolution de la surface des films déposés grâce au signal détecté à

chaque point d'impact. L'intensité de ce signal est fonction de la nature et la topographie de l'échantillon [196].

Les caractérisations par MEB effectuées au cours de ce travail ont été réalisées à l'aide du microscope électronique modèle FEI quantum 400 FEG.

### **b. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDS ou EDX**

La spectroscopie de rayons X (Energy Dispersive X-ray) à Microscopie Electronique à Balayage permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques présents dans un l'échantillon [196]. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons donnera lieu à l'ionisation les atomes de l'échantillon. L'atome ionisé se désexcite par transition d'un niveau externe vers la lacune. L'énergie libérée par l'atome cible se traduit soit par l'émission d'un photon X soit par un électron ternaire, appelé électron Auger. Dans ces deux processus, l'énergie du photon ou de l'électron Auger émise lors du processus de désexcitation est caractéristique de l'atome cible ionisé et donne lieu à une raie caractéristique [197]. Le spectre final obtenu est représentatif de toutes les raies d'émission possibles pour chaque élément ionisé.

Dans notre cas d'étude, des cartographies ont été réalisée pour avoir une représentation de la répartition des éléments chimiques présents à la surface des couches d'oxydes déposés.

### **c. Diffraction des rayon X (DRX)**

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive qui permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau ainsi que leurs proportions. Elle utilise des rayonnements ionisants émis par un tube à rayons X.

Son principe repose sur l'interaction des rayons X avec la matière à analyser. Le bombardement de l'échantillon avec un faisceau parallèle de rayon X, de longueur d'onde  $\lambda$ , sous un angle d'incidence  $\theta$  donne lieu à la diffusion du rayonnement par les atomes qui interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. Ce signal est collecté par un détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente alors des pics à des angles bien spécifiques de diffraction.

La diffraction du faisceau résulte de la réflexion de l'onde électromagnétique sur l'un des plans réticulaires du cristal (hkl), ayant une distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , qui se comporte comme un miroir et réfléchit la radiation incidente [196] comme représenté sur la figure II.6.

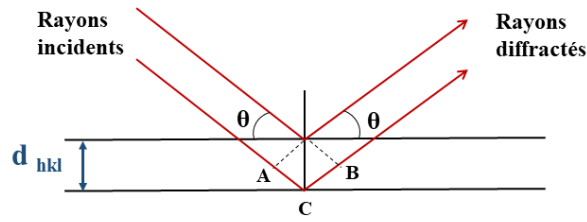


Figure II. 6: Illustration de la loi de Bragg.

Pour un milieu cristallin, la diffraction d'un rayon X a lieu lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de la même famille de plans (hkl) ont une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'ondes :  $\delta = n \lambda$ , où  $\delta$  est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayons-X incident. Se référant à la figure II.6 :

$$\delta = AC + CB = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{EII.1})$$

qui donne la loi suivante, appelé loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{EII.2})$$

où  $n$  est l'ordre de la diffraction, un nombre entier positif.

L'analyse et l'indexation des raies de diffraction à l'aide de bases de données cristallographiques permettent l'identification des phases et/ou des composés présents dans une couche mince.

Dans notre étude, l'analyse par diffraction des rayons-X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudre BRUKER D8 ADVANCE A25 avec une source de rayonnement Cu  $K\alpha_{1,2}$  (40 kV/40 mA) de longueur d'onde  $\lambda = 1,54$  nm avec deux configurations de mesure :

1. La géométrie de réflexion classique de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), en utilisant le mode de fentes à divergence variable avec une longueur irradiée constante de 10 mm sur l'échantillon. Les diffractogrammes sont enregistrés pour domaine angulaire  $2\theta = 20^\circ$  à  $60^\circ$  avec un pas de  $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$  et un temps d'acquisition total de 1h.
2. En incidence rasante (GI-XRD), à  $1^\circ$  pour s'affranchir au maximum du signal du substrat et obtenir des informations de la surface, i.e. les couches déposées. Les diffractogrammes sont collectés dans le même domaine angulaire ( $20^\circ$  à  $60^\circ$ ) mais avec un pas différent  $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$  et pour un temps d'acquisition total de 2h.

#### d. La spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non-destructive qui fournit des informations sur la composition chimique et la nature des liaisons chimiques avec une quantification des éléments présents à la surface de l'échantillon sur une profondeur allant jusqu'à une 10 nm [198].

Le principe de l'XPS est basé sur l'irradiation des atomes du matériau par des photons X d'énergie  $h\nu$  qui entraîne l'ionisation des atomes et l'émission d'un photoélectron d'énergie cinétique  $E_C$  à partir du

niveau d'énergie de liaison  $E_L$ . La spectroscopie de photoélectrons repose sur l'analyse de l'intensité des électrons émis par l'échantillon en fonction de l'énergie cinétique [199].

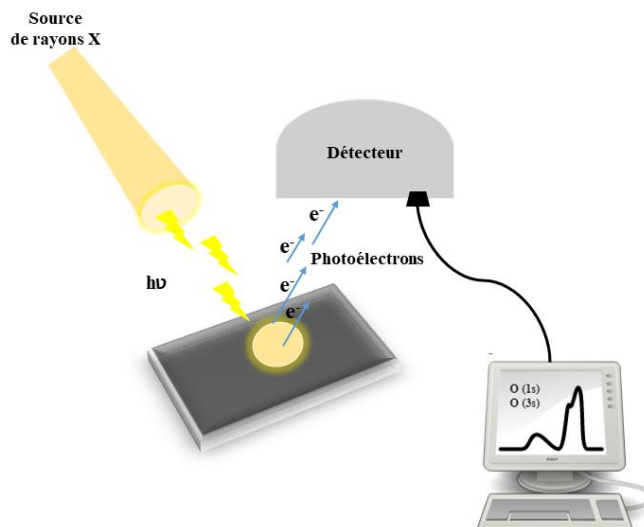


Figure II. 7: Principe de la mesure spectroscopie de photoélectrons X.

L'identification des atomes à travers l'énergie de liaison des électrons émis, est effectuée grâce la relation :

$$E_L = h\nu - E_C - \phi_{spec} \quad (EII.3)$$

Avec :  $E_L$  : l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré

$h\nu$  : l'énergie du photon incident ( $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon incident)

$E_C$  : l'énergie cinétique du photoélectron

$\phi_{spec}$  : représente le travail de sortie du spectromètre.

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre VG Scienta SES 2002 équipé d'une source de rayons X monochromatisée Al  $K\alpha$  (1486,6 eV) et d'un analyseur hémisphérique. La surface analysée est de 24 mm<sup>2</sup>. Les spectres en haute résolution et le balayage large ont été enregistrés respectivement avec une énergie de passage de 100 eV et 500 eV.

### II.3.2 Caractérisation du comportement électrochimique à l'interface de l'électrode

Pour comprendre le comportement électrochimique à l'interface des anodes Al/PbO<sub>2</sub>, la voltampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été utilisés comme techniques d'investigations. Les mesures par ces deux techniques d'analyse sont réalisées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes constituée d'une électrode de travail, d'une contre-électrode en platine et d'une électrode de référence au calomel saturé. La solution d'électrolyte support est une solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M). Cette cellule est connectée à un potentiostat-galvanostat (VoltaLab PG Z301) piloté par un ordinateur doté du logiciel VoltaMaster 4.0 (figure II.8).

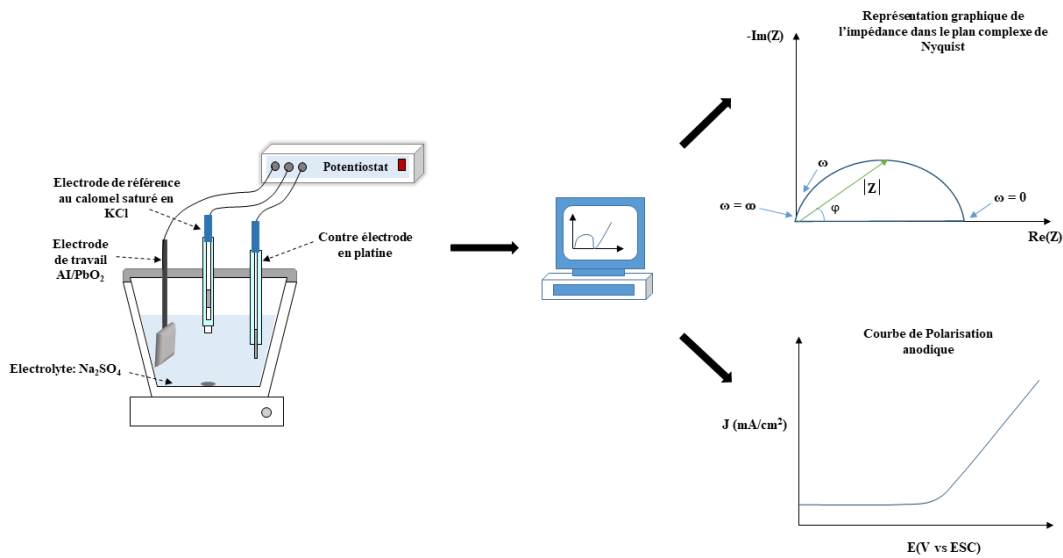


Figure II. 8: Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'impédance électrochimique (haut) et de la polarisation anodique (bas).

### a. Voltampérométrie

La voltampérométrie à balayage linéaire consiste à imposer une tension à l'électrode et à étudier l'évolution temporelle du courant qui la traverse. Généralement, on effectue deux balayages linéaires un aller et un retour : on part d'un potentiel initial  $E_i$  vers un potentiel final  $E_f$  puis on revient au potentiel de départ, ce qui donne un cycle [200,201]. Dans ce cas, la méthode est appelée « Voltampérométrie cyclique ». Un graphe représentant l'évolution du courant  $I(t)$  qui traverse le système électrochimique en fonction de la valeur de  $E(t)$  dénommé voltammogramme ou aussi courbe de polarisation est utilisé pour l'exploitation des résultats.

Dans cette étude, un seul balayage linéaire a été réalisé entre les potentiels 0,7 V/ECS et 2 V/ECS à une vitesse de  $50\text{mVs}^{-1}$ . Les courbes de polarisation anodique obtenues permettent d'évaluer la fenêtre électrochimique pour chaque électrode élaborée.

### b. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de cette méthode consiste à imposer une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $\omega$  à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode en fonction de la fréquence [202]. Les différentes réponses obtenues en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires qui se déroulent à l'interface de l'électrode [203].

Le signal perturbateur appliqué est de la forme suivante :

$$\Delta E(\omega) = \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{EIV.1})$$

La réponse du système est un courant induit de forme sinusoïdale :

$$\Delta I(\omega) = \Delta I \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{EIV.2})$$



avec une fréquence  $f$ , de pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\Phi$ .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{EIV.3})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est caractérisée par son module  $|z|$ , le déphasage  $\Phi$  et s'écrit :

$$Z(\omega) = |z(\omega)|e^{j\Phi(\omega)} \quad (\text{EIV.4})$$

$$Z(\omega) = z_r(\omega) + j z_i(\omega) \quad (\text{EIV.5})$$

$z_r = |z| \cos \Phi$  la partie réelle et  $z_i = |z| \sin \Phi$  la partie imaginaire de  $Z(\omega)$ .

Généralement deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(\omega)$  (ou  $Z(f)$ ) sont utilisées :

i) une représentation dans le plan de Nyquist et ii) une représentation dans le plan de Bode.

Le diagramme de Nyquist correspond à la représentation de la partie réelle ( $z_r(\omega)$ ) et la partie imaginaire ( $z_i(\omega)$ ) de l'impédance en coordonnées cartésiennes dans un plan complexe où chaque point correspond à une fréquence (Exemple figure II.9). Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte grâce à la modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents.

Les différents éléments composant le circuit électrique sont des résistances, des inductances et des capacités. Ils permettent d'interpréter les phénomènes physicochimiques ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte. Parmi ces phénomènes, il y a l'effet de la double couche, le transfert de charge et la diffusion.

- L'**effet de la double couche** est associé au comportement d'un condensateur  $C_{dl}$  correspondant aux différentes couches formées à l'interface électrode-électrolyte : une couche positive (interne) formée au voisinage du substrat chargé négativement suite à son immersion dans la solution d'électrolyte et une couche externe d'ions négatifs attirés par la couche interne de signe opposé (figure II.9 -b) [204].
- Le **transfert de charge** qui modélise la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction
- La **diffusion** relative au transport de matière sous l'effet du gradient de potentiel chimique des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés [204].

La figure II.9 illustre les phénomènes électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte associés au diagramme de Nyquist d'une impédance idéale et qui sont partagés en quatre zones [205] :

- Zone 1 : Résistance de l'électrolyte
- Zone 2 : Le demi-cercle à hautes fréquences est associé à la migration de l'électrolyte à travers la couche d'oxyde.

- Zone 3 : Le demi –cercle à moyennes fréquences est associé au transfert de charge au niveau de la couche d'oxyde
- Zone 4 : La droite à basses fréquences est attribuée au phénomène de diffusion

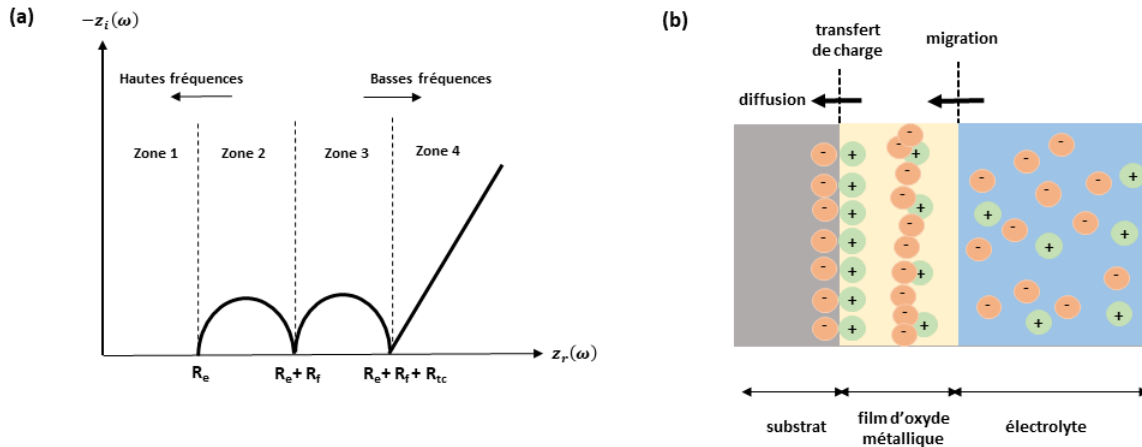


Figure II. 9: (a) Diagramme de Nyquist d'une impédance idéale à l'interface électrode/l'électrolyte ; (b) schéma des phénomènes physico-chimiques associés [205].

Au cours de ce travail, les spectres d'impédance ont été enregistrés pour un domaine de fréquences compris entre 100 mHz et 100 kHz. Les données expérimentales sont modélisées par un circuit équivalent à l'aide du logiciel ZsimpWin3.2. Le circuit équivalent reflète les réactions et les phénomènes qui se déroulent à la surface de l'électrode. La valeur du chi carré ( $\chi^2$ ) correspondant à l'écart quadratique moyen entre le modèle et la courbe expérimentale est l'un des critères pour estimer l'ajustement des données obtenues avec le circuit équivalent choisi. Le circuit électrique représente une bonne modélisation des données si le  $\chi^2$  est inférieur à  $10^{-3}$ . Les résultats obtenus servent à étudier et comprendre les phénomènes électrochimiques qui se déroulent à l'interface électrode-électrolyte et résultant des transferts d'électrons ou des phénomènes de diffusion et convection.

La modélisation du comportement électrochimique fera l'objet de plus de détail dans le chapitre IV, dédié à la caractérisation électrochimique des anodes fabriquées.

### II.3.3 Caractérisation des propriétés optiques des couches d'oxydes déposés :

#### Détermination de l'énergie de gap

L'énergie de gap d'un matériau semi-conducteur représente l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Une détermination de l'énergie de gap est utile puisqu'elle affecte la conductivité des semi-conducteurs et par conséquent l'activité électrocatalytique des films déposés.

L'estimation de l'énergie de gap des couches d'oxydes métalliques déposés peut être faite à partir de l'étude des propriétés d'absorption optique du film déposé en utilisant son spectre de transmission optique  $T(\lambda)$ . A partir des données expérimentales de l'absorbance mesurée par spectroscopie UV-Vis, la représentation de la grandeur  $(\alpha hv)^n$  en fonction de l'énergie en eV ( $hv$ ) permet la détermination de l'énergie de gap à partir de la relation de Tauc suivante [206]:

$$\alpha hv^n = A (hv - E_g) \quad (\text{EII.4})$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption optique<sup>19</sup>,  $A$  une constante,  $E_g$  l'énergie de gap,  $hv$  est l'énergie de photon,  $n$  est un coefficient dont la valeur dépend du type de la transition prédominante dans le matériau. Il est égal à 2 dans le cas d'une transition directe. Dans une telle représentation de Tauc, la valeur du gap  $E_g$  est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses.

Les mesures d'absorption UV-Vis ont été réalisées avec un spectrophotomètre Lambda 950 Perkin Elmer sur une gamme de longueurs d'onde  $\lambda = 200 - 2000$  nm. Pour ces études en transmission, les films d'oxydes métalliques ont été déposés sur des substrats de verre.

### II.3.4 Evaluation de l'hydrophobicité des dépôts par mesure de l'angle de contact

La configuration adoptée par une goutte liquide déposée sur la surface plane solide reflète les interactions moléculaires existant entre le fluide et la surface. On définit un angle de contact  $\theta$ , formé entre la surface solide et la tangente à la surface liquide au bord de la goutte liquide (voir figure II.10). La mesure de l'angle de contact fournit des informations sur les paramètres suivants : l'énergie libre d'une surface, la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide/solide et le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface [207].

Lorsque l'angle de contact dépasse  $90^\circ$  la surface est dite hydrophobe par contre quand l'angle est compris entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , la surface est dite hydrophile et le liquide présente une forte affinité avec la surface, la surface est mouillable. Un exemple est donné sur la figure II.10.

Au cours de notre étude, les mesures de l'angle de contact de gouttes d'eau ont été réalisées avec un Drop Shape Analyzer DSA100, de marque Krüss équipé d'une caméra vidéo CCD, pour déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe des anodes développées.

---

<sup>19</sup> Le coefficient d'absorption optique est calculé à partir de la relation suivante :  $\alpha = \frac{1}{d} \left( \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right)$ ,  $d$  et  $T$  sont respectivement l'épaisseur du film et sa transmittance.

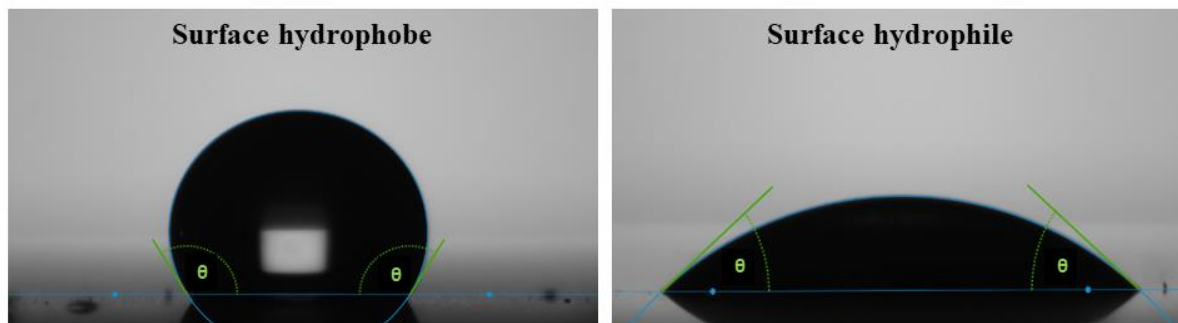


Figure II. 10: l'angle de contact  $\theta$  traduit le caractère hydrophobe et hydrophile d'une surface.

## II.4 Oxydation anodique

### II.4.1 Dispositif expérimental

L'ampicilline (AMP), un antibiotique couramment utilisé pour le traitement des infections bactériennes est la molécule cible et le polluant type de ce travail. Sa structure chimique est présentée dans la figure II.11.

Elle possède les propriétés suivantes :

- Nom IUPAC : acide (2S,5R,6R) -6-([(2R) -2-amino-2-phénylacetyl] amino) -3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo [3.2.0] heptane-2-carboxylique
- Formule moléculaire :  $C_{16}H_{18}N_3NaO_4S$
- Classe : antibiotique bêta-lactame
- Masse molaire :  $371.39 \text{ g mol}^{-1}$
- Solubilité dans l'eau (g/L) :  $10,1 \text{ g L}^{-1}$  à  $21 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\text{pKa} = 2,5$  (-COOH) ;  $\text{pKa} = 7,3$  (-NH<sub>2</sub>) à  $25^\circ\text{C}$

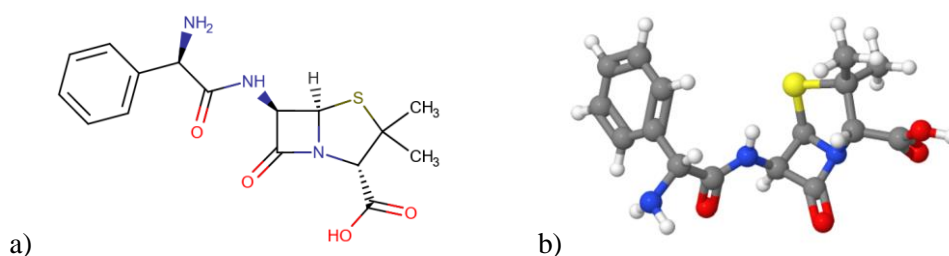
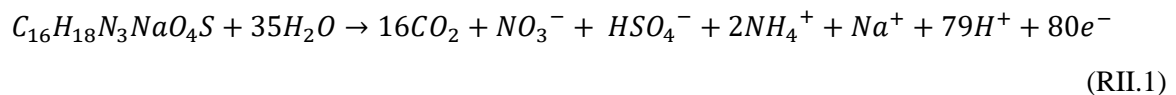


Figure II. 11: a) Formule semi développée de l'ampicilline et b) vue 3D.

La dégradation de l'ampicilline par le procédé d'oxydation anodique est réalisée dans un bécher en verre contenant  $105 \text{ mg L}^{-1}$  d'AMP et  $0,1 \text{ M}$  d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le pH est ajusté à 4 à l'aide d'une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Pour une électrolyse avec les substrats AI plaque, l'anode est monopolaire avec une surface active de 4 cm<sup>2</sup> tandis que pour l'électrolyse avec un substrat AI grille l'anode est bipolaire avec une surface active<sup>20</sup> de 4,6 cm<sup>2</sup>. La cathode utilisée est en acier inoxydable avec une surface de 4 cm<sup>2</sup> et elle est placée parallèlement à l'anode avec un écart inter-électrodes de 3 cm (Figure II.12). Une densité de courant constante de 50 mA cm<sup>-2</sup> est fourni par un générateur de courant (modèle PS500 Adamant technologies) utilisé en mode galvanostatique. Pendant les 5 heures d'électrolyse, des prélèvements sont effectués à différents temps afin d'évaluer l'efficacité du processus de traitement.

La réaction d'électrolyse totale de l'ampicilline jusqu'à minéralisation s'écrit comme suit :



La densité de courant limite  $j_{lim}$  (A m<sup>-2</sup>) pour cette réaction est donnée par la relation suivante [20] :

$$j_{lim} = 80 F K_m [AMP] \quad (EII.5)$$

où 80 correspond au nombre d'électrons (équation RII.1),

F est la constante de Faraday (96847 C mol<sup>-1</sup>),

$K_m$  est le coefficient de transport de matière (m s<sup>-1</sup>) et il est égal à  $2,5 \times 10^{-5}$  m s<sup>-1</sup> d'après la littérature [207],

[AMP] est la concentration de l'ampicilline en mol m<sup>-3</sup> ;

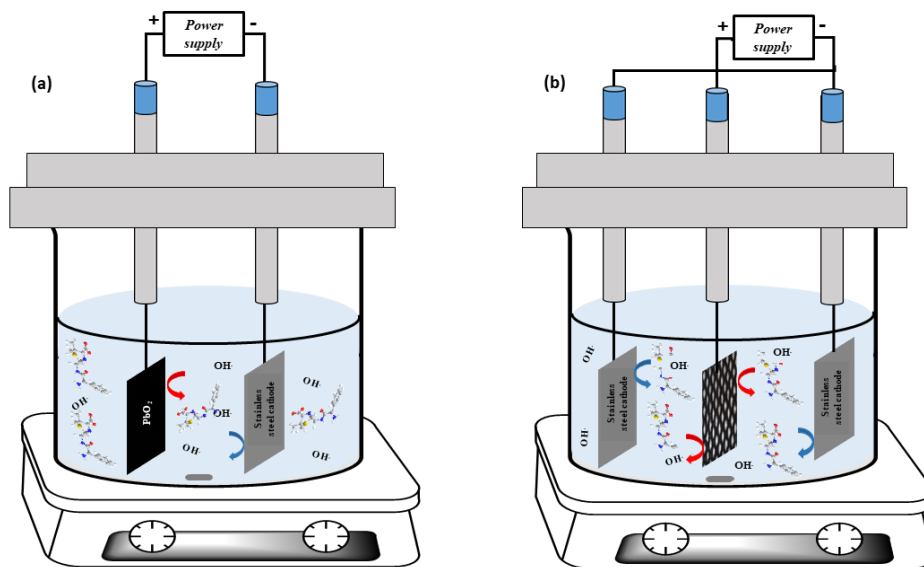
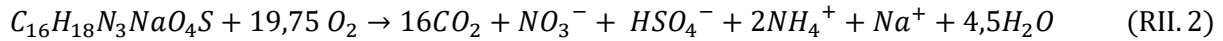


Figure II. 12: Processus d'oxydation électrochimique. La configuration a) monopolaire utilisée pour les substrats AI plaque et b) bipolaire pour les substrats AI grille

<sup>20</sup> La surface des mailles de la grille a été calculer à l'aide du logiciel ImageJ

La densité de courant limite pour l'oxydation électrochimique peut être également liée à la valeur de la DCO.

La réaction d'oxydation complète de l'ampicilline en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  nécessite 19,75 moles d' $\text{O}_2$ .



Ainsi, la concentration de l'AMP ( $\text{mol m}^{-3}$ ) s'exprime en fonction de la DCO ( $\text{mol O}_2 \text{m}^{-3}$ ) par l'équation suivante :

$$[\text{AMP}] = \frac{\text{DCO}}{19,75} \quad (\text{EII.6})$$

A partir des équations (EII.5) et (EII.6), la densité du courant limite en fonction de la DCO s'écrit:

$$j_{lim} = 4 F K_m \text{DCO} \quad (\text{EII.7})$$

La densité du courant limite  $j_{lim}$  calculée pour une concentration de  $0,283 \text{ mol m}^{-3}$  ( $105 \text{ mg L}^{-1}$  d'AMP) d'ampicilline est égale à  $5,48 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Au cours de notre l'étude, la densité de courant appliquée est maintenue supérieure à la densité de courant limite d'où l'électrolyse est contrôlée par le transfert de masse.

## II.4.2 Evaluation de la qualité des solutions traitées

### a. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours du temps

La demande chimique en oxygène (DCO) est l'un des paramètres utilisés pour évaluer la charge globale en matières organiques d'une eau traitée avant de la rejeter dans le milieu naturel. Cette méthode consiste à oxyder la matière organique contenue dans l'eau portée à l'ébullition par un excès de bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  de concentration de 0,25 M dans un milieu acide. La réaction chimique est réalisée en présence d'un catalyseur d'oxydation, le sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Un titrage de l'excès de dichromate par le sel de mohr  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en présence de quelques gouttes de l'indicateur coloré (ferroïne<sup>21</sup>) est effectué afin de déterminer le volume de la solution de sel de mohr nécessaire pour le calcul de la DCO. Cette mesure est réalisée avec un protocole précis selon la norme française de qualité de l'eau (NF T 90-101) et la DCO, exprimée en  $\text{mg L}^{-1}$ , est calculée pour chaque échantillon à un instant (t) de l'électrolyse selon la formule suivante [208] :

$$\text{DCO}_t = \frac{8000 \times C \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (\text{EII.8})$$

<sup>21</sup> Un composé chimique de formule  $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]\text{SO}_4$ , où o-phen représente la 1,10-phénantroline ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ), un ligand bidentate.

avec :

C : concentration de la solution de sel de mohr ( $\text{mol L}^{-1}$ ) ;

$V_0$  : volume de la prise d'essai avant dilution (mL) ;

$V_1$  : volume, de la solution de sel de mohr, utilisé pour l'essai à blanc (mL) ;

$V_2$  : volume, de la solution de sel de mohr, utilisé pour l'échantillon (mL) prélevé à t.

Les mesures de DCO sont effectuées en complément pour quantifier l'élimination de l'ampicilline et de ses sous-produits puisque c'est une mesure non sélective. Le pourcentage d'abattement en DCO est déterminé à différents temps de prélèvement au cours de la réaction et calculé à partir de l'expression suivante :

$$\text{Taux d'abattement(\%)} = \frac{\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t}{\text{DCO}_0} \times 100 \quad (\text{EII.9})$$

où  $\text{DCO}_0$  et  $\text{DCO}_t$  représentent respectivement les demandes chimiques en oxygène initiale et après un temps (t) d'électrolyse.

### b. Efficacité du courant moyen (ACE)

L'efficacité du courant moyen, noté ACE, est définie par le rapport entre la charge électrique nécessaire pour oxyder la matière organique et la charge électrique totale consommée [209]. L'ACE reflète la proportion de radicaux générés servant à oxyder la matière organique pour un temps total de réaction.

L'ACE est calculée à partir des valeurs de DCO en utilisant la relation suivante [210] :

$$\text{ACE(\%)} = \frac{(\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t) \times F \times V}{8 \times I \times t} \times 100 \quad (\text{EII.10})$$

avec  $\text{DCO}_0$  et  $\text{DCO}_t$  : les demandes chimiques en oxygène initiale et à l'instant t ( $\text{g}_{\text{O}_2} \text{L}^{-1}$ ), F la constante de faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ), V le volume de la solution (L), 8 est l'équivalent d'oxygène ( $\text{g eq}^{-1}$ ), I le courant imposé (A) et t le temps d'électrolyse (s).

### c. Evaluation de la consommation d'énergie électrique (EC)

L'estimation de l'énergie électrique consommée au cours du processus d'oxydation anodique est un paramètre important qui permet d'évaluer le coût énergétique pour une application réelle ultérieure.

L'énergie consommée est calculée à partir de l'équation suivante [211]:

$$\text{EC}(\text{kWh}(\text{g DCO})^{-1}) = \frac{I \times E \times t}{\Delta \text{DCO} \times V} \quad (\text{EII.11})$$

où I est le courant appliqué (A), E est le potentiel de la cellule, t le temps d'électrolyse (h),  $\Delta \text{DCO}$  est variation de DCO ( $\text{mg L}^{-1}$ ) et V est le volume de la solution (L).

#### **d. Suivi de l'ampicilline et sous-produits générés au moyen de la Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)**

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP ou HPLC pour high performance liquid chromatography) est une technique d'analyse qualitative et quantitative basée sur la séparation des composés présents dans une phase liquide en fonction de leur affinité avec les phases stationnaire et mobile. Les constituants de l'échantillon analysé sont élués à différents temps de rétentions selon leurs interactions avec la phase stationnaire et sont ainsi séparés.

Au cours de cette étude, le suivi de la réaction de dégradation est effectué à travers la mesure de la concentration de l'AMP. La concentration de l'antibiotique est déterminée à l'aide d'un système Analytical HPLC de type Agilent 1260 infinity II, équipé d'une colonne thermo-scientifique LC18 Zorbax eclipse XDB (250mm × 4,6 mm × 5 µm) utilisée comme phase stationnaire et couplée à un détecteur UV-visible à barrette diode de marque Perkin Elmer réglé à 204 nm, longueur d'onde de détection de l'ampicilline. La phase mobile est constituée d'un mélange de méthanol / KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,05 M) avec un rapport : 40 / 60. Le débit de la phase mobile est fixé à 1 ml min<sup>-1</sup> et le volume d'injection est de 20 µl. Les échantillons prélevés à différents instants au cours de l'électrolyse sont dilués avec de l'eau ultra pure et filtrés avec des filtres millipore (taille des pore 0,45 µm). Le traitement de données est réalisé à l'aide du logiciel d'analyse LC 1260 Agilent infinity.

Avant toute mesure une droite d'étalonnage est réalisée en utilisant des solutions standards d'ampicilline de concentration connue. Elle consiste à déterminer la relation linéaire, entre la réponse du détecteur et la quantité de substance analysée, une opération fondamentale pour une quantification précise. La figure II.13 donne un exemple d'une courbe étalonnage de l'ampicilline obtenue.



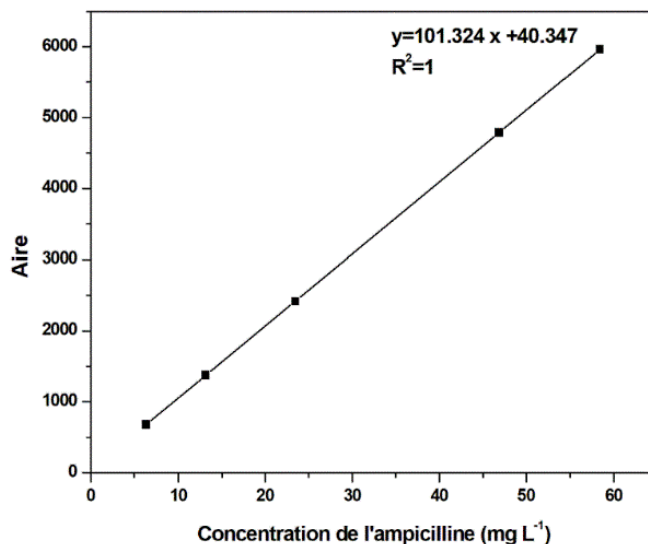


Figure II. 13: Une exemple de courbe d'étalonnage de l'ampicilline : Mesure de l'aire sous le pics HPLC de l'ampicilline en fonction de la concentration de la solution témoin.

#### e. Suivi de ions libérés au moyen de la chromatographie ionique (CI)

La chromatographie par échange d'ions (ou chromatographie ionique CI) est une technique analytique qui permet d'identifier les ions négatifs ou positifs présents dans la solution à analyser. Les ions sont séparés sur une colonne de résine échangeuse de cations ou anions (phase stationnaire) en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique séparée est détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité [212].

Les ions formés au cours du processus de dégradation de l'AMP sont identifiés par chromatographie ionique avec une colonne à échange anionique Metrosep A (861 Advanced compact IC -Metrohm) 150 mm × 4 mm couplé à un détecteur de conductivité. La phase mobile est constituée de carbonate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium dissous dans l'eau ultra pure. Le débit est fixé à 0,7 mL min<sup>-1</sup> et le volume de l'échantillon injecté est de 10mL.

---

# Chapitre III

---

Elaboration

et

caractérisation

des anodes  $\text{Al/PbO}_2$



## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des anodes Al/PbO<sub>2</sub>

Dans ce chapitre sont décrites les conditions de préparations des différentes anodes Al/PbO<sub>2</sub> utilisées comme électrode lors de l'oxydation anodique de l'ampicilline. Outre la préparation, cette partie est consacrée à la caractérisation morphologique, structurale et chimique des anodes.

La morphologie des surfaces des anodes préparées est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et les phases cristallographiques du film de dioxyde de plomb déposé sur des substrats en Al sont identifiées par diffraction des rayons X (DRX). La composition chimique des films est déduite des mesures de spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et leur répartition par cartographie EDX. Ces études sont complétées par la détermination de l'hydrophobicité et de l'énergie de gaps déduites des mesures de la fonction de l'absorbance obtenues par spectroscopie UV-Vis.

Les anodes Al/PbO<sub>2</sub> consistent en des substrats en acier inoxydable (AI) sous forme de plaque et grille revêtus d'une couche de dioxyde de plomb déposée à l'aide de différentes techniques, l'électrodéposition, le spin et dip coating. Les substrats grilles ont été utilisés en raison de leurs capacités d'oxydation plus élevées démontrés par quelques investigations récentes [169,170,213]. Le choix s'est porté sur des revêtements en dioxyde de plomb, car PbO<sub>2</sub> présente une grande activité électrocatalytique, il est largement utilisé dans le domaine de la dépollution des eaux chargées en polluant organique [142,147,150,214] et de plus, son coût est faible. Le choix a porté sur l'acier inoxydable en tant que substrat du fait de ses propriétés anticorrosives et aussi du faible coût de ce matériau [215–217].

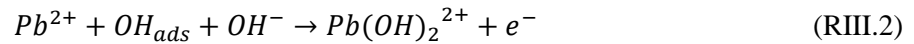
### III.1 Réalisation des anodes Al/PbO<sub>2</sub>

Les anodes ont été préparées par électrodéposition au CERTE (Centre de Recherche et des technologies des eaux Tunisie au Technopole de Borj Cedria, Tunisie) et celles réalisées via la voie sol-gel, par spin coating et dip coating, à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS UMR 7361) à l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, France). Le principe de ces techniques ayant été décrit dans le chapitre précédent (Section II.2.2 et II.2.3) l'accent est mis ici sur les conditions et paramètres des dépôts.

#### III.1.1 L'Electrodéposition de PbO<sub>2</sub>.

La technique d'électrodéposition a été employée pour la préparation des anodes sur les plaques et grilles en Al. L'électrodéposition d'une couche PbO<sub>2</sub> est effectuée en utilisant le mode continu et la même densité de courant pour les deux formes de substrat. Le substrat est placé dans une cellule

électrochimique contenant la solution de nitrate de plomb. Cette dernière a été préparée à partir du protocole donné dans la section II.2.2 du chapitre précédent. Suite à l'application, pendant une heure, d'une densité de courant continu de 30mA/cm<sup>2</sup> contrôlée à l'aide du potentiostat voltalab PGZ 301. PbO<sub>2</sub> se dépose à la surface du substrat selon le mécanisme suivant [218] :



L'épaisseur de la couche de PbO<sub>2</sub> électrodéposée, notée dans la suite PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> est estimée à 1µm selon des études antérieures réalisées au CERTE [147,219] avec les mêmes conditions de dépôt (30 mA/cm<sup>2</sup> pendant 1 heure).

### III.1.2 Les méthodes de dépôt sol-gel.

Les solutions précurseurs utilisées pour les dépôts sol-gel sont celles dont les protocoles ont été donnés au chapitre précédent (page 44).

#### a. Spin Coating : plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>

Une optimisation ayant déjà été réalisée lors de la thèse de Sahar Boukhchina [219] afin d'obtenir une couche de PbO<sub>2</sub> déposée par spin coating (notée dans la suite PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>) de même épaisseur que celle obtenue par électrodéposition, les mêmes conditions de dépôt ont été utilisées après vérification.

Le dépôt de la couche de dioxyde de plomb sur les substrats plaque en Al a été effectué avec une vitesse de rotation du spinner fixée à 2000 tours par minutes (rpm) pendant une minute. Dans ces conditions l'épaisseur de la couche PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> est de (200 ± 10) nm. Le processus est répété cinq fois afin d'obtenir une épaisseur équivalente à celle des films de PbO<sub>2</sub> électrodéposés (1000nm). Entre deux dépôts la couche est recuite à 100°C pendant 20min. A la fin du cycle de 5 dépôt-recuit la couche subit un ultime traitement thermique à 200°C pendant 24 heures. Ce dernier traitement élimine les composants organiques et permet de former la couche polycristalline de PbO<sub>2</sub>.

#### b. Dip coating : grille/ PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>

La technique de dip coating a été utilisée dans le cas des dépôts sur les substrats grilles pour lesquels le spin coating ne peut être utilisé du fait de la forme géométrique de ces substrats. Contrairement au spin coating il permet un revêtement de la surface complète, sur 360°, des mailles du substrat. Le contrôle de l'épaisseur des films est fonction des paramètres de dépôt, et similaire à celle du processus de revêtement par spin coating [220].

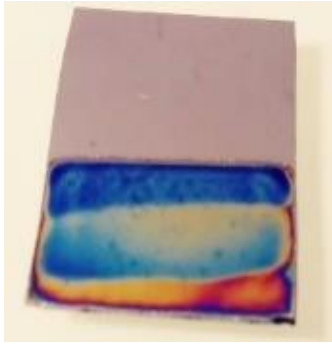


Figure III. 1: Exemple de couche déposée par dip coating sur Si.

Des essais ont été réalisés en variant les différents paramètres de dépôt et ce dans le but d'obtenir une épaisseur la plus proche de celle obtenue par spin coating et électrodéposition ( $\cong 1000\text{nm}$ ). Ces tests sont faits sur des substrats de silicium car il est très difficile de mesurer l'épaisseur des films déposés sur les substrats Al grille. La seconde raison est qu'ils permettent de visualiser à l'œil plus facilement l'aspect des couches minces déposées. Un exemple est donné sur la figure ci-contre : une couche inhomogène ou les variations de couleur mettent en évidence 3 zones d'épaisseur différentes.

La vitesse de trempage-retrait du substrat, la durée de trempage du substrat dans la solution précurseur de Pb, le nombre d'immersions et la température de recuit ont été variées et l'épaisseur du film a été déterminée par éllipsométrie spectroscopique. D'après les tests effectués et des études antérieures [195,221], la vitesse de trempage-retrait du substrat est le paramètre qui affecte le plus l'épaisseur du film. Effectivement, avec l'augmentation de la vitesse de trempage-retrait, l'épaisseur du film augmente. Ceci s'explique par la vitesse de retrait élevée qui entraîne le déplacement d'une plus grande quantité de liquide vers le haut (ménisque concave) lié à une force d'adhésion supérieure à la cohésion, et donc un film plus épais [220].

L'immersion du substrat dans une solution de Pb et son retrait à une vitesse élevée (2 mm/s) permet d'obtenir un film homogène et d'éviter la formation de stries engendrées par le liquide en mouvement lors du retrait du substrat comme le montre la figure ci-dessus.

En conclusion, un dépôt par dip coating à une vitesse de retrait de 2 mm/s, pour une durée d'immersion de 30s permet de réaliser une couche de PbO<sub>2</sub> d'une épaisseur homogène de  $(860 \pm 25)$  nm après un recuit à 200 °C pendant 24 h. Epaisseur proche de celle obtenue par électrodépôt ou après 5 dépôts successifs par spin coating.

Comme mentionnée précédemment, la conductivité électrique, la stabilité, l'activité électrochimique et la durée de vie sont des facteurs prédominants dans la détermination des performances des revêtements de dioxyde de plomb. D'après la littérature, l'amélioration de ces paramètres passe par l'introduction d'une couche intermédiaire entre le substrat et la couche active [148,149,162,222,223]. C'est ce qui va être abordé maintenant.

### c. Couche interne entre le substrat et PbO<sub>2</sub><sup>sc</sup> : TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>

Afin d'améliorer les performances des anodes développées précédemment, il est envisagé l'ajout d'une couche intermédiaire et de s'intéresser en particulièrement à deux type d'oxydes métalliques : le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>). L'optimisation des paramètres de dépôt de la couche intermédiaire et le choix de la nature de la couche d'oxyde la plus efficace sont effectués sur les substrats

plaques. Les électrodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> sont préparées à l'aide de la méthode sol gel par spin coating.

Les couches internes de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> sont élaborées à partir des solutions précurseurs de Ti et Si préparées selon le protocole décrit dans le chapitre II (section II.2.3, page 44). L'objectif est d'obtenir un film de TiO<sub>2</sub> d'épaisseur équivalente à celle de SiO<sub>2</sub>. La variation de l'épaisseur de la couche TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> en fonction de la vitesse de rotation a été étudiée (figure III.2). Les épaisseurs sont déterminées, avec une précision de 5%, à partir des mesures d'ellipsométrie spectroscopique (UVISEL Horiba Jobin-Yvon) sur des couches minces déposées sur des substrats silicium.

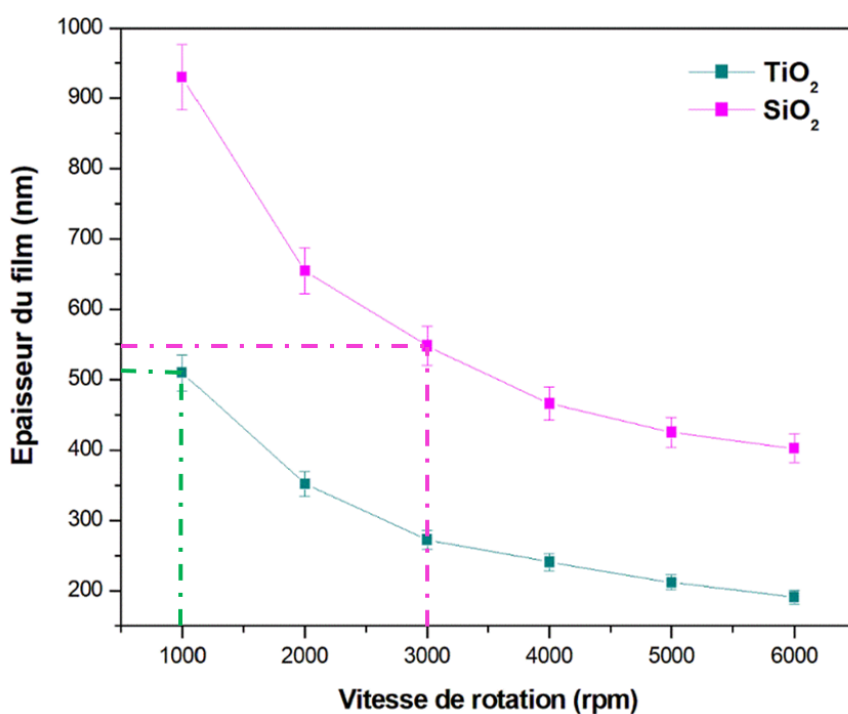


Figure III. 2: Variation de l'épaisseur des films sol-gel à base de Ti et Si en fonction de la vitesse de rotation du spin coateur.

Suite à ces essais, les films de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> sont déposés respectivement à 1000rpm/60s et à 3000rpm/60s qui correspondent à des épaisseurs de (513 ± 25) nm pour le sol-gel Ti et (548 ± 25) nm pour Si. Un traitement thermique à 600°C pendant une heure est ensuite réalisé afin d'assurer la minéralisation de la couche d'oxyde et aboutir à une épaisseur finale après recuit de (112 ± 25) nm pour TiO<sub>2</sub> et (379 ± 25) nm pour SiO<sub>2</sub>. Notons que l'épaisseur avant recuit pour les dépôts réalisés à partir des deux solutions Ti et Si est identique mais très différentes après recuit. Tenant compte du rétrécissement des épaisseurs des couches (30% pour Si et 80 % pour Ti) suite au recuit à 600°, quel que soit les conditions de dépôt de Ti et/ou Si, il ne sera pas possible d'obtenir des couches internes de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> de même épaisseur.

Par la suite, les cinq couches de PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> (dépôt-recuit 100°/20 mm) sont déposées sur la couche interne dans les mêmes conditions (2000 rpm, 60 s) que celles utilisées au cours de la préparation de l'anode plaque/ PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>. La figure III.3 illustre le processus de fabrication de ces électrodes.

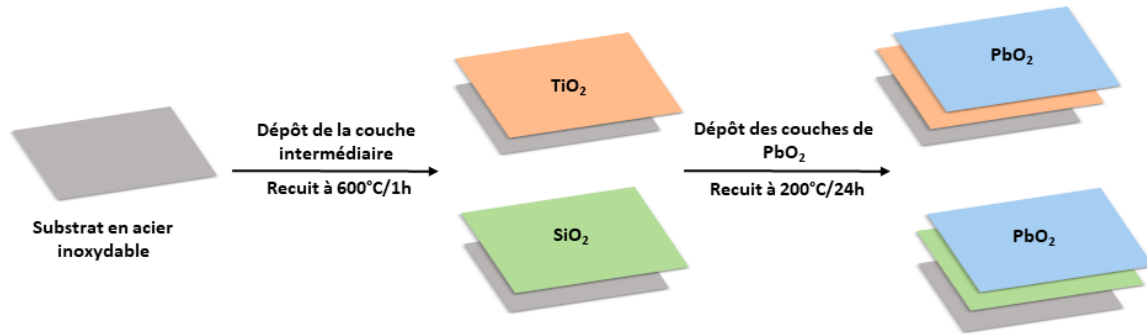


Figure III. 3: Schémas illustrant les étapes de fabrication des électrodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  et plaque/ $\text{SiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ .

Le dopage de la couche active est un autre moyen d'améliorer les performances électrocatalytiques et des électrodes à base de dioxyde de plomb [163,166,224,225]. Le dopage des solutions sol-gel précurseurs de Pb peut être aisément réalisé pour élaborer des couches  $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  dopées, point abordé dans le paragraphe suivant.

#### d. Couches $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ dopée : plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ dopée

Pour l'incorporation de dopant, l'anode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  a été retenue et les différents dopants de la couche externe de dioxyde de plomb sélectionnés sont le bore, l'indium, le gallium et le hafnium. Une étude précédente a montré que les meilleures performances électrochimiques et électrocatalytiques de l'anode à base de dioxyde de plomb ont été obtenues avec un taux de dopage de 10% [219] pour Zr. C'est la raison pour laquelle ce taux de 10% a été retenu.

Les dépôts des couches sont réalisés par spin coating à partir de la solution  $\text{PbO}_2$  préparée selon le protocole présenté dans le chapitre II (section II.2.3, page 44). Le dopant est ajouté au cours de la première étape de formulation de la solution précurseur Pb avec un pourcentage massique fixé à 10% : mélange de l'acide méthacrylique, de l'acétate de plomb et du dopant. Pour la réalisation des revêtements  $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}^{\text{SC}}$ ,  $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{In}^{\text{SC}}$ ,  $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{Ga}^{\text{SC}}$  et  $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{Hf}^{\text{SC}}$  le processus est identique à celui décrit pour la couche  $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  non dopée déposée sur les plaques en acier inoxydables sur lesquelles a préalablement été déposée une couche de dioxyde de titane.

Les différentes électrodes élaborées sont regroupées dans le tableau III.1. Les propriétés morphologique, structurale et la composition chimique de ces différentes couches  $\text{PbO}_2$  vont maintenant être analysées à l'aide des différentes techniques à disposition et décrites au chapitre II.



Tableau III. 1: Electrodes de dioxyde de plomb élaborées

Substrat	Couche externe			Intercouche		Dénomination
	Méthode de dépôt	Epaisseur	Dopant	Méthode de dépôt	Epaisseur	
Plaque	Electrochimique : 30mA/cm <sup>2</sup> / 1heure	1000 nm PbO <sub>2</sub>				Plaque/PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup>
	Sol-Gel Spin Coating: 2000 rpm / 60s 5 dépôt-recuit (100°/20 mm) Recuit final : 200° / 24 h	1000 ± 50 nm PbO <sub>2</sub>				Plaque/PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup>
Grille	Electrochimique : 30mA/cm <sup>2</sup> / 1heure	1000 nm PbO <sub>2</sub>				Grille/PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup>
Grille	Sol-Gel Dip Coating 1 immersion 30 s et retrait à 2 mm/s Recuit final : 200° / 24 h	860 ± 25 nm PbO <sub>2</sub>				Grille/PbO <sub>2</sub> <sup>DC</sup>
Plaque	Sol-Gel Spin Coating: 2000 rpm / 60s 5 dépôt-recuit (100°/20 mm) Recuit final : 200° / 24 h	1000 nm PbO <sub>2</sub>		Sol-Gel Spin Coating: 1000 rpm / 60s Recuit : 600° / 1 h	115 ± 25 nm TiO <sub>2</sub>	Plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup>
Plaque	Sol-Gel Spin Coating: 2000 rpm / 60s 5 dépôt-recuit (100°/20 mm) Recuit final : 200° / 24 h	860 ± 25 nm PbO <sub>2</sub>		Sol-Gel Spin Coating: 3000 rpm / 60s Recuit : 600° / 1 h	280 ± 25 nm SiO <sub>2</sub>	Plaque/SiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup>
Plaque	Sol-Gel Spin Coating: 2000 rpm / 60s 5 dépôt-recuit (100°/20 mm) Recuit final : 200° / 24 h	860 ± 25 nm PbO <sub>2</sub>	B	Sol-Gel Spin Coating: 3000 rpm / 60s Recuit : 600° / 1 h	115 ± 25 nm TiO <sub>2</sub>	Plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>SC</sup>
Plaque	Sol-Gel Spin Coating: 2000 rpm / 60s 5 dépôt-recuit (100°/20 mm) Recuit final : 200° / 24 h	860 ± 25 nm PbO <sub>2</sub>	In	Sol-Gel Spin Coating: 3000 rpm / 60s Recuit : 600° / 1 h	115 ± 25 nm TiO <sub>2</sub>	Plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%In <sup>SC</sup>
Plaque	Sol-Gel Spin Coating: 2000 rpm / 60s 5 dépôt-recuit (100°/20 mm) Recuit final : 200° / 24 h	860 ± 25 nm PbO <sub>2</sub>	Ga	Sol-Gel Spin Coating: 3000 rpm / 60s Recuit : 600° / 1 h	115 ± 25 nm TiO <sub>2</sub>	Plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Ga <sup>SC</sup>
Plaque	Sol-Gel Spin Coating: 2000 rpm / 60s 5 dépôt-recuit (100°/20 mm) Recuit final : 200° / 24 h	860 ± 25 nm PbO <sub>2</sub>	Hf	Sol-Gel Spin Coating: 3000 rpm / 60s Recuit : 600° / 1 h	115 ± 25 nm TiO <sub>2</sub>	Plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%Hf <sup>SC</sup>

## III.2 Caractérisation des dépôts

### III.2.1 Effet de la technique de dépôt sur les propriétés structurales et morphologique des anodes plaque/PbO<sub>2</sub> et grille/PbO<sub>2</sub>

#### a. Observation au microscopie électronique à balayage

La morphologie des couches minces de PbO<sub>2</sub> peut affecter de manière significative leurs propriétés électrochimiques c'est pourquoi la caractérisation de la surface des anodes est importante [226]. La figure III.4 représente les micrographies MEB relatives aux couches de dioxyde de plomb déposées sur

des substrats plaques et grilles par combinaison des méthodes de dépôt : électrodéposition et dépôt sol-gel.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la technique de dépôt employée sur l'aspect des revêtements PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>. En effet, la figure III.4 montre que les dépôts effectués par spin et dip coating, sont plus uniformes et homogènes comparés à ceux réalisés par électrodéposition. Que ces dépôts aient été réalisés sur un substrat Al plaque ou grille, ils sont plus rugueux et présentent une porosité plus importante (figure III.4- a et c). Cette porosité des films électrodéposés à une densité de courant de 30 mA cm<sup>-2</sup> est attribuée aux bulles d'oxygène formées en surface lors du dépôt. En effet, l'oxydation du Pb<sup>2+</sup> en PbO<sub>2</sub> est accompagnée par la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène [210]. La porosité des films électrodéposés conduit à priori une surface active plus élevée, un point qui est important pour la dégradation électrochimique du polluant organique [142]. D'autre part, l'uniformité observée des couches PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup> empêche la pénétration de l'électrolyte à travers les fissures et les pores et réduit la pression générée par phénomène de dégagement d'oxygène à l'intérieur de l'électrode ce qui entraîne une diminution de la probabilité de rupture mécanique de l'électrode et augmente ainsi sa stabilité électrochimique [227]. La morphologie des films déposés par la technique sol-gel permettrait une meilleure adhésion de la couche active au substrat et réduirait le phénomène de corrosion des substrats en acier inoxydable [228].

Ainsi à partir de ces premières observations, chacune des deux méthodes de dépôt conduit à des effets antagonistes : la porosité des revêtements de PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> permet d'avoir une plus grande surface active et par conséquent de meilleures performances électrocatalytiques [229] mais cette porosité peut donner lieu à une moindre stabilité, adhésion de la couche et c'est l'effet inverse pour les films PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup> dont l'uniformité améliore la stabilité électrochimique de l'anode mais réduit la surface active et donc les performances électrocatalytiques.

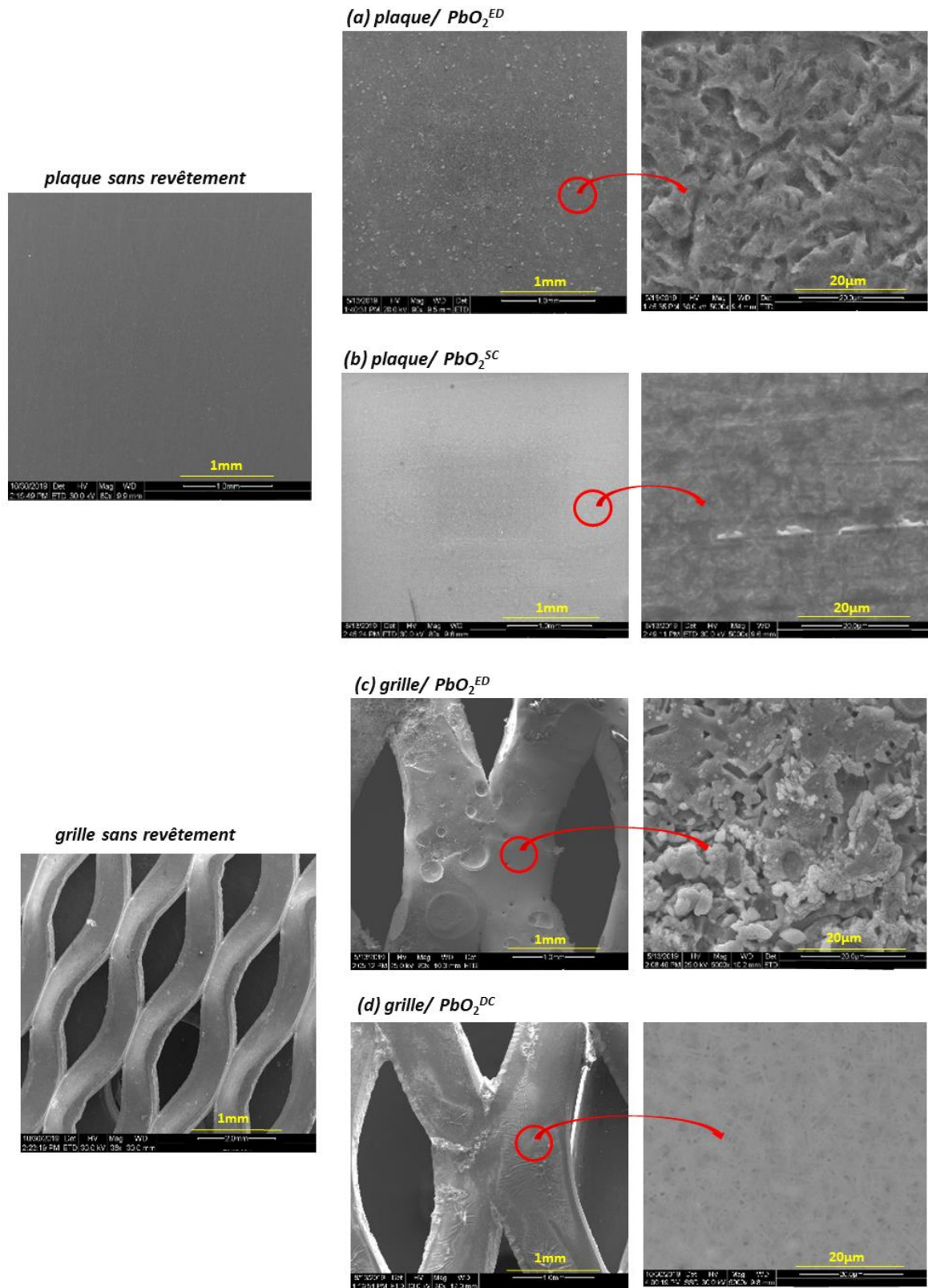


Figure III. 4: Images MEB des films PbO<sub>2</sub> déposés sur les substrats Al plaques par électrodéposition (a) plaque/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>, par spin coating (b) plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, et sur les substrats grilles par électrodéposition (c) grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> et par dip coating (d) grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>.

### b. Analyse par diffraction des rayons-X (DRX)

L'analyse des diffractogrammes de diffraction des rayons-X a été exploitée pour identifier les phases cristallographiques du film PbO<sub>2</sub>. Les mesures DRX ont été réalisées uniquement pour les anodes plaque/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> et plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> vu qu'elles n'étaient pas réalisables sur les substrats sous forme de grille. Les résultats sont supposés être transposables aux films déposés sur grille et les résultats obtenus pour les revêtements déposés sur les substrats plaques renseignent sur les phases cristallines présentes au niveau des électrodes grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> électrodéposée et grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup> dip coatée.

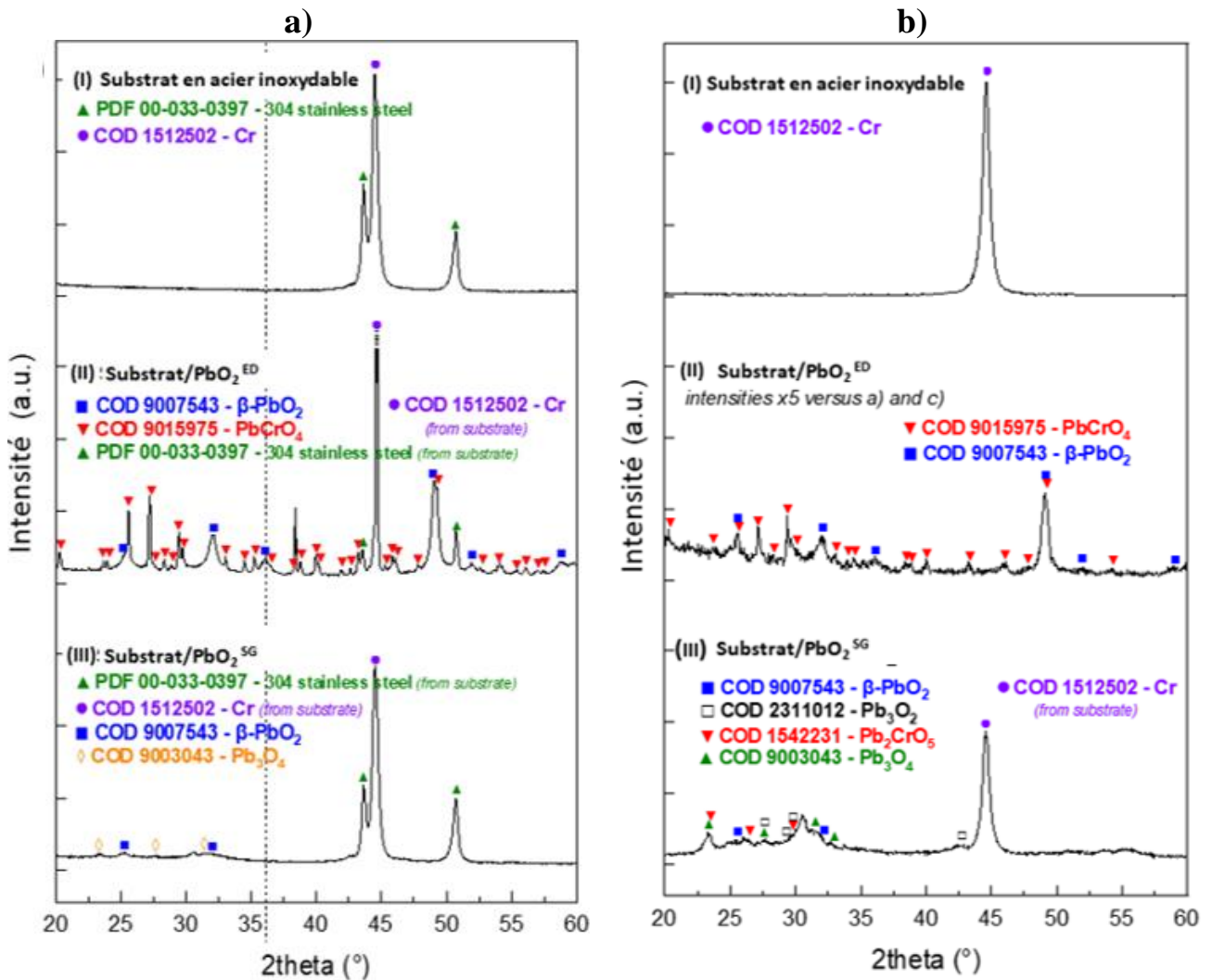


Figure III. 5: a) Spectres DRX collectés en mode  $\theta$ -2 $\theta$  classique pour (I) substrat en acier inoxydable, (II) Substrat/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> et (III) Substrat/PbO<sub>2</sub><sup>SG</sup>. Une telle géométrie permet de sonder plus profondément à l'intérieur du matériau. L'échelle des intensités est la même pour tous les échantillons.

b) Spectres DRX à incidence rasante collectés pour (I) substrat en acier inoxydable, (II) Substrat/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> et (III) Substrat/PbO<sub>2</sub><sup>SG</sup>. L'échelle des intensités est la même pour (I) et (III), agrandie cinq fois pour (II).

Les résultats de recherche de correspondance au recherche de phase (de COD-ID [\*] et PDF) sont également rapportés pour chaque échantillon.

La figure III.5 montre les spectres DRX collectés en mode classique Bragg Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) et en incidence rasante pour le substrat en AI sous forme de plaque sans revêtement et le substrat revêtu avec des couches de dioxydes de plomb déposées par sol gel spin coating et par électrodéposition.

Les mesures en condition de Bragg Brentano ( $\theta/2\theta$ ) (figure III.5 -a), permettent d'identifier les raies de diffraction provenant du substrat ainsi qu'une réflexion principale (101) correspondant aux phases de fer (Fe) et/ou de chrome de surface (Cr) (Crystallography Open Database : Fe (COD-ID 4113941) et Cr (COD-ID 1512502) respectivement,  $a_{Fe}=2.8714 \text{ \AA}$  et  $a_{Cr}=2,871 \text{ \AA}$ ). Même si les rayons X ne permettent pas de distinguer entre ces deux phases, le chrome déposé en surface peut provenir du processus de fabrication de ces substrats en acier inoxydable. On note aussi la présence de deux phases moins intense  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> et PbCrO<sub>4</sub> attribuées pour le revêtement PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> avec des raies très élargies concernant le  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, un effet microstructural illustrant la petite taille des cristallites (petits domaines de diffusion cohérente) pour le PbO<sub>2</sub>. La présence de la forme  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> est une observation positive puisque le  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> est considéré comme une forme cristalline plus efficace que le  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> en raison de son surpotentiel de dégagement d'oxygène élevé, de sa conductivité électrique et de sa stabilité dans des conditions acides qui permet par conséquent une dégradation plus efficace des composés organiques [149,210].

D'autre part, l'identification des phases cristallines pour le revêtement PbO<sub>2</sub><sup>SG</sup> est assez difficile, et les résultats ne sont pas si évidents par rapport au PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>. On constate la présence de la réflexion principale du substrat Cr (101), la phase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> qui reste en proportion assez faible et les phases principales semblent être d'autres oxydes de plomb tels que : Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Minium (COD-ID 9003043) Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (COD-ID 2311012) et probablement un autre chromate de plomb Pb<sub>2</sub>CrO<sub>5</sub> (COD-ID 1542231) qui pourrait expliquer la diminution observée de l'intensité de la réflexion principale du Cr (101) à la surface du substrat. Pour obtenir plus d'information sur les couches déposées et s'affranchir du signal du substrat des mesures en incidence rasantes ont été réalisées.

L'examen des diffractogrammes obtenus en incidence rasante (figure III.5- b) montre que le substrat en AI sans revêtement présente uniquement réflexion principale (101) correspondant aux phases de fer (Fe) et/ou de chrome de surface (Cr) et les réflexions caractéristiques de l'acier inoxydable 304 (Fichier diffraction des poudres : PDF 00-033-0397) ne sont pas visibles dans cette configuration où la profondeur de pénétration du faisceau de rayons X n'est pas suffisante (~90 nm dans ces conditions).

On remarque également à partir des résultats de la recherche de correspondance de ces spectres DRX en incidence rasante que le spectre de PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> montre clairement une disparition complète de la raie la plus intense, caractéristique de la surface du substrat (plan (101) pour Cr/Fe), et seules deux phases sont identifiées :  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (COD-ID 9007543) correspondant à la forme tétragonal de dioxyde de plomb et le chromate de plomb PbCrO<sub>4</sub> (COD-ID 9015975). La formation du PbCrO<sub>4</sub> est probablement en

corrélation avec la disparition du pic caractéristique du substrat (101), confirmant ainsi que la réflexion principale (101) est à attribuer au Cr : PbCrO<sub>4</sub> et pourrait résulter de l'oxydation du chrome de surface (Cr) du substrat en acier inoxydable en chromate CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui réagit avec le nitrate de plomb Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> utilisé au cours de l'électrodéposition du revêtement PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>. Pour le spectre de PbO<sub>2</sub><sup>SG</sup>, on note que la raie caractéristique de la plaque en Al (Cr/Fe) est toujours présente en plus de la phase β-PbO<sub>2</sub>.

En résumé, ces analyses DRX ont révélé la présence de la phase tétragonal du dioxyde de plomb β-PbO<sub>2</sub> avec les deux techniques de dépôts employées mais avec une teneur plus importante dans le cas des films électrodéposés. Il y a aussi la présence d'une phase PbCrO<sub>4</sub>, moins riche en Pb que la phase β-PbO<sub>2</sub>, pour les deux revêtements ainsi que d'une phase d'oxyde de plomb (II, IV) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, le Minium, plus riche en plomb.

### III.2.2 Caractérisation morphologique et chimique des anodes plaque/ TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et plaque/ SiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>

#### a. Par microscopie électronique à balayage

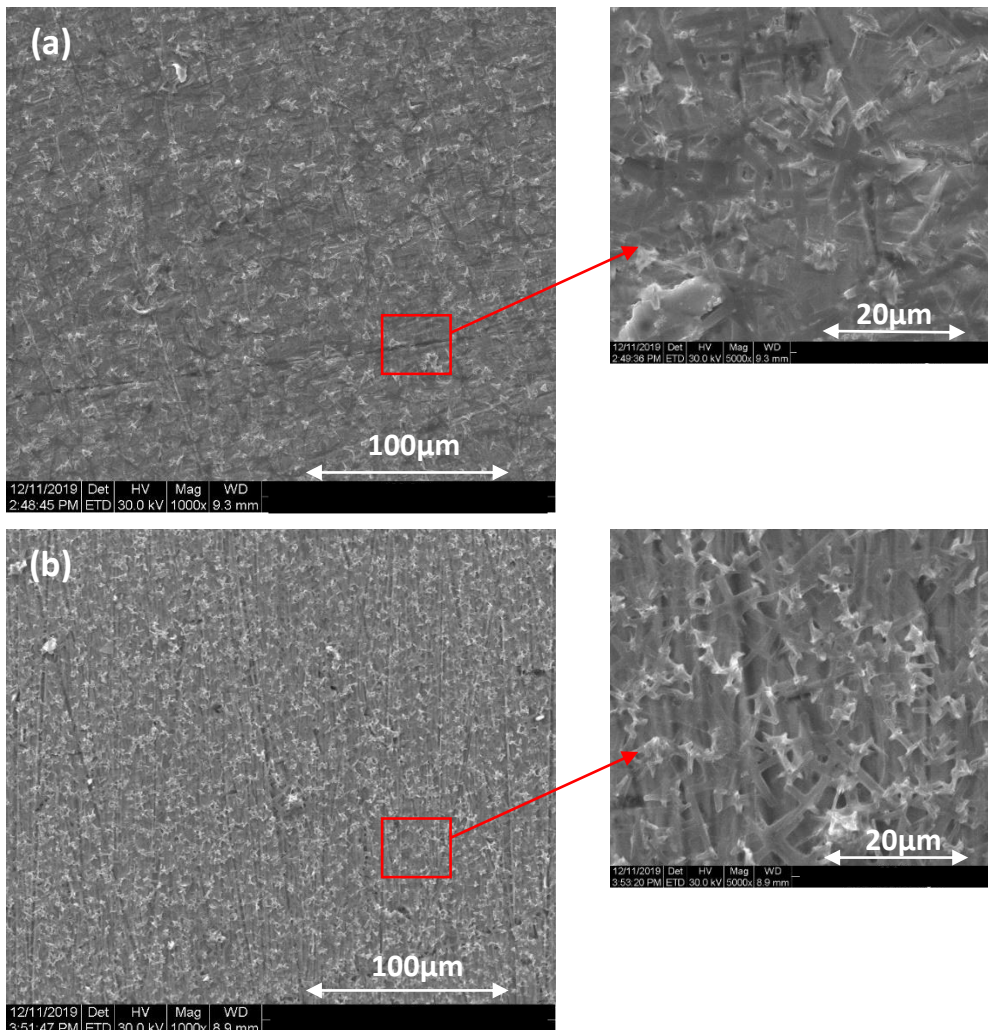


Figure III. 6: images MEB de la surface des anodes (a) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et (b) plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>.

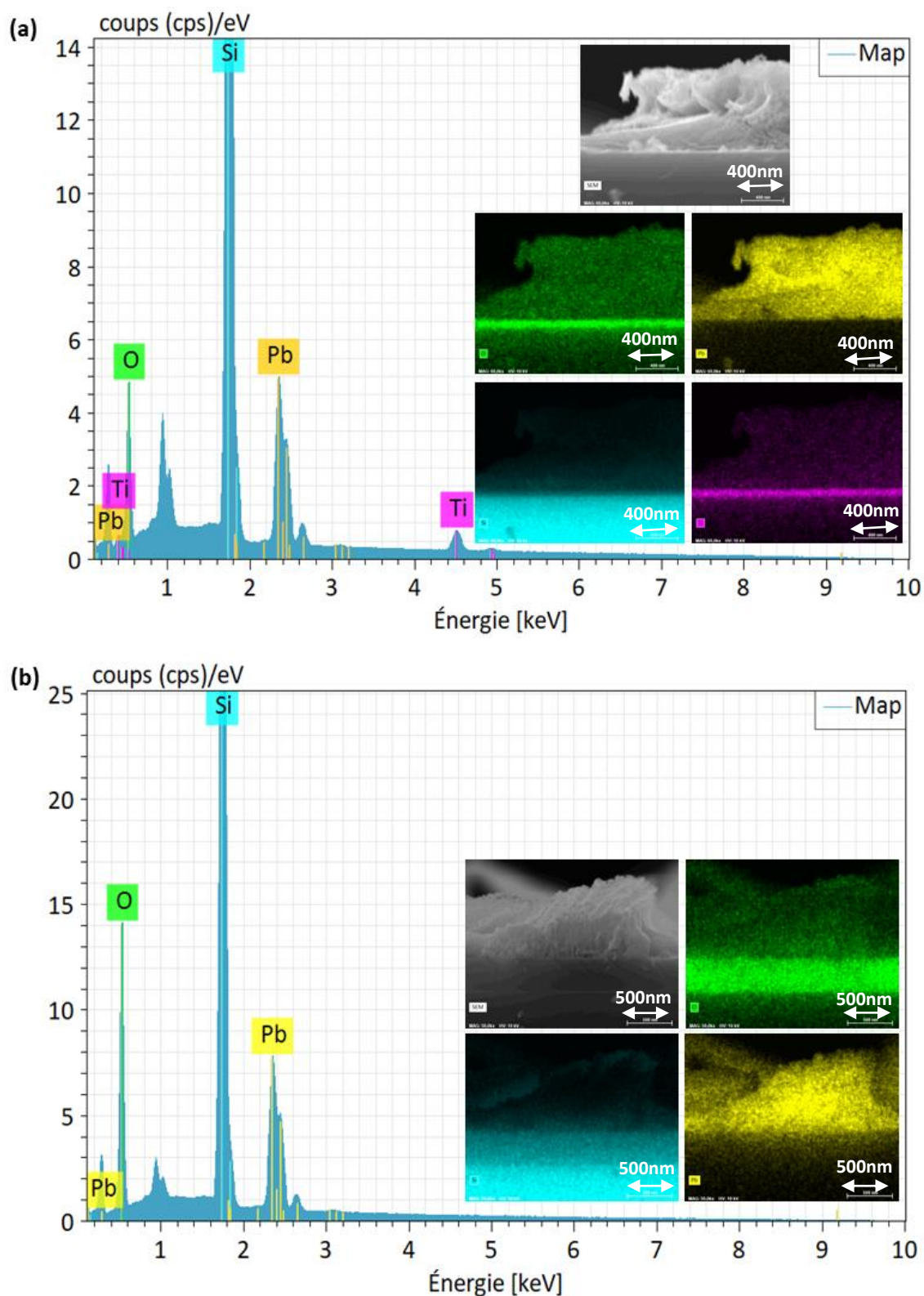


Figure III. 7: Spectres EDX correspondants aux électrodes (a) plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et (b) plaque/SiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> en coupe transversale.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser la morphologie des films de PbO<sub>2</sub> déposés sur les plaques en Al avec une couche intermédiaire TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>. D'après la figure III.6, on remarque que la rugosité et porosité de la surface des films de PbO<sub>2</sub> sont devenues plus importantes que celle de l'anode conventionnelle plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> (figure III.4-b) suite au dépôt d'une couche interne. L'effet est plus marqué pour l'intercouche SiO<sub>2</sub>. Cette rugosité introduite par les intercouches pourrait être un avantage puisqu'elle permettrait d'avoir plus de sites actifs et par conséquent une meilleure dégradation du polluant [230].

La même structure de couche a été réalisée sur Si afin de pouvoir cliver le substrat et réaliser une observation en section transversale de l'anode et réaliser une analyse EDX des films TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et SiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> en coupe transversale. L'analyse en coupe transversale nous a aussi permis de vérifier l'épaisseur des différentes couches d'oxydes métalliques.

Les cartographies obtenues à partir de l'analyse EDX confirment la présence du plomb (Pb), du silicium (Si) et de l'oxygène (O) sur les deux électrodes. Le Pb est attribué à la couche active PbO<sub>2</sub>, le Si correspond au substrat et à la couche interne de SiO<sub>2</sub> dans le cas de l'anode plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, l'oxygène provient des différentes couches d'oxyde déposées et le titane (Ti) détecté sur l'électrode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> correspond à la couche de TiO<sub>2</sub>. Les cartographies EDX pour O, Ti et Si montrent que la couche interne, que ce soit TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>, est plus dense que la couche externe PbO<sub>2</sub>.

Pour aller plus avant dans l'étude de ces couches des analyses XPS ont été menées afin de comparer la composition élémentaire à la surface des anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>.

### **b. Caractérisation par spectrométrie photoélectronique X**

La figure III.8 représentant les spectres de survol XPS révèle la présence de plomb et d'oxygène comme attendu pour une couche PbO<sub>2</sub>. Le carbone détecté est quant à lui attribué à la pollution en surface de la couche. Afin de quantifier la nature chimique des éléments présents des spectres XPS du Pb et de l'O en haute résolution ont été mesurés.

La figure III.9-a présente le spectre de l'orbitale Pb 4f. Ce spectre est formé par deux contributions : la bande Pb 4f<sub>5/2</sub> et la bande Pb 4f<sub>7/2</sub> situés respectivement à 143,48 eV et à 138,87 eV. La bande Pb 4f<sub>7/2</sub> peut être attribuée à Pb<sup>2+</sup> présent dans la phase d'oxyde de plomb (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [231] ce qui est en accord avec l'analyse DRX. Néanmoins, un décalage évident est noté entre les spectres Pb 4f des deux anodes. Les pics Pb 4f<sub>5/2</sub> et Pb 4f<sub>7/2</sub> de l'anode plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> présentent de plus faible énergie de liaison et ils sont décalés négativement d'environ 0,4 eV par rapport à ceux de la plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>. Ceci peut être expliqué par la différence de la force d'interaction de la couche entre le dioxyde de plomb et la couche d'interne TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>.



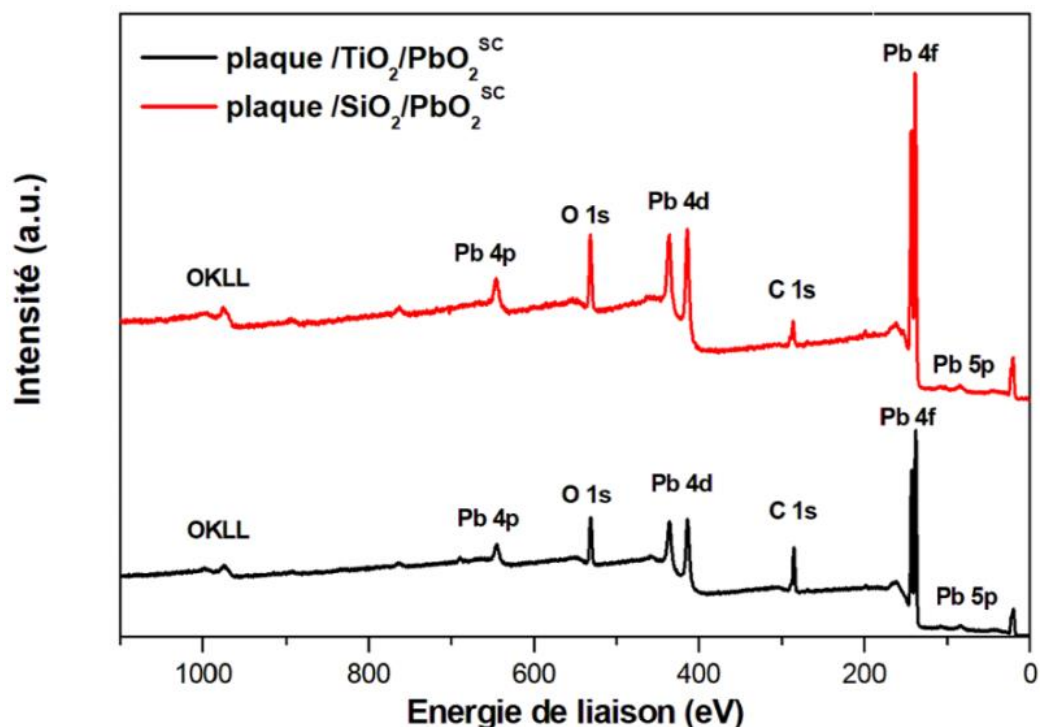


Figure III. 8: Spectres XPS de survol pour les anodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  et plaque/ $\text{SiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ .

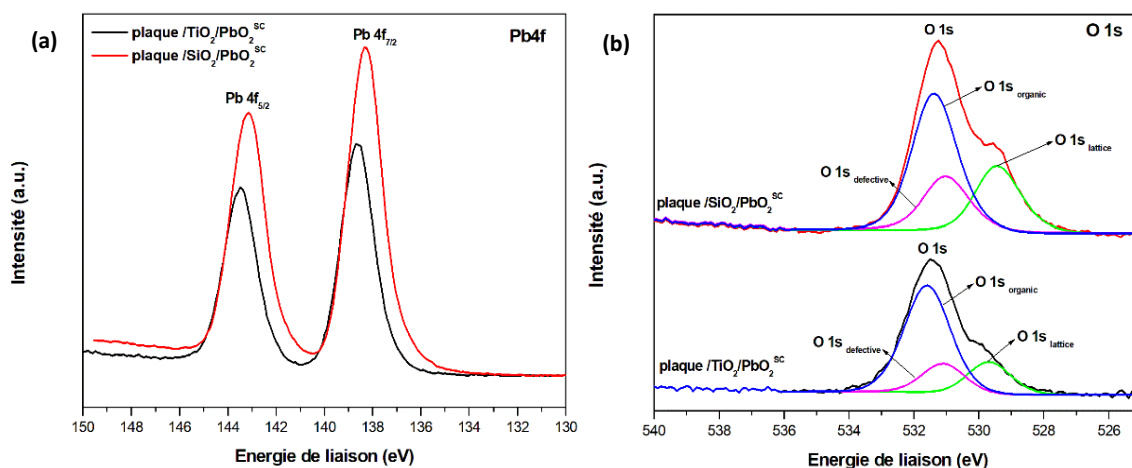


Figure III. 9: Spectres haute résolution pour les orbitales (a) Pb 4f et (b) O 1s pour les 2 électrodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  et plaque/ $\text{SiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ .

Concernant les spectres du niveau O 1s, ils sont la convolution de 3 contributions (figure III.9 - b). Le pic principal, centrée à une énergie de 531,46 eV, correspond à l'oxygène organique, le second pic centré à une énergie de 531,10 eV correspond à l'oxygène lacunaire et le troisième pic à 529,52 eV est relative à l'oxygène du réseau métallique. L'oxygène du réseau est associé à l'oxygène fortement lié (liaison Pb-O) [162,232,233] au niveau de la couche active de PbO<sub>2</sub>. Le pourcentage de la concentration atomique de l'orbitale Pb 4f<sub>7/2</sub> par rapport à celle de O 1s lacunaire est de 3,7 et 2,7 respectivement pour les anodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  et plaque/ $\text{SiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  ce qui indique que la couche de PbO<sub>2</sub> présente moins de défauts en présence de la couche interne de TiO<sub>2</sub>.

### c. Etude de l'hydrophobicité : Mesure de l'angle de contact

Nous pouvons remarquer à partir de la figure III.10 représentant l'évolution de l'angle de contact pour les différents films préparés que le film de TiO<sub>2</sub> est plus hydrophobe que SiO<sub>2</sub> et ceci a affecté par conséquent l'hydrophobicité du film de PbO<sub>2</sub> qui paraît plus hydrophobe au niveau de l'électrode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> qu'au niveau de plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>.

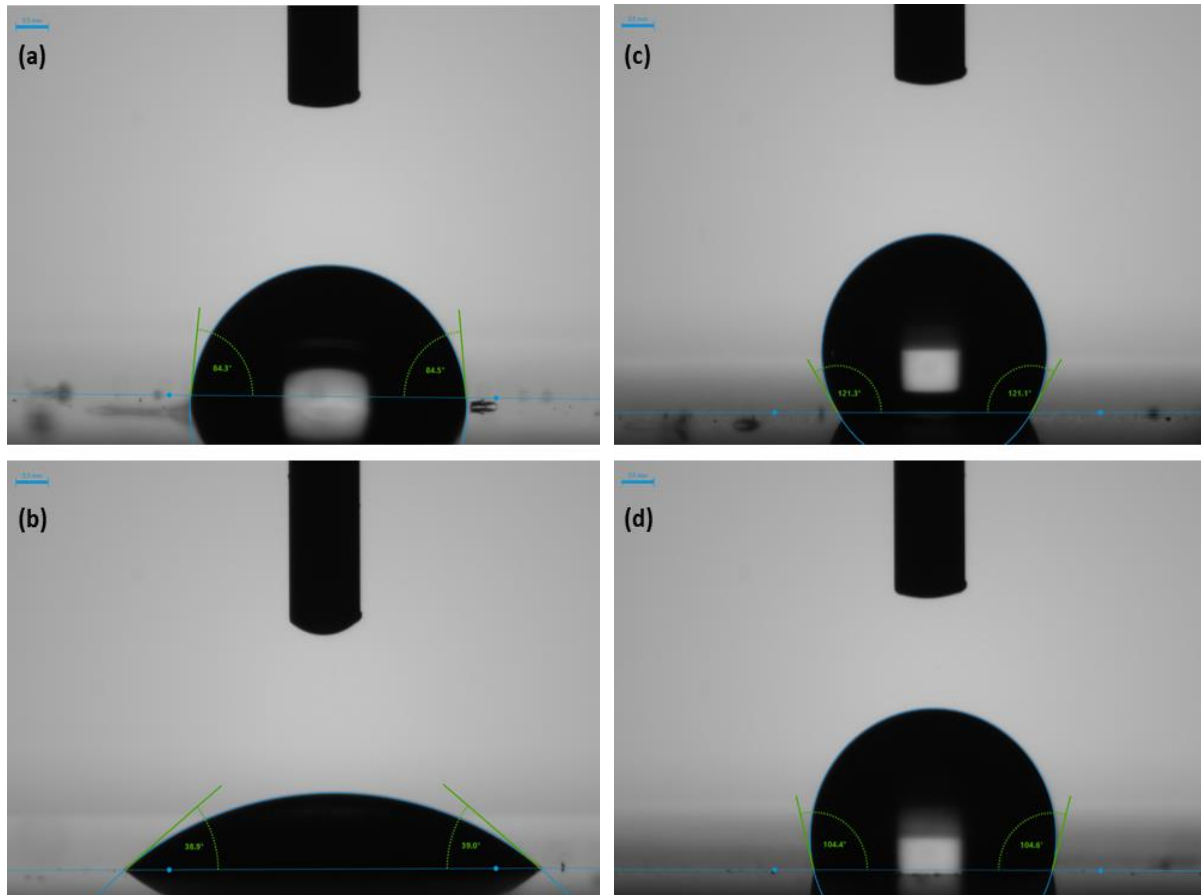


Figure III. 10: Mesure de l'angle de contact de l'eau avec les surfaces suivantes : (a) plaque/TiO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, (b) plaque/SiO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, (c) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et (d) plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>.

Ainsi on peut dire que les couches internes introduites ont fortement affecté les propriétés de mouillage de la surface du film PbO<sub>2</sub> : avec l'intercouche TiO<sub>2</sub> la surface de l'anode est hydrophobe (angle de contact 123°) alors qu'avec une intercouche SiO<sub>2</sub> elle l'est moins (104°). Ce changement a des répercussions sur les propriétés du film lors de la dégradation de l'antibiotique étant donné que les surfaces hydrophobes affectent la réaction de dégagement d'oxygène en raison de la forte force d'attraction entre les surfaces hydrophobes et les bulles de gaz [234]. Le caractère hydrophobe de la surface de l'anode devrait ainsi contribuer à l'accélération de la réaction d'oxydation électrochimique à la surface de l'anode et favoriser le pouvoir dégradant de l'électrode [149].

#### d. Détermination de l'énergie de gap

Des mesures par spectrophotomètre UV-Visible ont été effectuées sur les films PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> afin d'identifier l'effet sur l'énergie de gap du dioxyde de plomb de l'ajout d'une couche intermédiaire. La largeur de bande interdite des couches minces de PbO<sub>2</sub> a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen de la méthode de Tauc détaillée dans le chapitre II (section II.3.3 page 53).

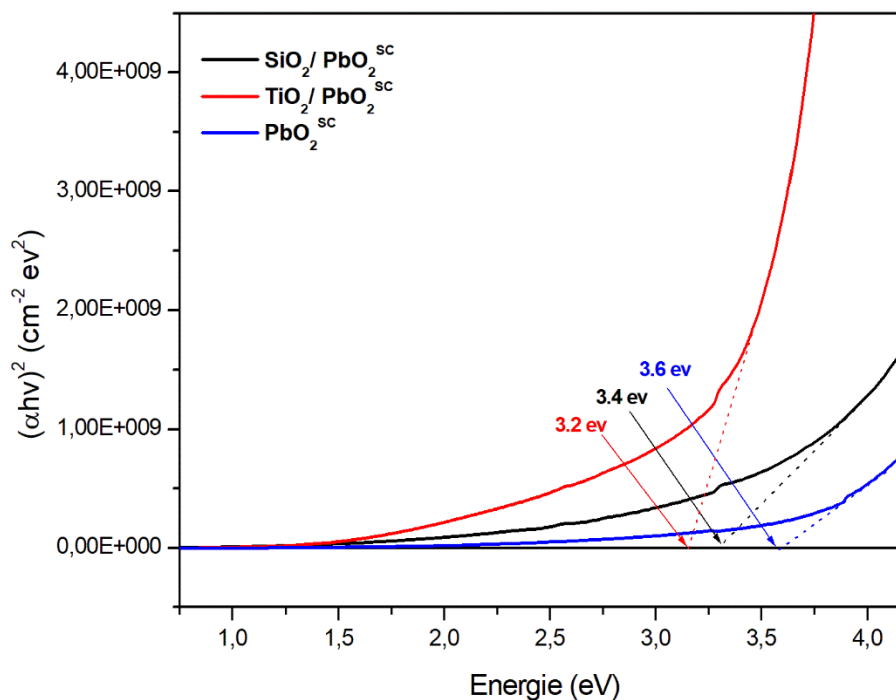


Figure III. 11: Détermination de l'énergie de la bande interdite à partir de la représentation de Tauc  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour les films PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>.

L'ajout d'une couche interne TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>, montre une diminution de l'énergie du gap du dioxyde de plomb. Elle passe de 3,6 eV, sans couche intermédiaire, à 3,4 eV et 3,2 eV respectivement pour les films SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>. Cette diminution peut s'expliquer par les changements qui surviennent au niveau de la morphologie de la surface PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> suite à l'empilement des couches les uns sur les autres. Une hypothèse serait que l'augmentation de la rugosité, visualisée précédemment sur les images MEB (Figure III.6), donne lieu à une meilleure conduction électrique [235].

On peut donc conclure que l'introduction d'une couche interne d'oxyde métallique de Ti ou Si conduit à une amélioration de la conductivité de l'électrode ce qui facilitera le transfert d'électrons à la surface du revêtement de dioxyde de plomb et améliorera par conséquent l'activité électrochimique de l'anode traditionnelle plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> [166].

### III.2.3 Variation des propriétés de la surface de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> en fonction de la nature du dopant.

#### a. Propriétés morphologiques et topographiques

Afin d'analyser l'effet du dopage du film de dioxyde de plomb sur la morphologie, l'homogénéité et la rugosité de la surface des anodes, une analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée.

Généralement la méthode sol gel conduit à des couches minces uniformes et homogènes, cependant on constate, d'après l'observation MEB de la figure III.12 des surfaces des électrodes PbO<sub>2</sub> dopées au B, In, Hf et Ga (plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>, plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup>, plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Hf<sup>SC</sup> et plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Ga<sup>SC</sup>), que la morphologie varie fortement en fonction du dopant de la couche active. En effet, les anodes présentent une surface hétérogène recouverte de particules de dioxyde de plomb dispersés de manière désordonnée et dont la taille et la forme varie selon la nature du dopant sauf dans le cas de Ga. Pour ce dernier dopant la couche n'est pas rugueuse mais présente des fissures (figure III.12 - d). C'est la couche dopée avec 10% Hf qui a la plus forte densité de cristaux recouvrant la surface et qui sont aussi les plus grands en taille. Pour le dopant In, la couche semble peu rugueuse, relativement lisse avec une faible densité de particules, qui sont de forme relativement sphérique (petites gouttelettes).

Pour aller plus en avant dans l'analyse, analysons les cartographies EDX. On remarque une répartition homogène du titane et de l'oxygène sur toute la surface ce qui confirme que la couche interne de dioxyde de titane recouvre toute la surface de la plaque en acier inoxydable. On constate également que la disposition du plomb au niveau de la surface des anodes varie selon le dopant inséré. En effet, le plomb est réparti de manière homogène sous forme de petits cristaux de dioxyde de plomb sur toute la surface des anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> et plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup> (figure III.13). Par contre, dans le cas des anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Hf<sup>SC</sup> et plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Ga<sup>SC</sup>, on remarque qu'il est présent sous forme de grosses particules qui correspondent soit à des particules de PbO<sub>2</sub> soit à un mélange PbO<sub>2</sub>-dopant comme le montre les flèches présentés dans la figure III.14. La présence du dopant et du PbO<sub>2</sub> dans le même cristal signifie que le dopant ajouté est incorporé dans la structure réseau de PbO<sub>2</sub>.

En conclusion, la nature du dopant incorporé dans la couche active a une influence sur la morphologie de la surface active qui à son tour affectera les performances électrocatalytiques des électrodes PbO<sub>2</sub> [156].

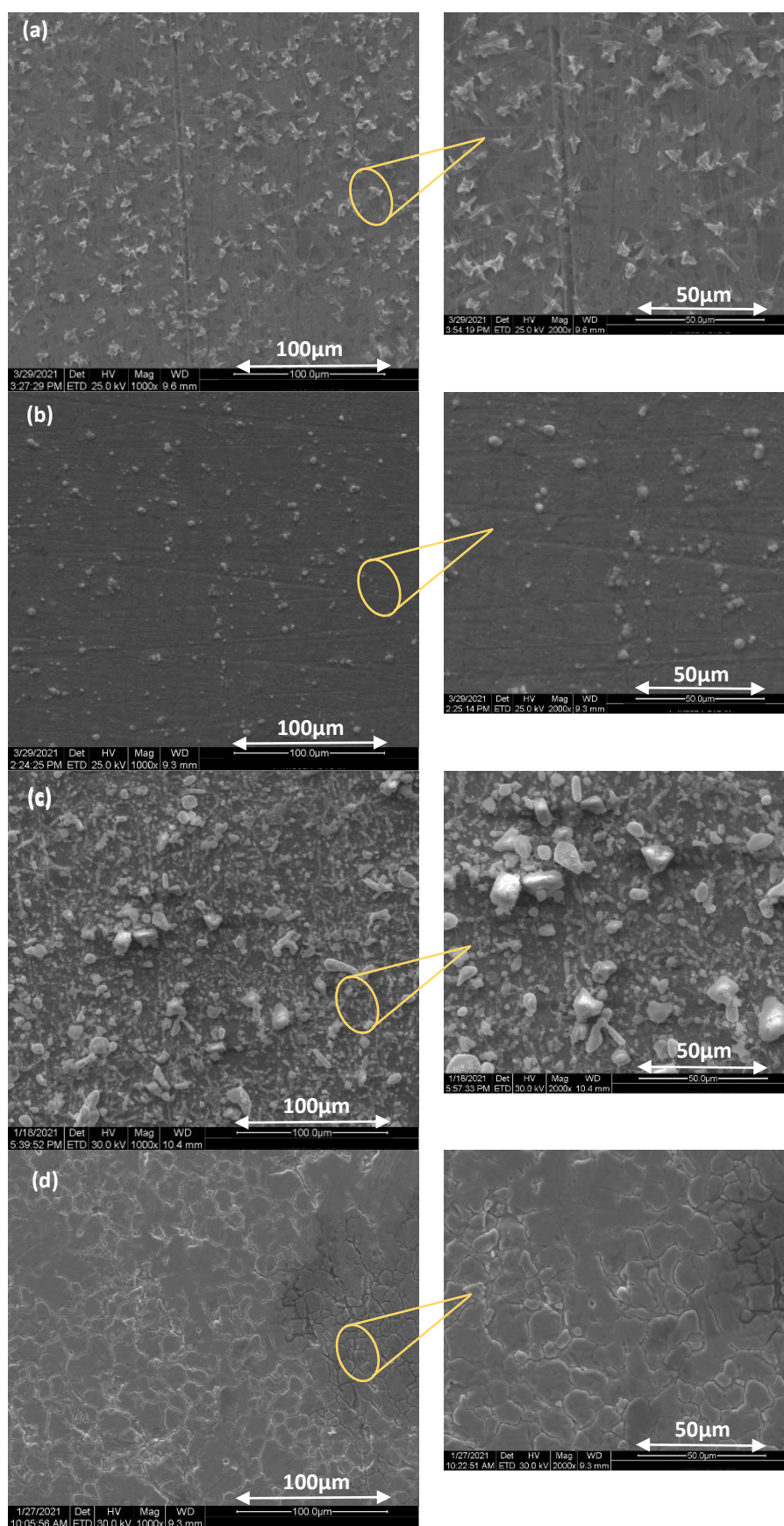


Figure III. 12: Les observations MEB de la surface des anodes a) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> b) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup> c) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Hf<sup>SC</sup> et d) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Ga<sup>SC</sup>.

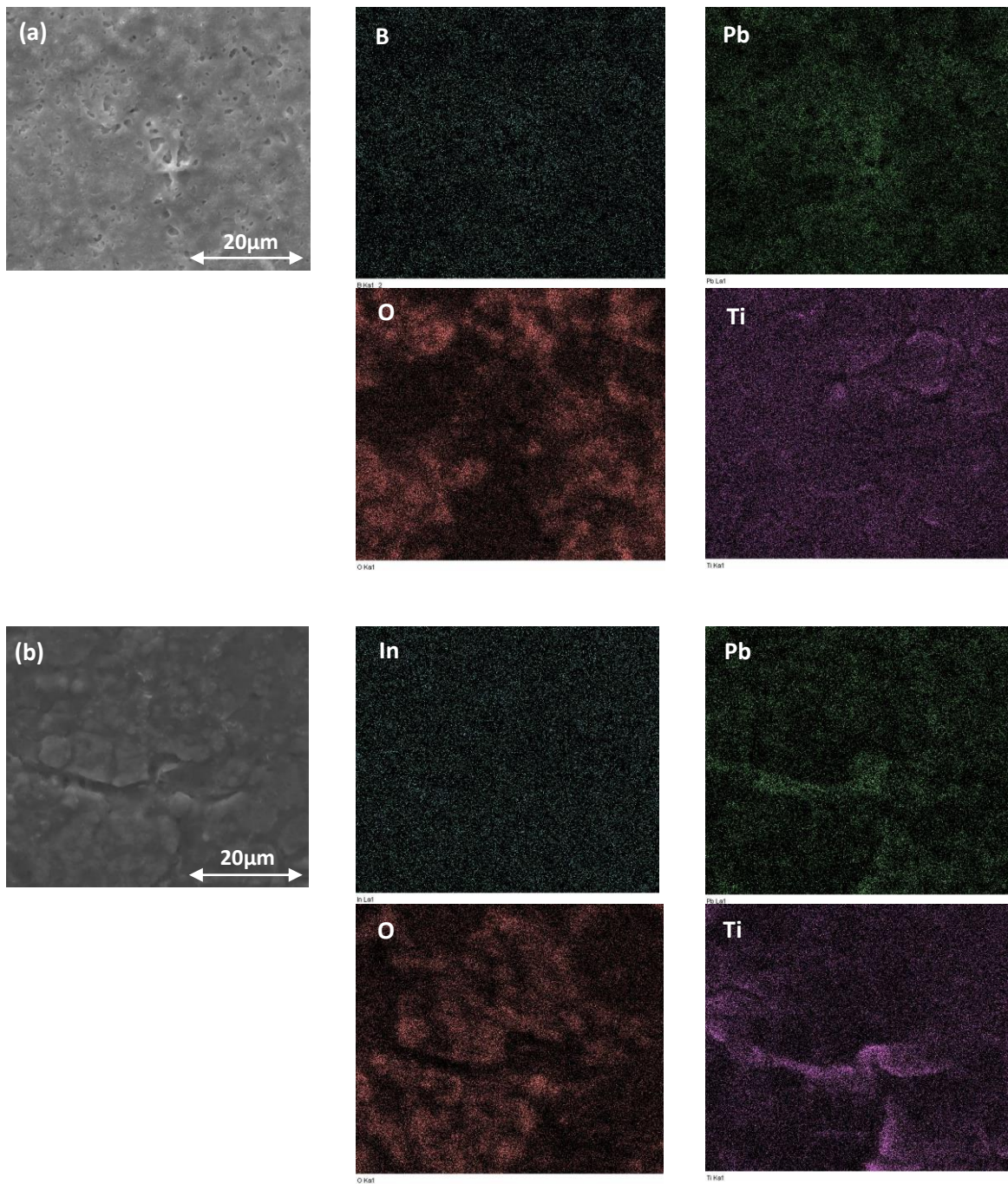


Figure III. 13: Les images obtenues par spectroscopie d'énergie dispersive EDX pour les anodes a) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> b) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup>

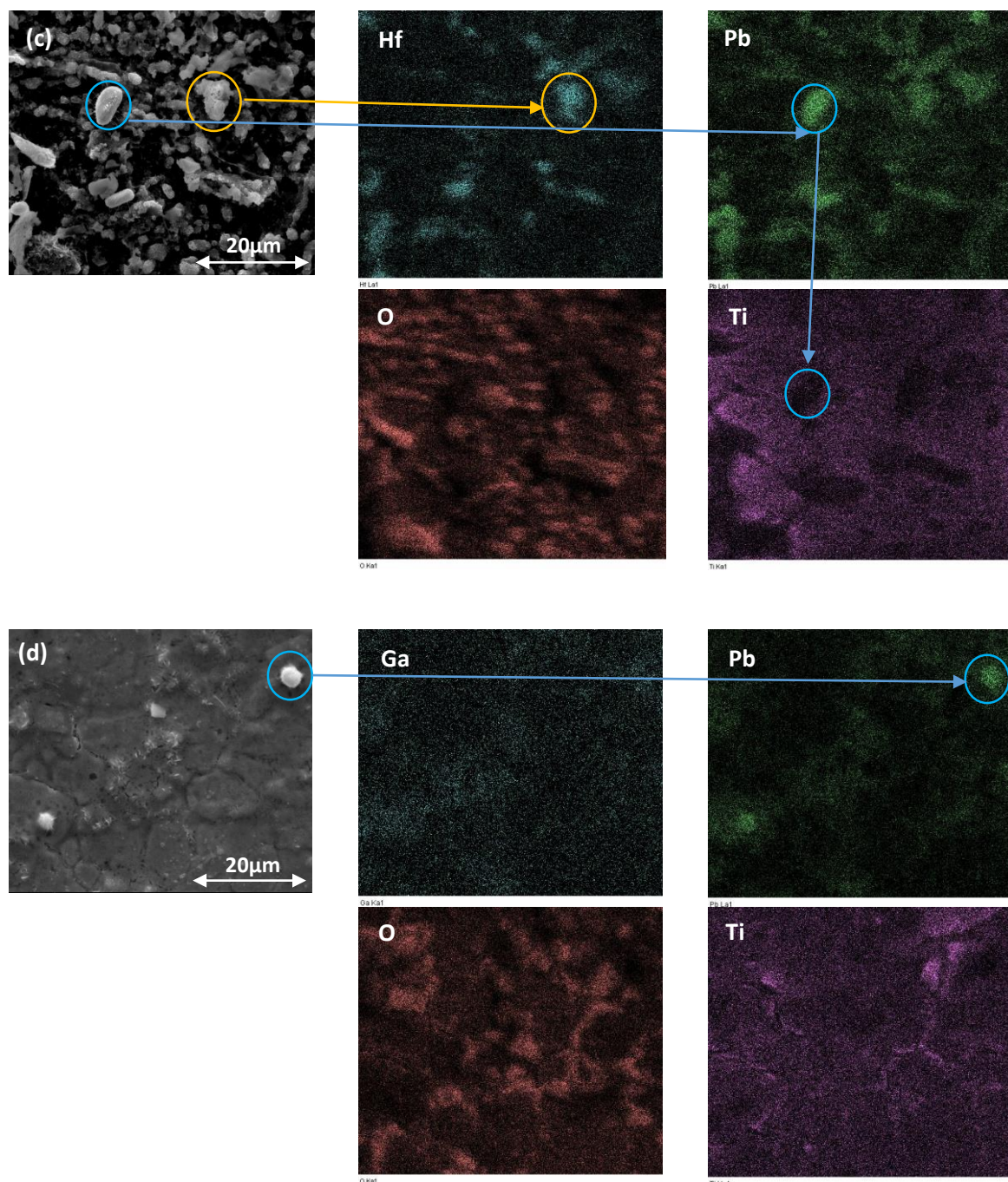


Figure III. 14 suite Les images obtenues par spectroscopie d'énergie dispersive EDX pour les anodes c) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Hf<sup>SC</sup> et d) plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Ga<sup>SC</sup>

### a. Identification de la composition chimique des dépôts réalisés par spectrométrie photoélectronique aux rayons X

Afin de comprendre l'effet du dopage du dioxyde de plomb sur la composition chimique de la surface des anodes, une analyse XPS a été effectuée. Les résultats XPS (figure III.15) montrent que le plomb et l'oxygène sont les principaux éléments présents à la surface des électrodes et ils sont associés à la couche de dioxyde de plomb. Le titane de la couche interne n'est pas observé car il est recouvert par une couche trop épaisse de PbO<sub>2</sub> dopée.

En ce qui concerne les anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup>, plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Ga<sup>SC</sup> et plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Hf<sup>SC</sup>, on note l'apparition des pics In 3d, Hf 4d et Ga 2p confirmant ainsi la présence du dopant au niveau la couche externe de dioxyde de plomb. En revanche pour l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>, le bore n'apparaît pas dans le spectre XPS à cause de la section efficace RSF (relative sensitivity factor) de l'orbitale B1s qui est très petite (B1s= 0,486) par rapport à celle des autres dopants (exemple section efficace RSF de l'orbitale In 3d : In 3d<sub>5/2</sub> =15). Le tableau III.2 suivant représente la variation des énergies de liaisons des orbitales niveaux O1s réseau et Pb 4f<sub>7/2</sub> et de leurs concentrations atomiques par rapport à celle du niveau O1s lacunaire pour les quatre anodes dopées et l'anode sans dopant.

Tableau III. 2: Variation des énergies de liaison des niveaux O1s réseau et Pb4f<sub>7/2</sub> et de leurs concentrations atomiques par rapport à celle du niveau O1s lacunaire des anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub> -10%B<sup>SC</sup>, plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup>, plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub> -10%Hf<sup>SC</sup> et plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub> -10%Ga<sup>SC</sup>.

	plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup>	plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> - 10%B <sup>SC</sup>	plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> - 10%In <sup>SC</sup>	plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> - 10%Hf <sup>SC</sup>	plaque/TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> - 10%Ga <sup>SC</sup>
Position O1s réseau	529,69 eV	529,52 eV	529,58 eV	528,54	529,45
Position Pb4f <sub>7/2</sub>	138,87 eV	138,71 eV	138,53 eV	138,49	138,50
O1s réseau / O1s lacunaire	1,09	1,37	1,59	4,10	1,36
Pb4f <sub>7/2</sub> / O1s lacunaire	3,70	4,32	4,51	5,28	3,77

Les résultats regroupés dans le tableau III.2, révèlent un faible décalage des énergies de liaison des orbitales O1s réseau et Pb4f<sub>7/2</sub> vers les faibles énergies et une augmentation de la concentration atomique des orbitales O1s réseau et Pb4f<sub>7/2</sub> par rapport à celle de l'orbitale O1s lacunaire suite à l'ajout du bore, de l'indium, de l'hafnium et du gallium. Les changements au niveau de l'orbitale O1s réseau sont associés à la nouvelle structure réseau de l'oxyde métallique. Ce qui est en accord avec les cartographies obtenues à partir de l'analyse EDX qui ont montré que le dopant ajouté est incorporé dans la structure réseau de PbO<sub>2</sub>. Les modifications au niveau de l'orbitale Pb4f<sub>7/2</sub> sont attribuées à la sensibilité de



l'atome de plomb à l'environnement chimique suite à l'insertion du dopant. Ces mesures permettent également de conclure que le dopage a contribué à la diminution des défauts au niveau de la couche active de dioxyde de plomb. Ces mesures ont aussi permis de quantifier le taux de dopage qui pour les quatre dopants utilisés est de 10% ± 0.5% pour les différentes couches.

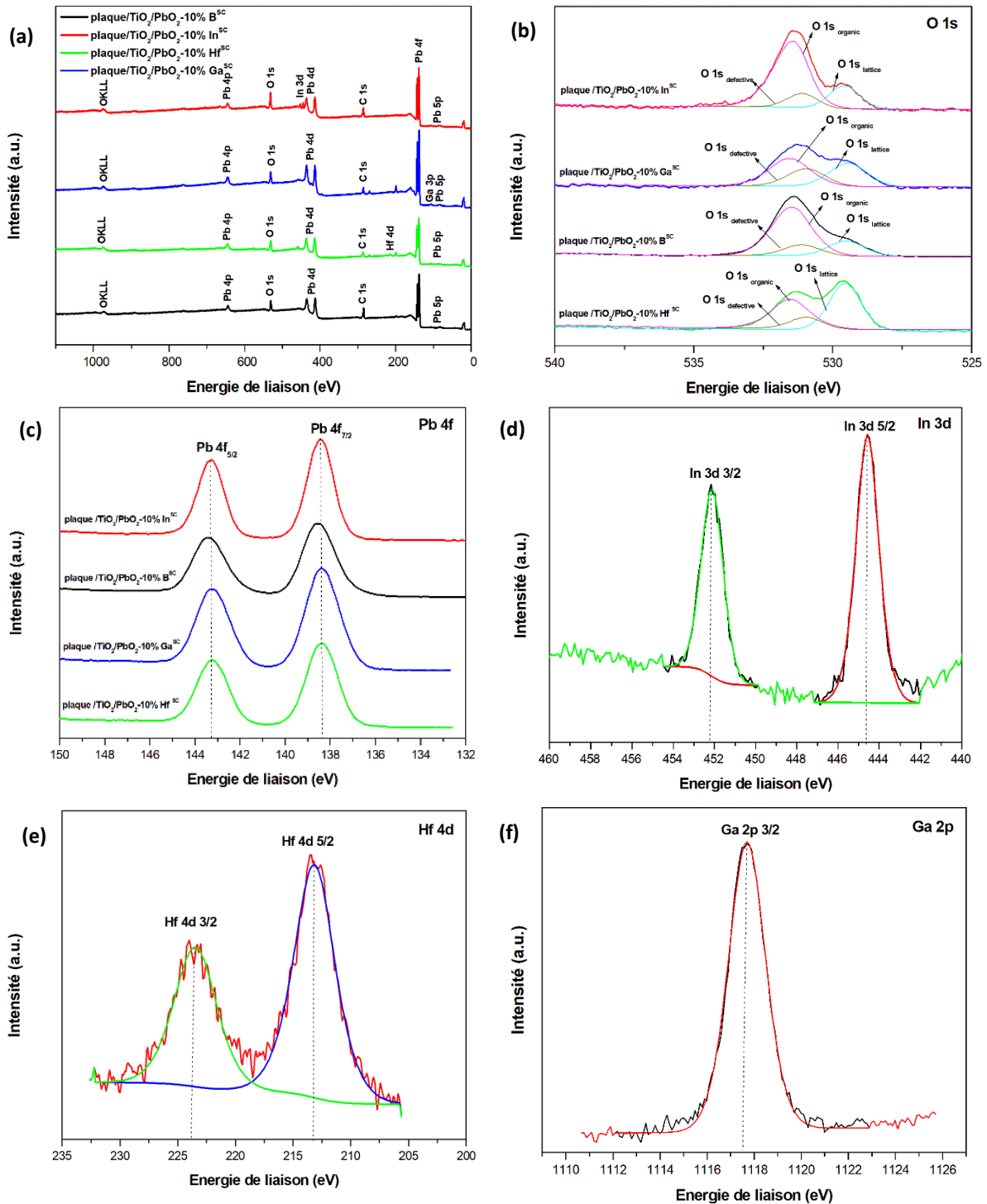


Figure III. 15: Spectre XPS (a) allure générale, (b) niveau O 1s (c) niveau Pb 4f (d) niveau In 3d de la plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup> (e) niveau Hf 4d de la plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub>-10%Hf<sup>SC</sup> et (f) niveau Ga 2p de la plaque/TiO<sub>2</sub>/ PbO<sub>2</sub>-10%Ga<sup>SC</sup>.

### b. Variation de l'énergie de gap en fonction du type de dopant

Le dopage consiste à introduire des impuretés dans le matériau pour modifier ses propriétés électriques. Ces impuretés induisent une variation de la largeur de la bande interdite selon leurs natures et leurs densités. Dans le cas d'un dopage de type n un  $e^-$  est émis dans la bande de conduction et dans le cas d'un dopage de type p des trous sont introduits dans la bande de valence. Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser le bore, l'indium et le gallium, des dopants de type p [236] et l'hafnium, un dopant de type n [237]. Afin de caractériser les propriétés optiques des films de PbO<sub>2</sub> dopés, des mesures par spectrophotomètre UV-Visible ont été réalisées et l'énergie de gap a été déterminée par la méthode de Tauc utilisée précédemment pour les films non dopés. La figure III.16 illustre les courbes de transmittance pour une gamme de longueurs d'onde allant de 300 nm à 2000 nm et les tracés de Tauc pour des électrodes préparées avec les différents dopants. A partir des résultats obtenus, on note une variation de la bande interdite en fonction de la nature du dopant introduit dans la couche active de dioxyde de plomb. En effet, comparé à la couche de PbO<sub>2</sub> non dopée ( $E_g = 3,6$  eV), on remarque que l'ajout du B, Hf et Ga provoque une diminution de la bande interdite des films de PbO<sub>2</sub> qui ont atteint respectivement 2,8 eV ; 3,2 eV et 3,4 eV. Par contre une augmentation de l'énergie de la bande interdite est notée avec le dopage à l'In ( $E_g = 3,8$  eV). Cette variation d'énergie peut être expliquée par des effets de surface. L'incorporation du dopant dans la structure entraîne un changement de la taille des cristallites du semi-conducteur et des changements au niveau de l'aspect morphologique à la surface de l'anode ce qui provoque une variation de la barrière de transition électronique et de l'énergie de la bande interdite [238].

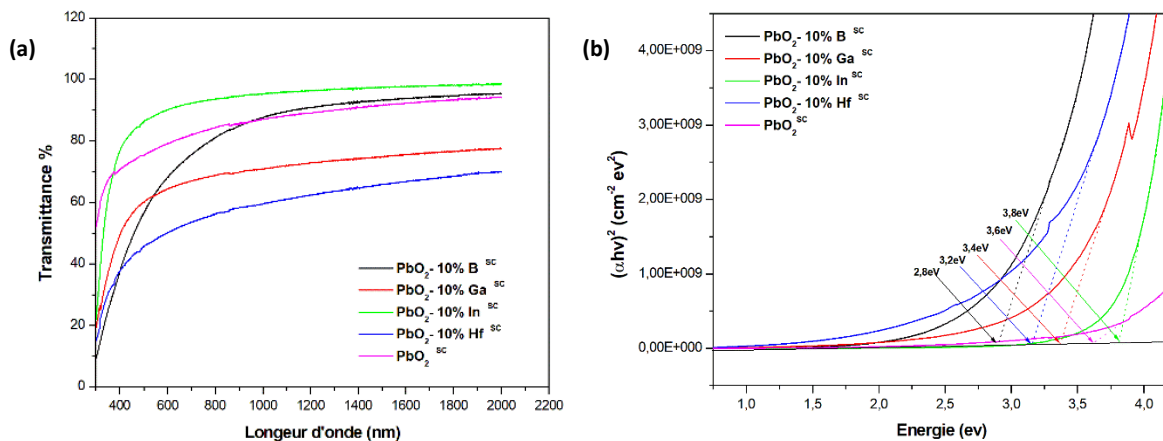


Figure III. 16: a) Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde et b) détermination de l'énergie de la bande interdite pour l'anode TiO<sub>2</sub> / PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> non dopée et dopée.

Ainsi on peut déduire que le dopage du dioxyde de plomb au B, Ga et Hf facilite la génération d'électrons dans la bande de conduction et favorise la conductivité et le transfert d'électrons au niveau des couches minces de dioxyde de plomb. A voir si comme dans d'autres études cela permettra d'avoir une meilleure

efficacité de dégradation du polluant organique [230,239]. L'influence de ces dopants sur l'activité électrocatalytique de l'anode Al/PbO<sub>2</sub> sera évaluée au cours du chapitre V.

### III.3 Conclusion

Les résultats obtenus à partir de la caractérisation des différentes anodes Al/PbO<sub>2</sub> élaborées ont montré que l'aspect morphologique des films de PbO<sub>2</sub> déposés sur les substrats plaques et grilles est indépendant de la forme du substrat et varie en fonction de la technique de dépôt utilisée. Les films électrodéposés présentent un aspect rugueux par contre les films déposés par les techniques sol-gel spin coating et dip coating sont plus homogènes et uniformes. Les analyses par Diffraction Rayon X (DRX) ont révélé la présence de la phase tétragonal du dioxyde de plomb quel que soit la technique de dépôt employée.

L'intégration d'une couche intermédiaire de TiO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub> entre la couche de PbO<sub>2</sub> et le substrat Al a augmenté la rugosité de la surface de l'anode. Le caractère hydrophobe de l'électrode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, évalué par les mesures de l'angle de contact influe sur la réaction de dégagement d'oxygène et la conductivité élevée révélée par la réduction de l'énergie de la bande interdite devraient contribuer à l'amélioration la réaction d'oxydation électrochimique à la surface de l'anode.

L'incorporation du dopant dans la couche active de plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> a conduit à une modification de la morphologie et de la composition chimique de la surface qui à leur tour ont provoqué une variation de la barrière de transition électronique et de l'énergie de la bande interdite.

Le film de dioxyde de plomb dopé au bore possède la plus faible énergie de gap ce qui nous permet de présager que le bore sera le dopant qui contribuera le plus efficacement à améliorer la conductivité et le transfert d'électrons au niveau de la couche de PbO<sub>2</sub> et permettra par conséquent une meilleure activité électrocatalytique de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> au cours de la dégradation du polluant organique.

Mais avant de passer à l'étude de la dégradation de l'ampicilline par les différentes anodes, il est intéressant de réaliser une évaluation du comportement électrochimique des différentes anodes, c'est l'objet du prochain paragraphe.

---

## Chapitre IV

---

Comportement électrochimique des  
anodes à base de dioxyde de plomb :

Forme du substrat,

Effet de l'intercouche et du dopant



## Chapitre IV : Comportement électrochimique des anodes à base de dioxyde de plomb

Ce chapitre aborde l'étude du comportement électrochimique des anodes par voltampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II (section II.3.2 pages 50-51). La caractérisation des revêtements de PbO<sub>2</sub> par SIE consiste à étudier la réponse de l'impédance complexe  $Z(\omega)$  du système électrochimique suite à une perturbation en potentiel à la pulsation  $\omega$ . Par la suite, la fonction de transfert  $Z(2\pi f)$  est représentée dans le plan de Nyquist (ou Bode) pour identifier les phénomènes réactionnels qui ont lieu à l'interface de l'électrode. Le comportement électrochimique des interfaces étudiées est modélisé par un circuit électrique équivalent et les différents profils des diagrammes de Nyquist relatifs aux données expérimentales des différentes anodes sont modélisés et présentés dans ce chapitre et discutés.

Les courbes de polarisation anodique obtenues à partir des mesures de voltampérométrie linéaire sont, elles, utilisées pour déterminer le surpotentiel de dégagement d'oxygène des anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> dopées étant donné qu'un surpotentiel de dégagement d'oxygène plus élevée confère à l'anode une activité électrocatalytique plus importante pour l'oxydation des matières organiques [240].

### IV.1 Modélisation du comportement électrochimique

Le comportement d'un système électrochimique est représenté par un circuit électrique qui prend en compte des phénomènes électrochimiques de transfert de charge opérant à l'interface ainsi que de la diffusion des espèces en solution. Le circuit électrique est alors constitué par :

- la résistance de l'électrolyte  $R_e$  associé à la chute ohmique entraînée par la variation du potentiel et courant dans l'électrolyte. L'impédance de la chute ohmique s'écrit :

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \quad (\text{EIV.6})$$

- un condensateur de capacité  $C$  représentant la charge et la décharge de la double couche électrochimique suite à une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance. L'impédance de ce condensateur est donnée par l'équation [207]:

$$Z_c(\omega) = \frac{-1}{j\omega C} \quad \text{avec} \quad C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{e} \quad (\text{EIV.7})$$

où  $C$  est la capacité,  $\varepsilon$  la permittivité diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $A$  l'aire de réaction (surface anode) et  $e$  l'épaisseur du diélectrique.

- une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  donnée par l'équation suivante [203]:

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad (\text{EIV.8})$$

avec  $R$  la constante molaire des gaz,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday, et  $I_0$  le courant d'échange à l'équilibre.

- l'élément à phase constante CPE (Q) avec un déphasage  $\alpha$  est attribué au caractère poreux et à l'hétérogénéité de la surface active de l'électrode. L'impédance de la CPE s'écrit [241,242]:

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j2\pi f)^\alpha} \quad (\text{EIV.9})$$

où  $Y_0$  est la constante CPE,  $f$  est la fréquence en (Hz),  $j = \sqrt{-1}$  et le coefficient  $n = \alpha/(\pi/2)$ .  $\alpha$  représente l'angle de déphasage en radians utilisé pour décrire le comportement non idéal à l'interface métal/solution.

- impédance de diffusion  $W$  ou impédance de Warburg est représenté par une droite de pente  $45^\circ$  dans le plan de Nyquist.

L'ordre d'apparition et le type de branchement des composants du circuit électrique équivalent sont établis selon la modélisation physique du système : ils sont en série dans le cas de processus successifs et en parallèle dans le cas de processus simultanés [203].

## IV.2 Influence de la forme du substrat et de la technique de dépôt sur les propriétés électrochimiques de l'anode Al/PbO<sub>2</sub>

Les données expérimentales d'impédance  $Z(\omega)$  pour les différentes interfaces étudiées, sont représentées dans le plan complexe de Nyquist et sont modélisées par un circuit électrique équivalent (figure IV.1). Le circuit électrique comporte deux boucles en parallèle ( $R_{\text{film}}$ ,  $Q_{\text{film}}$ ) et ( $R_{tc}$ ,  $Q_{dl}$ ), reflétant des phénomènes de cinétiques non discernables d'une part et de couches non idéales d'autres part, reliées en série avec la résistance de l'électrolyte  $R_e$ . La couche d'oxyde se compose d'une couche interne généralement compacte et d'une couche externe qui peut être poreuse.

Les défauts de structure du film (porosité, fissures, ...) influent sur la réponse d'impédance et sont reflétés par la comparaison des paramètres de la couche externe ( $R_{\text{film}}$ ,  $Q_{\text{film}}$ ) caractérisant la réponse du film d'oxyde dans le domaine de hautes fréquences.

Les paramètres de la double couche ( $R_{tc}$ ,  $Q_{dl}$ ) décrivent le phénomène de transfert de charge dans le domaine de moyennes fréquences [243]. L'impédance de Warburg ( $W$ ), utilisé dans le cas de l'anode plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> correspond au processus de diffusion limitée situé aux basses fréquences.

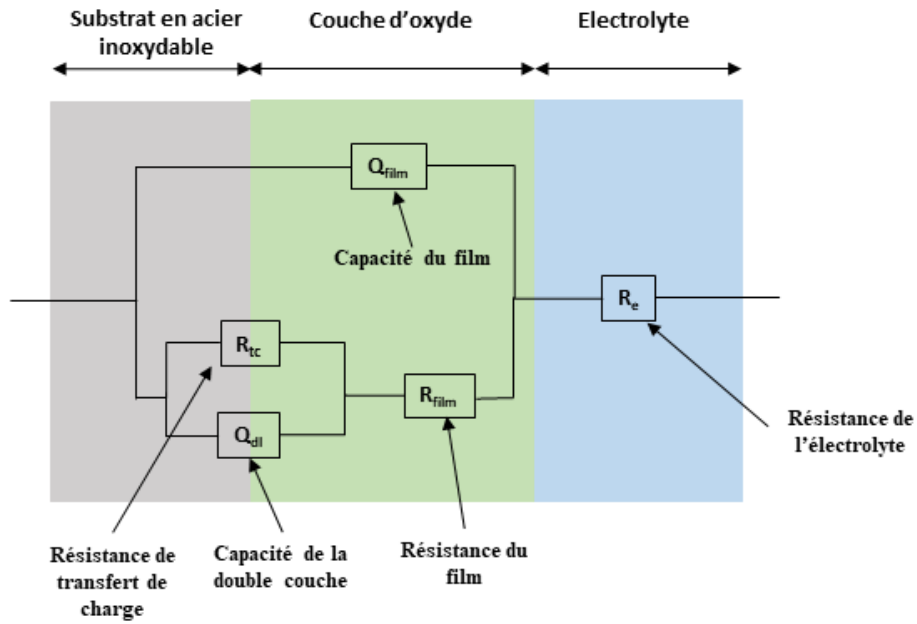


Figure IV. 1: Représentation schématique des composants du circuit équivalent utilisé pour la modélisation des résultats de la SIE [244].

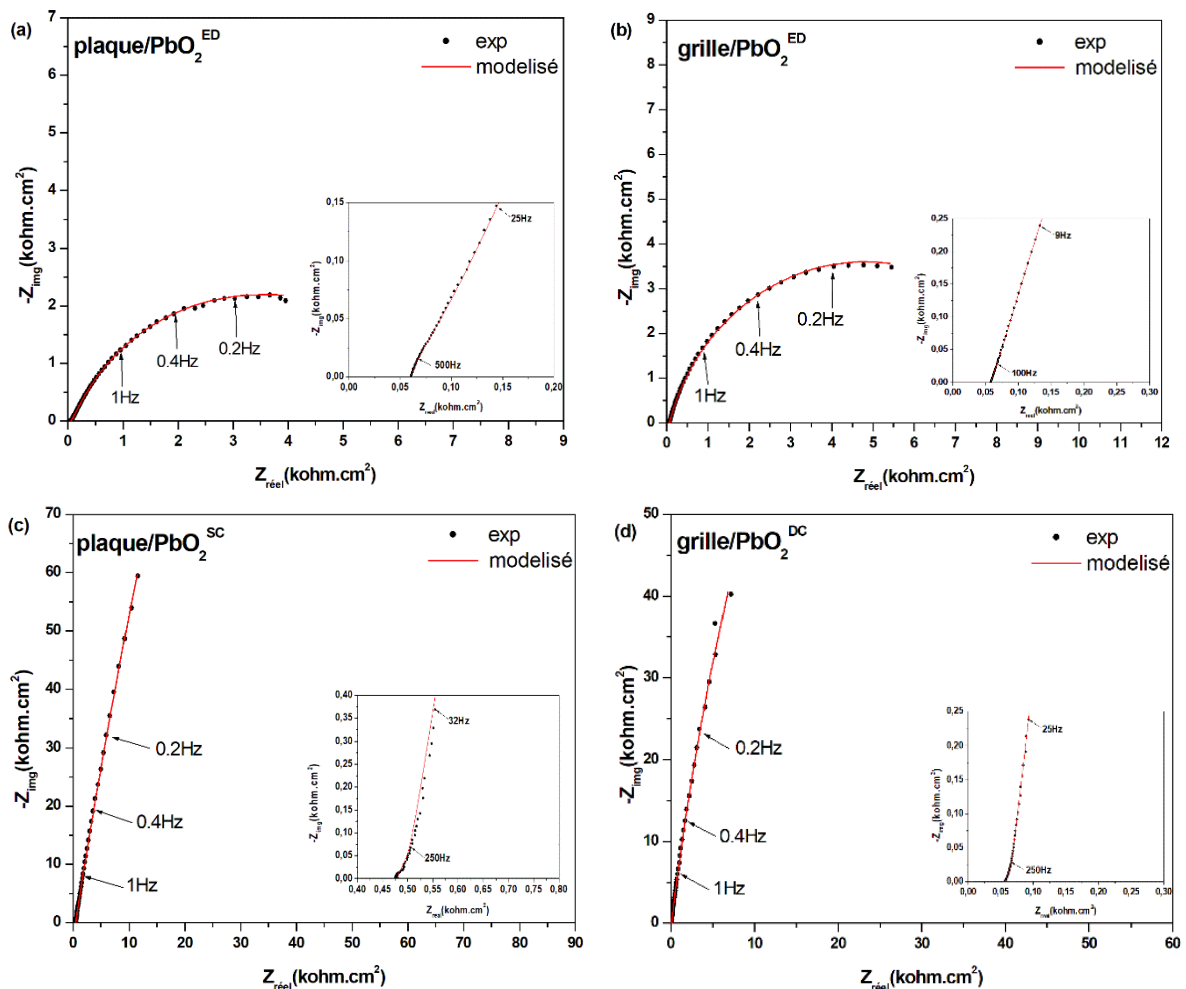


Figure IV. 2: Tracés de Nyquist des différentes anodes : (a) plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{ED}}$ , (b) grille/ $\text{PbO}_2^{\text{ED}}$ , (c) plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  et (d) grille/ $\text{PbO}_2^{\text{DC}}$ , conditions expérimentales (électrolyte support :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1M), potentiel à circuit ouvert).



Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées afin de mieux corrélérer la forme du substrat « plaque » ou « grille » ainsi que la technique de dépôt de PbO<sub>2</sub> (Electrodépôt, sol gel) au comportement électrochimique des électrodes à l'interface. Le circuit équivalent est choisi pour représenter les principales caractéristiques du modèle et refléter les phénomènes de transfert de charges et de diffusion à la surface [243].

La capacité de la double couche et la capacité du film sont calculées à l'aide des équations suivantes [143]:

$$C_{film} = Q_{film}^{\frac{1}{n}} R_{film}^{\frac{1-n}{n}} \quad (\text{EIV.10})$$

$$C_{dl} = Q_{dl}^{\frac{1}{n}} R_{tc}^{\frac{1-n}{n}} \quad (\text{EIV.11})$$

L'ensemble des paramètres électriques obtenu après modélisation des interfaces des différentes électrodes Al/PbO<sub>2</sub> est récapitulé dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1: Les valeurs des paramètres du circuit équivalent obtenues après modélisation pour les différentes anodes. Les mesures ont été réalisé dans un électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M).

	plaque / PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup>	grille / PbO <sub>2</sub> <sup>ED</sup>	plaque / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup>	grille / PbO <sub>2</sub> <sup>DC</sup>
<b>R<sub>e</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	59,89	56,95	480,6	57,04
<b>Q<sub>film</sub> (S s<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	90,5×10 <sup>-6</sup>	85,7×10 <sup>-6</sup>	5,80×10 <sup>-6</sup>	19,4×10 <sup>-6</sup>
<b>n</b>	0,76	0,85	1	0,94
<b>R<sub>film</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	197,1	44,74	68,48	35,68
<b>C<sub>film</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	25,4	32,1	5,8	12,2
<b>Q<sub>dl</sub> (S s<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	60,7×10 <sup>-6</sup>	51,1×10 <sup>-6</sup>	16,8×10 <sup>-6</sup>	19,3×10 <sup>-6</sup>
<b>n</b>	0,73	0,82	0,86	0,9
<b>R<sub>tc</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	6348	7982	3,18×10 <sup>6</sup>	8,03×10 <sup>5</sup>
<b>W</b>	-	-	4,01×10 <sup>-6</sup>	-
<b>C<sub>dl</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	42,7	42	32,1	25

D'après la figure IV.2, on remarque que l'aspect des diagrammes enregistrés dans le plan de Nyquist varie considérablement selon la technique de dépôt qui a été utilisée alors que, la forme du substrat ne semble pas influencer la réponse globale  $Z(\omega)$ . En effet, les spectres d'impédance des électrodes plaque/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> (figure IV.2- a) et grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> (figure IV.2- b) montrent une boucle de forme semi-circulaire correspondant au processus de transfert de charge tandis que les électrodes plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup> (figure IV.2 - c et -d) affichent une branche infinie.

Dans le cas de la plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, il est nécessaire d'ajouter au circuit une composante reflétant les phénomènes de diffusion vers une couche barrière pour une meilleure modélisation. La valeur de  $n$  est

égale à 1 pour l'électrode plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ , ce qui démontre que le film est quasiment sans défauts dans le cas du spin coating alors qu'elle est inférieure mais proche de 1 pour  $\text{PbO}_2$  déposé par dip coating sur grille. Ce qui peut logiquement présenter une possibilité de défauts par rapport au revêtement sur substrat AI plaque.

Compte tenus des paramètres obtenus, notons que les valeurs de la résistance au transfert de charge  $R_{\text{tc}}$  des électrodes plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{ED}}$  ( $6348 \Omega \text{ cm}^2$ ) et grille/ $\text{PbO}_2^{\text{ED}}$  ( $7982 \Omega \text{ cm}^2$ ) sont plus petites que celle de plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  ( $3,18 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ) et grille/ $\text{PbO}_2^{\text{DC}}$  ( $8,03 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ). Ceci démontre, entre autre, que les revêtements de dioxyde de plomb électrodéposés permettent une meilleure diffusion ionique à travers les pores tandis que la structure plus compacte des films déposés par spin coating et dip coating limite l'accès des ions de l'électrolyte à l'intérieure de la couche et fait ainsi décroître le processus de transfert de charge [143].

Il est ainsi raisonnable de déduire que la faible résistance de transfert de charge des films électrodéposés permet une réaction électrochimique plus rapide grâce à la structure rugueuse et poreuse de la surface de l'anode, comme mise en évidence précédemment sur les images MEB (figure III.4), et fournit ainsi une plus large surface active et par conséquent des sites actifs supplémentaires [245,246].

On constate également l'augmentation de la résistance  $R_{\text{film}}$  et de la capacité  $C_{\text{film}}$  des films  $\text{PbO}_2$  électrodéposés sur les substrats plaques et grilles par rapport à celles des films déposés par les techniques sol-gel. Ceci peut s'expliquer par la teneur plus élevée de la forme  $\beta\text{-PbO}_2$  dans les films électrodéposés qui contribue à l'augmentation de la stabilité électrochimique de l'anode et qui permet un meilleur contact avec l'électrolyte et une diffusion rapide des ions dans l'électrode [207,245,247].

Concernant la forme du substrat employé, la modélisation montre que les capacités  $C_{\text{film}}$  des films déposés sur les substrats plaques (plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{ED}}$  :  $25,4 \mu\text{F cm}^{-2}$  ; plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  :  $5,8 \mu\text{F cm}^{-2}$ ) sont inférieures à celles des films déposés sur des substrats grilles (grille/ $\text{PbO}_2^{\text{ED}}$  :  $32,1 \mu\text{F cm}^{-2}$  ; grille/ $\text{PbO}_2^{\text{DC}}$  :  $12,2 \mu\text{F cm}^{-2}$ ). L'augmentation de la capacité des films déposés sur les substrats grilles est attribuée à la structure du substrat grille qui offre une plus grande surface active et qui renforce l'adhérence de la couche d'oxyde grâce à la présence des micro-trous uniformément distribués comme démontré dans le chapitre III (section III.2.1) [170].

En résumé, les films de  $\text{PbO}_2$  électrodéposés sur les plaques et grilles sont plus résistants et présentent un meilleur transfert de charge que les films déposés par les méthodes sol-gel et ceci est à corrélérer aux analyses DRX (section III.2.1) qui montrent une présence plus élevée de la structure tétragonal du dioxyde de plomb ( $\beta\text{-PbO}_2$ ) dans les films électrodéposés.

Etudions à présent l'effet de l'introduction d'une couche intermédiaire d'oxyde métallique sur la résistance et le phénomène du transfert de charge au niveau des films de  $\text{PbO}_2$  préparés par la technique

sol-gel. Cette action permet d'améliorer la durée de vie ainsi que l'adhérence des couches déposées et repose sur des résultats antérieurs démontrés par notre équipe de recherche [207,219].

### IV.3 Effet de l'introduction d'une couche intermédiaire sur le comportement électrochimique de l'anode plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$

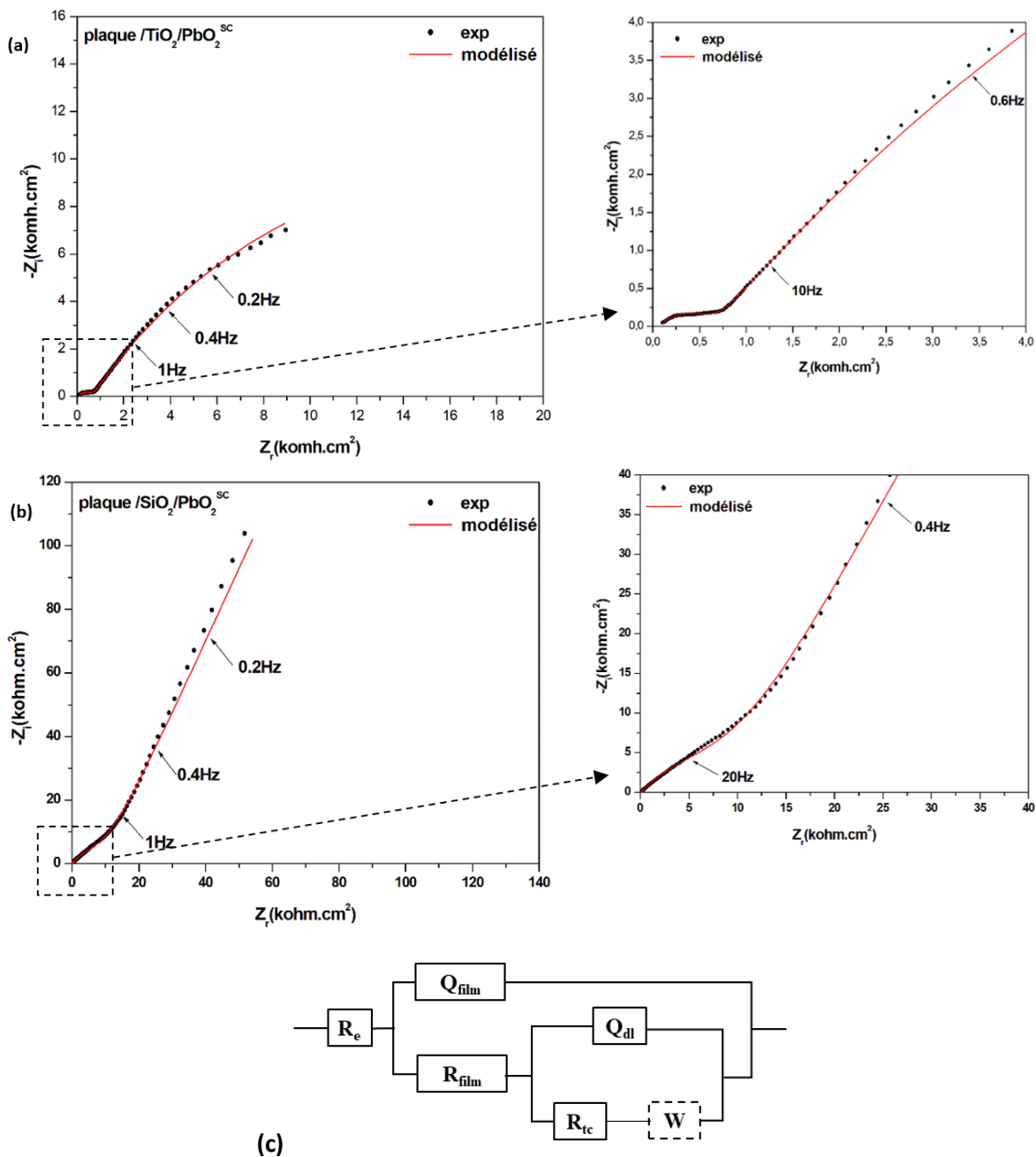


Figure IV. 3: Diagrammes d'impédance de Nyquist pour les interfaces des électrodes (a) plaque/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  et (b) plaque/ $\text{SiO}_2$ / $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ , conditions expérimentales (électrolyte support :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1M), potentiel à circuit ouvert). (c) Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance.

Une évaluation du comportement électrochimique de l'anode plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  suite à l'intégration des couches internes de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  repose ici encore sur l'étude des diagrammes de Nyquist des anodes

plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>. Les tracés de Nyquist relevés par SIE sont représentés dans la figure IV.3 - a et b. Les deux constantes de temps relatives aux réponses respectives des films et des phénomènes au niveau de la double couche sont dans ces anodes bien discernables. En effet, comme le montrent les digrammes, on observe la présence de 2 boucles dans le domaine proche de l'origine (haute fréquence).

Tableau IV. 2: Les valeurs des paramètres du circuit équivalent obtenu par modélisation des données expérimentale  $Z(\omega)$  pour les anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>.

Paramètres du modèle	plaque/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup>	plaque/SiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup>
<b>R<sub>e</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	64,71	119
<b>Q<sub>film</sub> (S s<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	4,59×10 <sup>-6</sup>	5,31×10 <sup>-6</sup>
<b>n</b>	0,59	0,61
<b>R<sub>film</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	659	1,92×10 <sup>4</sup>
<b>C<sub>film</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	0,08	1,23
<b>Q<sub>dl</sub> (S s<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	86,6×10 <sup>-6</sup>	6,13×10 <sup>-6</sup>
<b>n</b>	0,62	0,77
<b>R<sub>tc</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	3,76×10 <sup>4</sup>	5,54×10 <sup>12</sup>
<b>C<sub>dl</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	187,54	1088,86
<b>W</b>	1,02×10 <sup>4</sup>	-
<b>χ<sup>2</sup></b>	1,05×10 <sup>-3</sup>	4,56×10 <sup>-3</sup>

Les tracés construits suite à la modélisation des données expérimentales avec un circuit équivalent (figure IV. 3- c) formé par deux boucles (R<sub>film</sub>, Q<sub>film</sub>) et (R<sub>tc</sub>, Q<sub>dl</sub>) en parallèle sont également représentés dans la figure IV.3- a et -b. Les paramètres caractérisent respectivement les propriétés du revêtement et le phénomène de transfert à l'interface reliées en série avec la résistance de l'électrolyte R<sub>e</sub>.

Les spectres d'impédance de Nyquist relatifs aux deux anodes présentent deux branches avec l'apparition d'une forme semi-circulaire au niveau de l'électrode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> dans le domaine des hautes fréquences. Cette forme est attribuée à la rapidité du phénomène de transfert de charge à l'interface [248]. Le tableau IV.2 ci-dessus donne les valeurs des paramètres du circuit équivalent obtenus suite à la modélisation optimale par le logiciel Z-Simpwin.

La comparaison des paramètres de modélisation montre que l'introduction d'une couche intermédiaire augmente la résistance du film par rapport à celui déposé directement sur l'acier inoxydable. Effectivement, la R<sub>film</sub> est passé de 68,48 Ω cm<sup>2</sup> en absence de l'intercouche à 659 Ω cm<sup>2</sup> et 1,92×10<sup>4</sup> Ω cm<sup>2</sup> respectivement pour les anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>. Cette augmentation de

$R_{\text{film}}$  pourrait s'expliquer par une amélioration de l'adhésion du film de  $\text{PbO}_2$  au substrat en acier inoxydable suite à l'introduction de l'intercouche  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$ . Une conséquence de l'augmentation de  $R_{\text{film}}$  est donc d'adhérence accrue et aussi celle de la durée de vie des anodes développées [162].

Pour ce qui est des valeurs de la résistance au transfert de charge  $R_{\text{tc}}$ , avec la couche de  $\text{TiO}_2$  elle est réduite à  $3,76 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  tandis que l'introduction de la couche de  $\text{SiO}_2$  l'augmente jusqu'à  $5,54 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}^2$  par rapport à celle de l'anode plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  sans intercouche. La faible  $R_{\text{tc}}$  obtenue avec l'électrode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  est principalement attribuée à l'augmentation de la conductivité suite à l'ajout de la couche interne de  $\text{TiO}_2$  et cette explication est en accord avec les valeurs de l'énergie de gap déterminées dans la partie précédente effectivement pour cette anode elle est la plus faible. L'électrode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  favorise ainsi le phénomène de transfert de charge et permet donc une réaction électrochimique plus rapide [234,246]. L'augmentation de  $R_{\text{tc}}$  en présence de  $\text{SiO}_2$  signifie quant à elle, que cette couche intermédiaire représente une couche barrière qui protège le substrat en AI de la corrosion et limite ainsi le transfert de charge à la surface. Par contre cela conduira à une limitation de ses performances électrocatalytiques pour cette anode plaque/ $\text{SiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ .

## **IV.4 Etude du comportement électrochimique des anodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ modifiées par dopage au B, In, Hf ou Ga**

### **IV.4.1 Modélisation de l'interface par Spectroscopie d'impédance électrochimique**

L'anode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  qui présente les meilleures performances électrochimiques a été retenue pour étudier la variation du comportement électrochimique en fonction de la nature du dopant de la couche  $\text{PbO}_2$ . La mesure des diagrammes d'impédance a été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les mesures SIE précédentes.

Comme le montre la figure IV.4, représentant les spectres d'impédance de Nyquist des différentes électrodes développées, les quatre courbes présentent chacune une branche infinie et le même circuit électrique équivalent des anodes avec une couche intermédiaire. Les schémas utilisés pour la modélisation des données expérimentales sont présentés dans la figure IV.3- c.

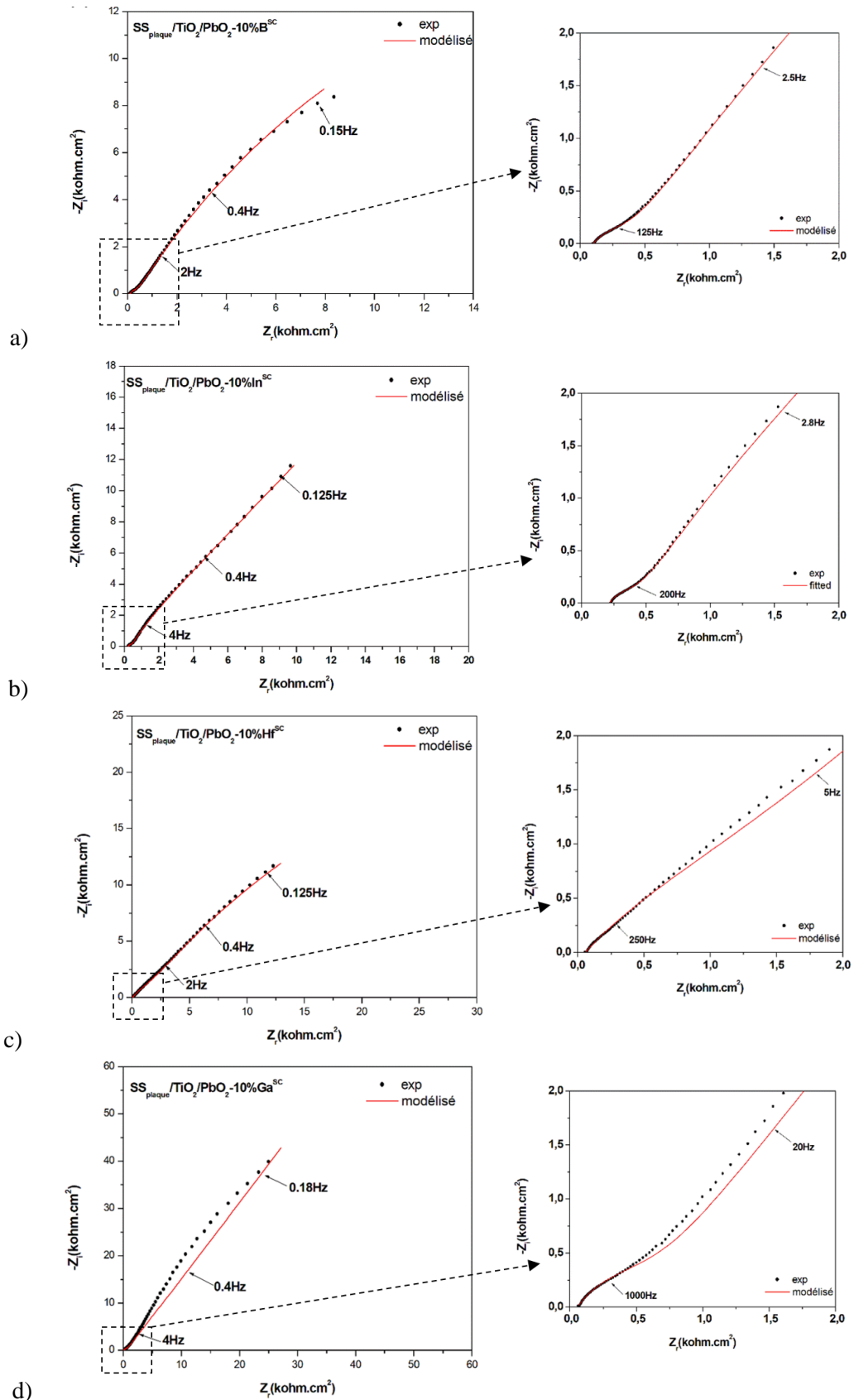


Figure IV. 4 : Diagrammes d'impédance par présentation Nyquist pour les interfaces des anodes a) plaque/ $TiO_2/PbO_2 - 10\% B^{SC}$  b) plaque/ $TiO_2/PbO_2 - 10\% In^{SC}$  c) plaque/ $TiO_2/PbO_2 - 10\% Hf^{SC}$  et d) plaque/ $TiO_2/PbO_2 - 10\% Ga^{SC}$ , conditions expérimentales (électrolyte support :  $Na_2SO_4$  (0,1M), potentiel à circuit ouvert).

Tableau IV. 3: Les valeurs des paramètres du circuit équivalent obtenues après modélisation des courbes expérimentales  $Z(\omega)$  pour les couches  $PbO_2$  dopées à 10%. Mesures réalisées dans un électrolyte  $Na_2SO_4$  (0,1M).

	plaque/ $TiO_2/PbO_2$ - 10%B <sup>SC</sup>	plaque/ $TiO_2/PbO_2$ - 10%In <sup>SC</sup>	plaque/ $TiO_2/PbO_2$ - 10%Hf <sup>SC</sup>	plaque/ $TiO_2/PbO_2$ - 10%Ga <sup>SC</sup>
$R_e(\Omega\text{ cm}^2)$	104,5	207,2	67,63	63,99
$Q_{film} (S\text{ s}^n\text{ cm}^{-2})$	$22,8 \times 10^{-6}$	$70,8 \times 10^{-6}$	$0,36 \times 10^{-6}$	$3,24 \times 10^{-6}$
<b>n</b>	0,68	0,54	1	0,74
$R_{film} (\Omega\text{ cm}^2)$	435,9	1156	31,52	815,6
$C_{film} (\mu F\text{ cm}^{-2})$	2,60	8,40	0,36	0,40
$Q_{dl} (S\text{ s}^n\text{ cm}^{-2})$	$74,3 \times 10^{-6}$	$9,59 \times 10^{-6}$	$69,6 \times 10^{-6}$	$21,9 \times 10^{-6}$
<b>n</b>	0,65	0,86	0,49	0,63
$R_{tc} (\Omega\text{ cm}^2)$	$5,64 \times 10^4$	$5,57 \times 10^5$	$8,74 \times 10^9$	$1,49 \times 10^5$
<b>W</b>	-	-		$5,51 \times 10^{-13}$
$\chi^2$	$9,23 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$5,65 \times 10^{-3}$

Les résultats obtenus à partir de la modélisation des données expérimentales et récapitulés dans le tableau IV.3 montrent que la résistance de transfert de charge et la capacité du film varient en fonction de la nature du dopant de la couche  $PbO_2$ . Cette variation est attribuée à la différence structurale et morphologique de la surface des anodes suite à l'ajout du dopant [219]. L'anode plaque/ $TiO_2/PbO_2$ -10%B<sup>SC</sup> possède la plus faible  $R_{tc}$  ( $5,64 \times 10^4 \Omega\text{ cm}^2$ ) comparé aux autres anodes dopées. Ceci signifie que le dopage de la couche externe de dioxyde de plomb au bore favorise le processus de transfert de charge et permet par conséquent une réaction électrochimique plus rapide à l'interface de l'électrode. La faible résistance de transfert de charge s'explique par la structure compacte et la petite taille des particules cristallines de la couche d'oxyde de plomb comme observé au MEB ainsi que par l'amélioration de la conductivité électronique [249,250] induit par le dopage au B. Pour cette anode, ici encore, en accord avec la valeur de l'énergie de gap déterminée auparavant, i.e. la plus faible des couches dopées.

Dans le tableau IV.3 on constate également que les capacités des films les plus élevées sont obtenues avec les anodes dopées 10%B ( $2,60 \mu F\text{ cm}^{-2}$ ) et 10%In ( $8,40 \mu F\text{ cm}^{-2}$ ). Ce résultat est attribué au changement de la composition chimique du film  $PbO_2$  qui le rend plus résistant et lui permet d'avoir une meilleure adhésion au substrat [207].

#### IV.4.2 Influence du dopage sur la fenêtre électrochimique de l'anode plaque/ $TiO_2/PbO_2$ <sup>SC</sup> dopée

Afin d'évaluer la variation des performances de dégagement d'oxygène des électrodes de  $PbO_2$  en fonction du type de dopant ajouté, la voltampérométrie à balayage linéaire a été réalisée et les courbes de polarisation anodique mesurées sont représentées sur la figure IV.5. Les courbes de polarisation

relatives aux anodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2$ -10% $\text{Ga}^{\text{SC}}$  et plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2$ -10% $\text{Hf}^{\text{SC}}$  sont non exploitables et n'ont donc pas été représentées.

Etant donné que la dégradation électrochimique des polluants organiques est accompagnée par la réaction de dégagement d'oxygène [246], la surtension de dégagement d'oxygène des différentes anodes élaborés est déterminée par extrapolation de la partie linéaire des courbes de polarisation.

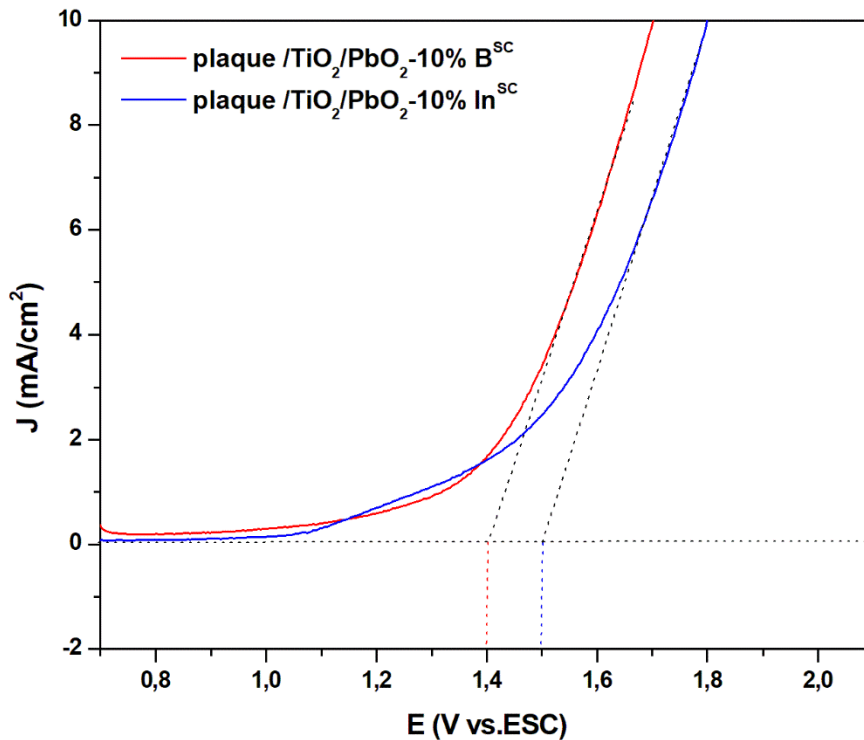


Figure IV. 5: Polarisation anodique des anodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2$ -10% $\text{B}^{\text{SC}}$  et plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2$ -10% $\text{In}^{\text{SC}}$  réalisée à une vitesse de balayage de  $50\text{mVs}^{-1}$  dans  $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  à température ambiante.

Les résultats indiquent un potentiel de dégagement d'oxygène élevé de  $1,4\text{ V/ECS}$  et  $1,5\text{ V/ECS}$  pour respectivement les anodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2$ -10% $\text{B}^{\text{SC}}$  et plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2$ -10% $\text{In}^{\text{SC}}$ . La réaction de dégagement d'oxygène affecte considérablement l'efficacité du courant d'électro-oxydation. Plus le potentiel de dégagement d'oxygène de l'anode est élevé, plus il y a des radicaux hydroxyles disponibles pour la dégradation des polluants organiques [162]. De ces résultats il peut être conclu que le dopage au B et à l'In favorise la génération d'espèces réactives de l'oxygène et la production d'espèces oxydantes plus puissantes et améliore ainsi l'activité catalytique à l'interface électrode/électrolyte [246,251].

Prenant en compte, pour les anodes dopées, les résultats SIE et les courbes de polarisations, il s'avère que le dopage au bore est le plus prometteur et le plus bénéfique dans l'objectif d'améliorer les propriétés électrochimiques et le pouvoir dégradant de l'anode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  au cours du processus d'oxydation anodique.



## IV.4 Conclusion

Ce chapitre se proposait d'évaluer le comportement électrochimique des différentes anodes élaborées à l'interface électrode/électrolyte par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les réponses SIE obtenues pour les anodes plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{ED}}$ , plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ , grille/ $\text{PbO}_2^{\text{ED}}$  et grille/ $\text{PbO}_2^{\text{DC}}$  ont démontré que le comportement électrochimique dépend de la technique de dépôt employée. Les revêtements de  $\text{PbO}_2$  préparés par électrodéposition sont plus résistants et présentent un meilleur transfert de charge que ceux préparés par les méthodes sol-gel.

En ce qui concerne la forme du substrat (plaque, grille), la capacité des films de dioxyde de plomb déposés sur des substrats grilles est supérieure à celle des films déposés sur les plaques.

L'introduction d'une couche interne de dioxyde de titane entre le film de  $\text{PbO}_2$  et le substrat en acier inoxydable a contribué à l'amélioration du phénomène de transfert de charge à l'interface de l'anode et l'adhésion de la couche externe de  $\text{PbO}_2$ . Les courbes SIE montrent que le comportement à l'interface de l'anode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  varie en fonction de la nature du dopant introduit dans la couche externe active  $\text{PbO}_2$ . C'est l'électrode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$  qui présente la plus faible résistance de transfert de charge et un potentiel de dégagement d'oxygène élevé en corrélation avec par la morphologie nanocristalline de la couche active  $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  dopée B qui contribue à l'amélioration du transfert de charge de l'anode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ .

Les changements morphologiques au niveau de la surface de l'anode suite aux différentes modifications réalisées (forme du substrat, technique de dépôt, couche interne, dopage) affectent la résistance de transfert de charge et la résistance du film de dioxyde de plomb, deux paramètres considérés comme des facteurs ayant une influence sur l'activité électrocatalytique.

L'évaluation de l'activité électrocatalytique des anodes développées fait l'objet du prochain chapitre.

---

## Chapitre V

---

Evaluation de l'oxydation anodique de  
l'ampicilline par les différentes anodes  
développées



## Chapitre V : Evaluation de l'oxydation anodique de l'ampicilline par les différentes anodes développées

Après avoir effectué une caractérisation morphologiques, structurales, chimiques et électrochimiques, des anodes à base de dioxyde de plomb développées sur des substrats plaques et grilles, les différentes anodes vont être utilisées pour déterminer l'efficacité de dégradation d'un antibiotique, l'ampicilline (AMP), par oxydation anodique.

Le traitement électrochimique du polluant type pharmaceutique sélectionné pour cette étude, l'ampicilline, par les différentes anodes développées a été réalisé dans une cellule électrochimique en mode galvanostatique en respectant les conditions décrites dans la section II.4.1 du chapitre II (page 55).

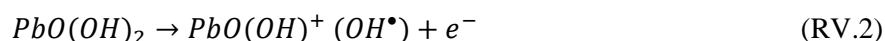
Les performances de dégradation des différentes électrodes élaborées se font en se basant d'une part, sur l'évolution de la concentration de l'ampicilline et de ses sous-produits de dégradation par chromatographie liquide à haute performance (CLHP ou HPLC pour high performance liquid chromatography) et, d'autre part, sur la variation du taux d'élimination de la matière organique par la détermination de la DCO à la fin de l'électrolyse. La détermination de la DCO est un indicateur du taux de minéralisation de la matière organique sans aucune sélectivité c'est-à-dire qu'il concerne les molécules polluantes initiales aussi bien que les sous-produits générés au cours du traitement. Une évaluation de l'efficacité du procédé de traitement en terme d'efficacité moyenne du courant appliqué (ACE) et d'énergie consommée (EC) est également réalisée afin d'estimer le coût énergétique du traitement optimisé proposé.

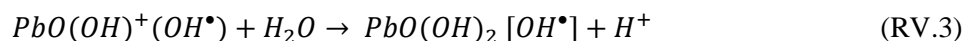
La première étude menée concerne la dégradation de l'ampicilline avec les anodes plaque/ $PbO_2^{ED}$ , grille/ $PbO_2^{ED}$ , plaque/ $PbO_2^{SC}$  et grille/ $PbO_2^{DC}$  est réalisée afin de comprendre l'influence de la forme du substrat et la technique de dépôt employée sur les performances de dégradation de l'anode.

### V.1 Suivi de la dégradation de l'ampicilline par CLHP et DCO

#### V.1.1 Effet de la méthode de dépôt et de la forme du substrat sur le pouvoir dégradant de l'anode Al/ $PbO_2$

Rappelons que la dégradation de l'AMP avec l'anode  $PbO_2$  est basé sur la génération de radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  suite à l'oxydation des molécules d'eau selon le mécanisme suivant [252,253]:





Les radicaux  $OH^\bullet$  libérés dans la solution aqueuse réagissent avec l'antibiotique et conduisent à sa minéralisation complète en  $CO_2$ , eau et ions inorganiques [254].

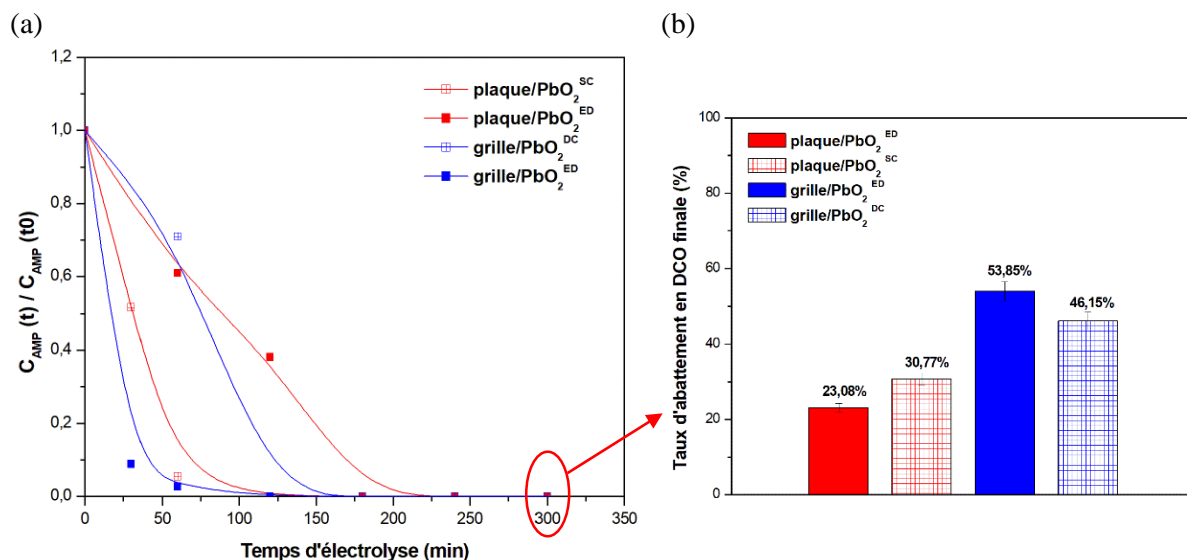


Figure V. 1: a) Evolution de la concentration de l'ampicilline normalisée par la concentration initiale en fonction du temps d'électrolyse et b) du taux d'abattement de DCO final (à  $t = 300$  min) pour les différentes anodes  $PbO_2$  élaborées sur plaque et grille. Conditions expérimentales :  $C_{AMP} = 105 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$ .

Sur la figure V.1 -a, est tracé l'évolution de la concentration d'ampicilline  $C_{AMP}(t)$  normalisée par la concentration initiale  $C_{AMP}(t_0)$  en fonction de la durée du traitement électrochimique. Ces courbes montrent l'oxydation anodique pour les quatre anodes élaborées (plaque/ $PbO_2^{ED}$ , grille/ $PbO_2^{ED}$ , plaque/ $PbO_2^{SC}$  et grille/ $PbO_2^{DC}$ ) permet une dégradation complète de l'ampicilline. Cependant la cinétique de dégradation de l'antibiotique varie en fonction de l'anode employée. Une élimination totale de l'ampicilline est achevée avec les anodes grille/ $PbO_2^{ED}$ , plaque/ $PbO_2^{SC}$  et grille/ $PbO_2^{DC}$  au bout de deux heures de traitement. En revanche, pour l'anode plaque/ $PbO_2^{ED}$  le polluant n'est totalement dégradé qu'après trois heures de traitement. Ce retard peut être interprété par un problème de détachement partiel du  $PbO_2^{ED}$  suite à une mauvaise adhésion de la couche électrodéposée sur le substrat plaque, phénomène observé visuellement à la fin du traitement. Cela peut expliquer par présence d'une couche d'oxyde passive qui s'est formée très rapidement en présence de l'oxygène de l'air malgré le prétraitement de la surface réalisé avant le dépôt. Ce phénomène n'a pas le même effet sur le substrat grille pour laquelle l'anode grille/ $PbO_2^{ED}$  présente les meilleures performances de dégradation de l'ampicilline avec un pourcentage d'élimination qui a atteint 97% au bout d'une heure d'électrolyse suivi de l'anode réalisée sur le substrat plaque par spin coating (taux 94 %). Les sous-produits électrogénérés sont également le siège de l'oxydation par les radicaux. En ce qui concerne les taux d'abattement en DCO atteints en fin de traitement (figure V.1-b), le taux le plus élevé (53,85%) est obtenu avec

l'électrode grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> et confirme les performances de dégradation trouvées concernant la molécule initiale, Des taux plus faible de 46,15 % et 30,77% sont respectivement obtenus pour les anodes grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup> et plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> tandis que le pourcentage le plus bas (23,08 %) est observé pour plaque/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> et ce, en raison de la mauvaise adhésion du film de dioxyde de plomb au substrat en acier inoxydable.

Les résultats obtenus peuvent s'expliquer par la structure du substrat d'une part, et par la morphologie de la couche de dioxyde de plomb d'autre part. L'efficacité de dégradation de l'anode grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> est attribuée à la structure de la grille qui présente une plus grande surface active et donc plus de sites actifs et un meilleur taux de génération des radicaux OH• que les substrats plaques [170]. La turbulence créée à proximité de la surface de l'anode lorsque l'électrolyte passe à travers les trous de la grille est un paramètre qui favorise aussi le processus de transfert de masse de l'électrolyte vers la surface de l'anode et qui a été confirmé par d'autres travaux [169]. La porosité de la couche active électrodéposée démontrée par l'analyse MEB et la présence de la forme cristalline β-PbO<sub>2</sub> en forte proportions dans le film PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> déterminée par l'analyse DRX contribuent de même à l'efficacité de l'anode grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> au cours du processus de dégradation des composés organiques. La porosité de la forme β-PbO<sub>2</sub> favorise le transport des ions vers la couche active profonde [255] et fournit une plus grande surface active [246] ce qui permet aussi une meilleure activité électrocatalytique [210].

La dégradation de l'ampicilline est accompagnée par la génération de certains sous-produits nommés P1, P2, P3, P4, P5 et P6 apparaissant respectivement aux temps de rétention suivants t<sub>R</sub> = 2,4 ; 2,6 ; 2,9 ; 3,3 ; 3,6 et 3,9 min comme le montre l'exemple du chromatogramme ci-dessous (figure V.2).

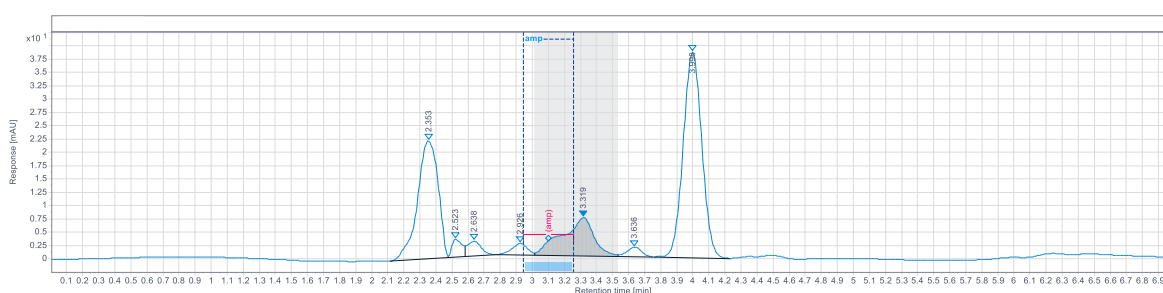
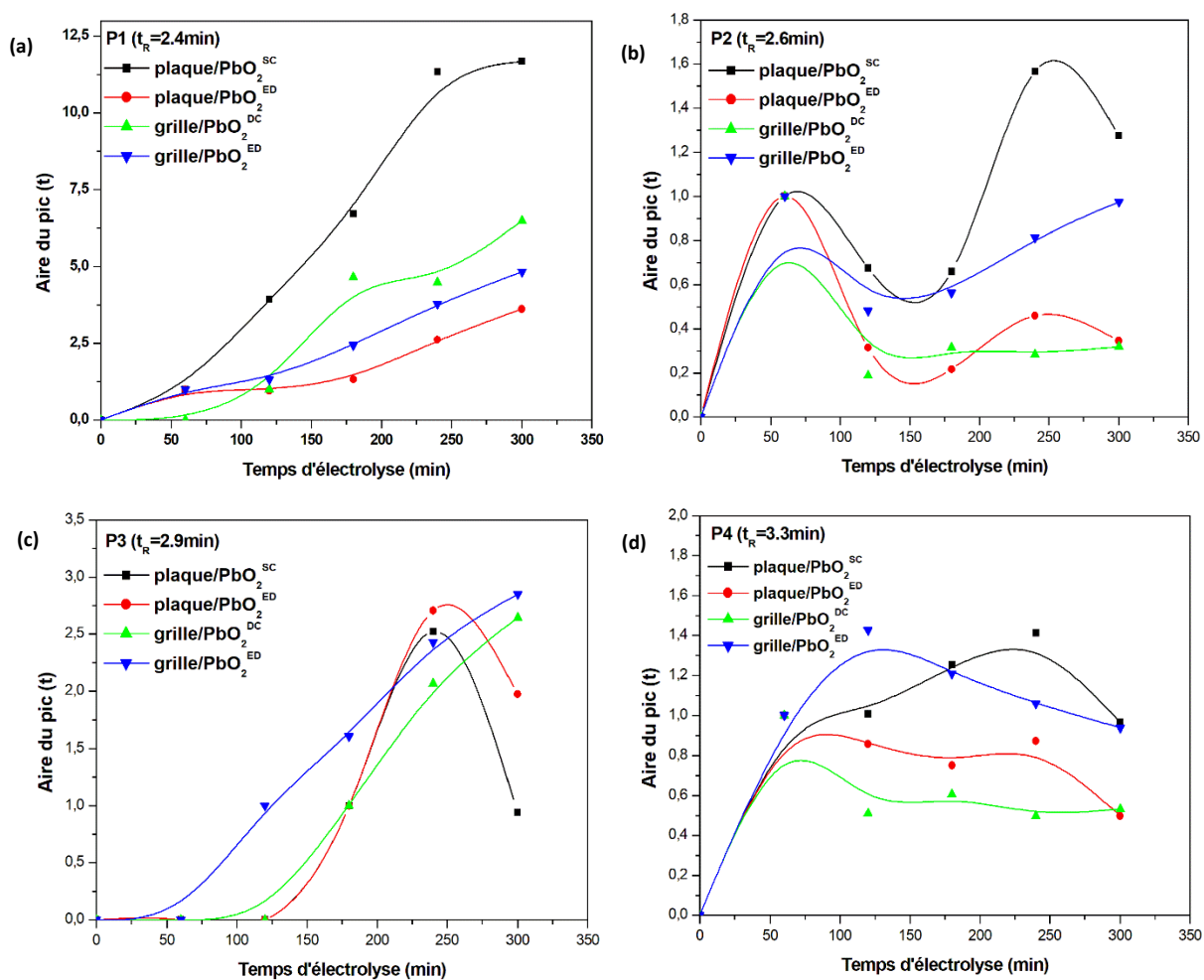


Figure V. 2: Chromatogramme obtenu après 2 heures d'électrolyse d'ampicilline avec l'anode grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>.

Entre autre, ces intermédiaires ne sont pas récalcitrants à l'oxydation provoquée par les radicaux générés au cours du traitement. Ils se forment suite aux différents chemins d'oxydation anodique de l'AMP puis ils disparaissent progressivement et à des cinétiques différentes après plusieurs oxydations successives (oxydation directe des chromophores ou réactions chaines [256]) . Les sous-produits P1, P5 et P6 persistent dans la solution après les 5 heures d'électrolyse avec les quatre anodes développées : la figure V.3 représente l'évolution en fonction du temps d'électrolyse de l'aire du pic des sous-produits des 6 produits normalisé par l'aire initial du pic.

D'après la littérature [257–260], le sous-produit P1 pourrait correspondre à l'acide ampïcilloïque tandis que les composés P5 et P6 correspondent aux isomères 5S et 5R de l'acide ampïcilline pénicilloïque. P1 est considéré comme le sous-produit le plus dominant étant donné qu'il possède la plus grande valeur de l'aire du pic. L'évolution de ce sous-produit varie au cours de l'oxydation anodique selon l'anode employée. A partir de la figure V.3 -a, on constate que P1 est présent en faible quantité à la fin de l'électrolyse avec l'anode la plus performante grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse de la demande chimique en oxygène affichant le meilleur taux d'abattement de la DCO en fin du traitement. Ceci justifie l'efficacité de l'élimination de la matière organique totale qui englobe à la fois la dégradation du polluant organique et de ses sous-produits de dégradation.



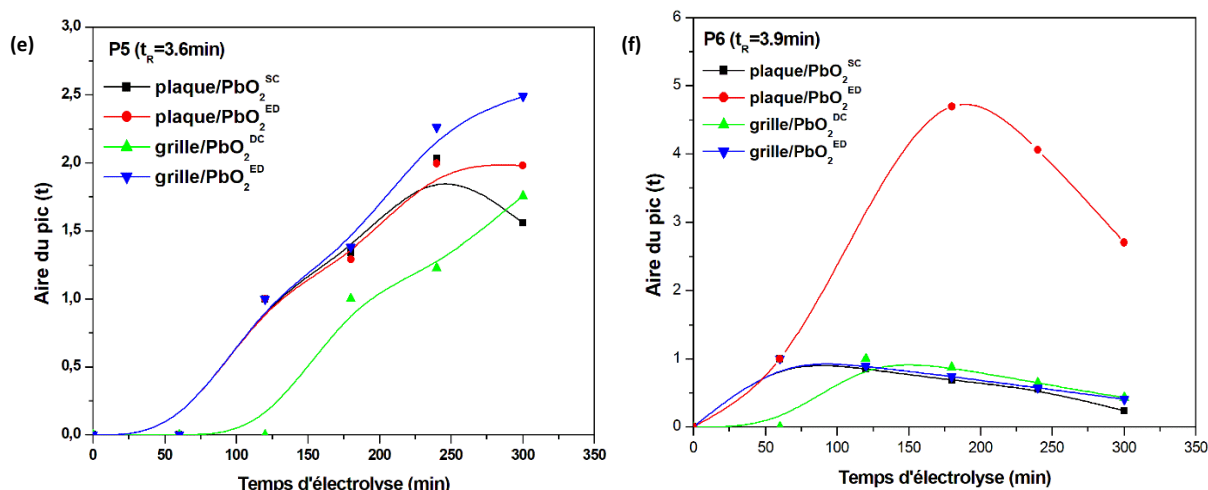


Figure V. 3: Evolution des principaux sous-produits de dégradation de l'ampicilline en fonction du temps d'électrolyse pour (a) P1 ( $t_R=2.4$ min), (b) P2 ( $t_R=2.6$ min), (c) P3 ( $t_R=2.9$ min), (d) P4 ( $t_R=3.3$ min), (e) P5 ( $t_R=3.6$ min) et (f) P6( $t_R=3.9$ min).

En résumé, la technique d'électrodéposition serait plutôt adéquate pour les substrats grilles et ceci est à corréliser à leur structure et la forme qui permet une meilleure adhésion de la couche de dioxyde de plomb électrodéposée. Par contre, pour les substrats plaques c'est l'anode  $PbO_2$  réalisée par spin coating qui est la plus efficace.

Examinons à présent comment l'insertion de la couche intermédiaire affecte l'efficacité de l'électrode.

### V.1.2 Etude de l'influence de la couche intermédiaire de $TiO_2$ et $SiO_2$ sur l'oxydation anodique de l'ampicilline

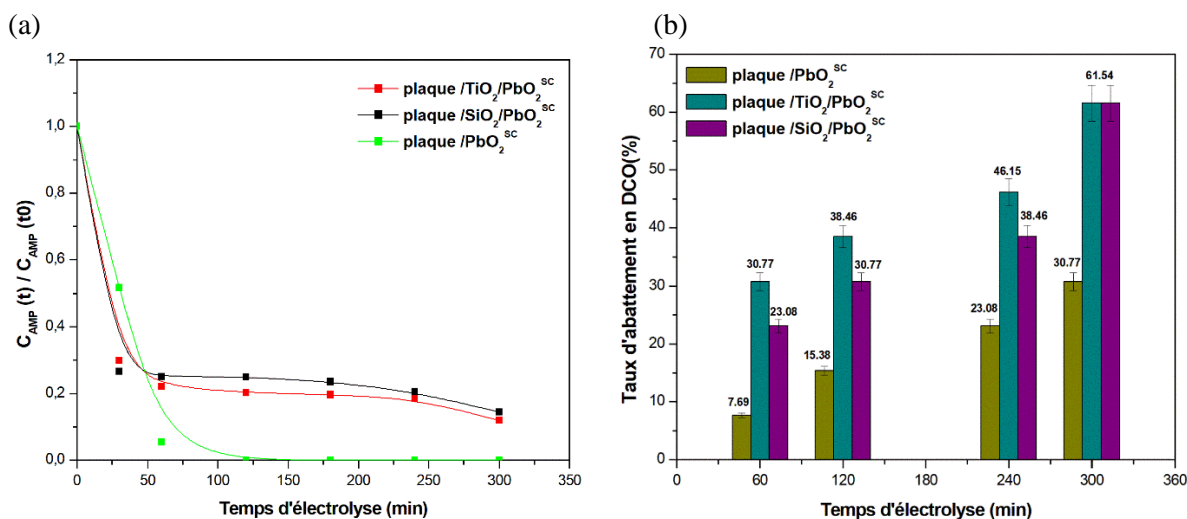


Figure V. 4: a) Evolution de la concentration de l'ampicilline et (b) suivi du taux de minéralisation globale de la matière organique au cours de l'électrolyse sur les électrodes plaque/ $PbO_2^{SC}$ , plaque/ $TiO_2/PbO_2^{SC}$  et plaque/ $SiO_2/PbO_2^{SC}$ . Conditions expérimentales :  $C_{AMP} = 105 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$ .

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'activité électrocatalytique des anodes plaque/ $TiO_2/PbO_2^{SC}$  et plaque/ $SiO_2/PbO_2^{SC}$  au cours de la dégradation de l'ampicilline par le suivi de l'évolution de la



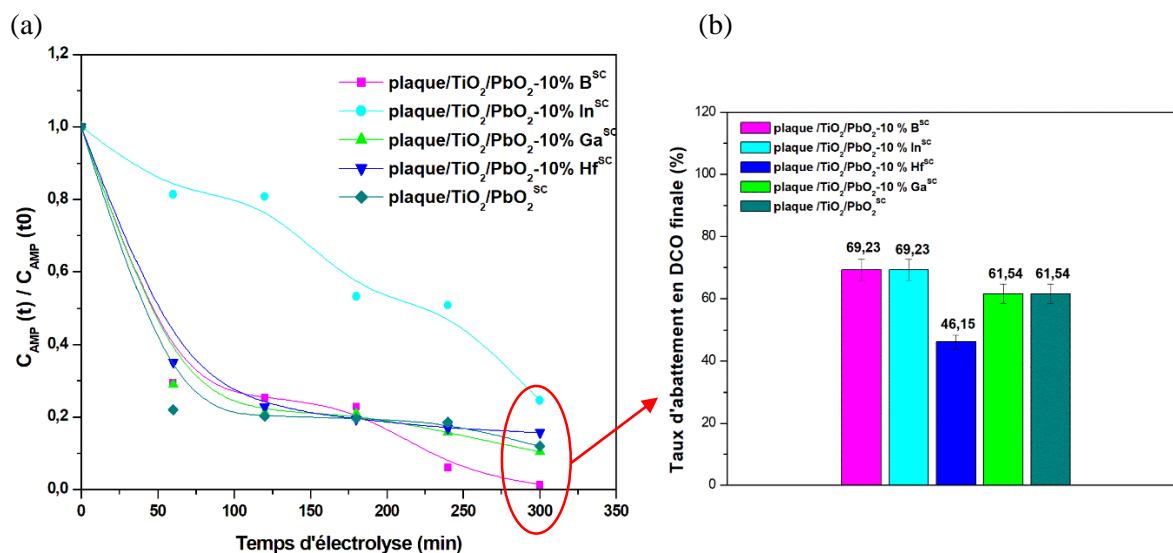
concentration d'AMP et du taux d'élimination de la matière organique au cours de cinq heures d'électrolyse. Comme on l'observe sur la figure V.4, la concentration de l'AMP diminue progressivement et le taux d'abattement en DCO augmente au fur et à mesure que la réaction d'oxydation électrochimique évolue avec les trois anodes étudiées.

Bien que l'évolution décroissante de la concentration de l'antibiotique montre une cinétique de dégradation plus rapide avec l'anode plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ , cette dernière présente néanmoins le plus faible taux d'élimination de la matière organique (30,77%) comparé aux électrodes avec intercouche plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  et plaque/ $\text{SiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  qui ont atteint le taux le plus élevé de 61,54% en fin de traitement. Ces pourcentages bien plus élevés obtenus témoignent de la grande efficacité des anodes  $\text{PbO}_2$  en présence d'une couche intermédiaire. Si l'on compare entre les performances de dégradation des deux couches intermédiaires étudiées, il apparaît que la différence réside uniquement au niveau de la cinétique de dégradation pour laquelle l'anode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  est très légèrement plus rapide que pour l'anode plaque/ $\text{SiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ . Cette faible différence de cinétique s'explique de par les changements des propriétés structurales et électrochimiques au niveau de la surface de l'électrode qui contribue de manière significative à l'augmentation de la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  d'une façon continue tout au long du traitement. En effet, la faible résistance de transfert charge déjà prouvée par l'évaluation des paramètres SIE confirme l'amélioration du processus de transfert de charge en présence de la couche interne de  $\text{TiO}_2$  ce qui favorise l'oxydation de l'eau et la génération des radicaux hydroxyles [230]. La structure des films déposés est également un autre paramètre qui affecte le processus d'oxydation anodique. La rugosité plus élevée des revêtements  $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  et  $\text{SiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  par rapport au film  $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$  fournit une plus grande surface active ce qui augmente aussi la génération des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  [230].

Ceci nous amène à conclure que l'introduction d'une couche interne, et plus particulièrement une couche de dioxyde de titane, contribue très favorablement à l'amélioration de l'activité électrocatalytique des électrodes plaque/ $\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ .

### **V.1.3 Analyse organique et inorganique de la solution d'ampicilline traités par les anodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2^{\text{SC}}$ dopées**

L'objectif dans cette partie est de discuter l'effet du dopant incorporé dans la couche externe de dioxyde de plomb à partir des performances électrochimiques des différentes anodes élaborées vis-à-vis de la dégradation de notre polluant type et de les corrélérer aux autres propriétés déterminées précédemment.



Comme le montre la cinétique de dégradation de l'antibiotique (figure V.5 -a), le taux d'élimination de la matière organique varie selon le dopant introduit. Après 5 heures d'électrolyse, les anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> et plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup> ont le meilleur taux d'abattement en DCO (69,23%), à comparer au taux de 61,54% de l'anode conventionnelle plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> non dopée. Ce qui est en accord avec les potentiels de dégagement d'oxygène les plus élevés déterminés précédemment à partir des courbes de polarisation pour ces deux anodes. En ce qui concerne la dégradation l'ampicilline, l'antibiotique est quasi totalement éliminé avec toutes les anodes dopées mais les cinétiques de dégradation différent selon le dopant. De même, les concentrations d'ampicilline varient en fin de traitement en fonction de la nature du dopant. La meilleure élimination est obtenue en utilisant l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> avec une concentration d'ampicilline en fin de traitement de 0,06mg/L qui est quasiment deux fois moins élevée que celle mesurée dans le cas de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%In<sup>SC</sup> (1,11 mg/L).

Ce pouvoir d'oxydation élevé peut être attribué aux propriétés chimiques du bore ajouté à la couche active. Il entraîne des modifications au niveau de la microstructure et des propriétés électrochimiques de la surface du revêtement [261]. Ces résultats sont également interprétés i) par le potentiel de dégagement d'oxygène élevée de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> lui conférant une meilleure performance catalytique pour l'oxydation des polluants organiques, ii) par la structure compacte composée de petites particules de dioxyde de plomb qui offre une grande surface active et, iii) par la conductivité élevée favorisant le processus de transfert de charge et permettant une réaction électrochimique plus rapide à la surface de l'anode comme établit précédemment par les mesures et modélisations de spectroscopie d'impédance [262–264].

La chromatographie anionique a été utilisée pour analyser la solution d'ampicilline en fin de traitement pour évaluer la qualité de l'eau, puisqu'avant leur rejet dans le milieu hydrique, les eaux usées traitées doivent répondre à la norme.

Les résultats de chromatographie anionique sont présentés dans le tableau V.1. et ces mesures n'ont permis aucune détection des ions nitrates  $\text{NO}_3^-$ , nitrites  $\text{NO}_2^-$  et des phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$ . En revanche, les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  sont détectés dès le départ dans la solution. Initialement les  $\text{SO}_4^{2-}$  proviennent de l'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  présent dans la solution et l'augmentation de leurs concentrations en fin de traitement peut s'expliquer par le processus de dégradation de l'ampicilline et ses sous-produits de dégradation. En dépit de cette augmentation, les concentrations relevées sont conformes à la norme tunisienne NT106.02, homologuée le 20 juillet 1989. Elle définit les seuils de rejet de plusieurs paramètres en fonction du milieu récepteur [265] avec pour  $\text{SO}_4^{2-}$  un seuil de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  en milieu hydraulique et pour  $400 \text{ mg L}^{-1}$  dans les canalisations publics. Si on compare les résultats obtenus avec les quatre dopants, la plus faible concentration en ions sulfates est détectée avec l'anode dopée au bore.

Tableau V. 1: Concentration des ions inorganiques à la fin de l'oxydation anodique avec les différentes anodes développées. Les ions nitrates  $\text{NO}_3^-$ , nitrites  $\text{NO}_2^-$  et des phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  ne sont pas détectés et seul les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  sont détectés

	<i>Avant traitement</i>	<i>Après traitement</i>			
	Solution initiale	plaque/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2$ -10% B <sup>SC</sup>	plaque/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2$ -10% Hf <sup>SC</sup>	plaque/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2$ -10% Ga <sup>SC</sup>	plaque/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2$ -10% In <sup>SC</sup>
$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg L}^{-1})$	23,35	65,25	87,38	97,88	249,87

En conclusion, l'anode dopée B, plaque/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2$ -10%B<sup>SC</sup>, est l'électrode la plus efficace pour le traitement des matières organiques polluants en raison de son activité électrocatalytique élevée. Ce résultat est prévisible à la vue des propriétés structurales et électrochimiques de la couche de dioxyde de plomb dopée au bore comparée à celles obtenues avec les autres types de dopants.

#### V.1.4 Proposition d'un mécanisme de dégradation de l'ampicilline par oxydation anodique

Afin de proposer un mécanisme de dégradation pour l'AMP, plusieurs travaux ont utilisés la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) pour identifier les différentes structures relatives aux composés d'oxydation formés au cours de l'électrolyse de l'antibiotique [260,266,267]. La dégradation de l'antibiotique et de ses intermédiaires par traitement électrochimique est attribuée aux attaques successives des radicaux hydroxyles. Cette dégradation est initiée par l'hydrolyse de la molécule de l'ampicilline qui entraîne la rupture de la liaison entre le carbone et l'azote et l'ouverture du cycle  $\beta$ -lactame en deux diastéréoisomères suivi de la formation d'autres composés intermédiaires [219,266,268].

Le mécanisme de dégradation de l'ampicilline dans notre étude peut correspondre à la voie de dégradation proposée par Lei Zhang et al. sur la base des composés dérivés de l'ampicilline détectés [260].

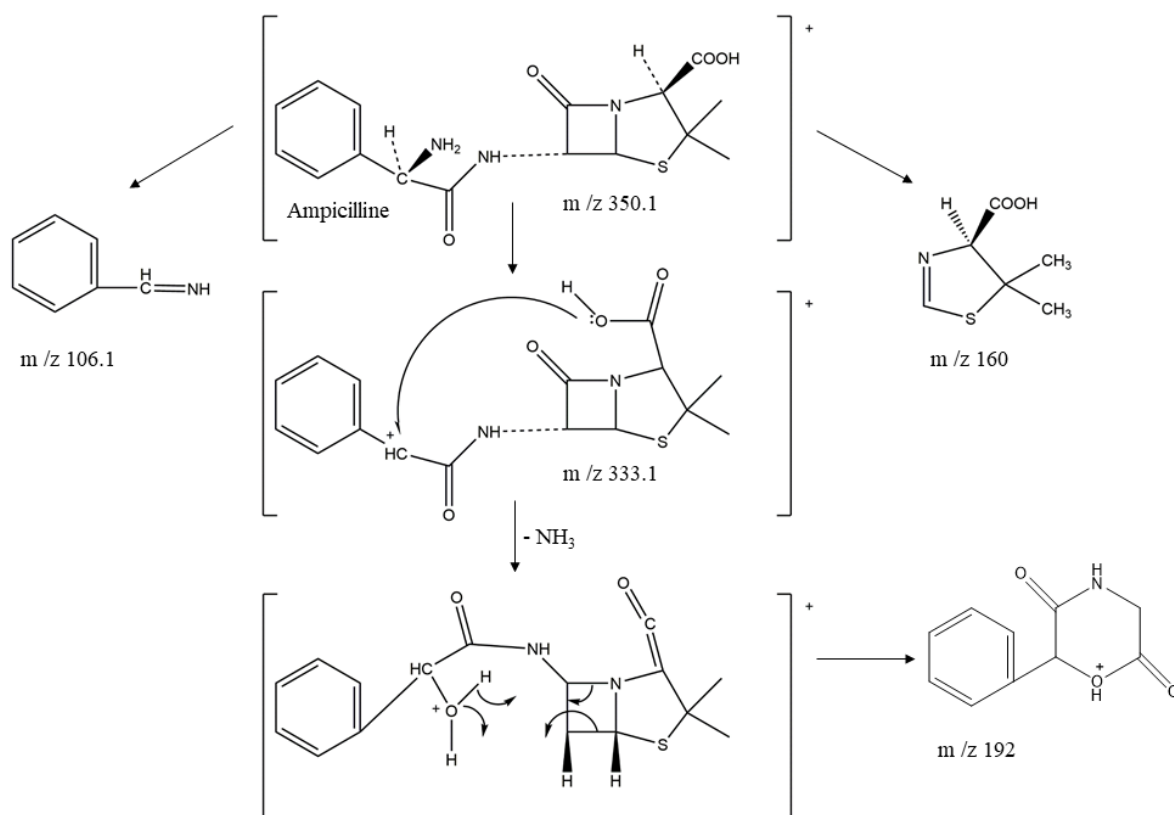


Figure V. 6: Voie proposée pour la dégradation de l'ampicilline [260].

## V.2 Evaluation de l'efficacité du courant et de l'énergie consommée

### V.2.1 Effet de la forme du substrat et de la technique de dépôt

L'application d'un courant continu se traduit par une consommation d'énergie électrique. L'évaluation en termes d'efficacité moyenne du courant (ACE) et d'énergie consommée (EC) par quantité de DCO pour les différentes anodes étudiées a été entreprise afin de quantifier et de comparer le coût de fonctionnement du traitement par oxydation anodique une fois installé sur site. L'objectif final est de développer des électrodes avec le meilleur rapport efficacité/coût.

L'efficacité moyenne du courant et l'énergie consommée après 5 heures d'électrolyse d'une solution d'ampicilline par des anodes plaque/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>, grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>, plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup> sont représentées à la figure V.7. Ces valeurs sont calculées à partir des équations données dans la section II.4.2 du chapitre II (page 57).

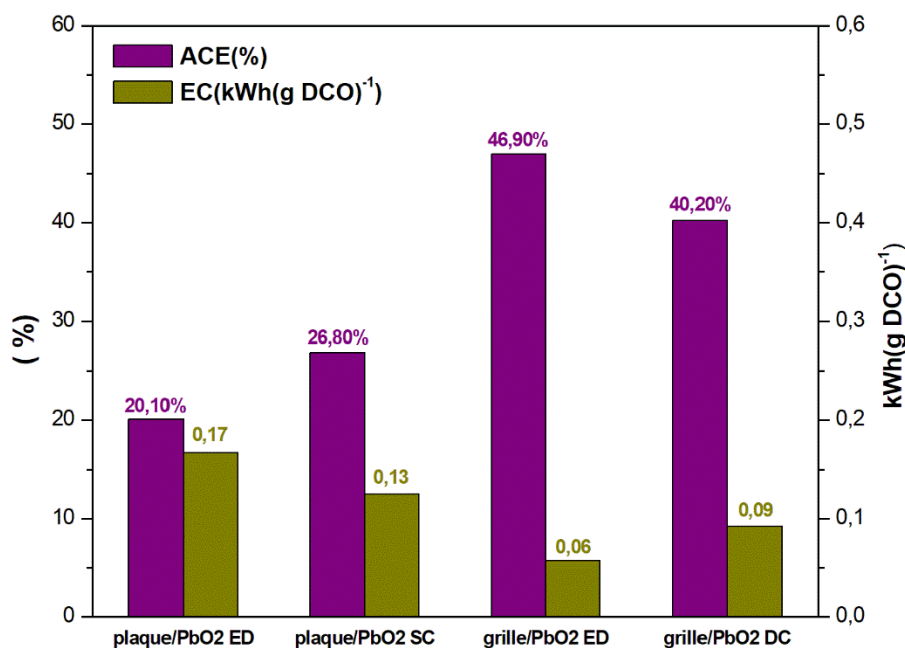


Figure V. 7 : ACE (%) et EC (kWh (g DCO)<sup>-1</sup>) à la fin de l'électrolyse (5 heures) de l'ampicilline sur les anodes plaque/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>, grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>, plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>.

La comparaison des valeurs de l'ACE pour les quatre anodes élaborées montre que l'ACE évolue dans le même sens que le taux d'abattement de la DCO et que la valeur la plus élevée (46,90 %) correspond à l'électrode grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>. De plus, l'énergie consommée calculée après 5 heures d'électrolyse diminue clairement avec l'augmentation du taux d'élimination de la DCO. Les valeurs de l'énergie consommée ont diminué de 0,17 kWh (g DCO)<sup>-1</sup> à 0,06 kWh (g DCO)<sup>-1</sup> lorsque les taux d'abattement de la DCO ont varié de 23,08 % à 53,85 % respectivement avec les électrodes plaque/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> et grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>. La plus faible consommation d'énergie est enregistrée avec l'anode grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>. En conclusion cette dernière électrode permet le traitement électrochimique avec le plus faible coût. Ceci permet de conclure que pour les électrodes sans intercouche et sans dopant, l'anode grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> présente la meilleure activité catalytique et le meilleur bilan énergétique pour la dégradation de l'ampicilline et de ses sous-produits.

### V.2.2 Effet de l'intégration d'une couche interne

Une étude de la variation de l'ACE, et l'EC suite à l'intégration d'une couche interne est effectuée et les résultats de la dégradation de l'ampicilline au cours des cinq heures d'électrolyse sont représentés sur la figure V.8. L'ACE dépasse fortement 100% avec les anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> (134%) et légèrement pour l'anode plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> (100,5%) au bout d'une heure de traitement en raison des réactions électrochimiques et chimiques indirectes d'une part, et de la conductivité et l'activité catalytique élevée de ces anodes d'une autre part [269]. Il est aussi à remarquer que les radicaux générés aux premiers temps de traitement sont les plus efficaces étant donné qu'ils permettent plusieurs voies d'oxydation simultanées des molécules initiales et provoquent par conséquent des oxydations en chaîne

ce qui implique une multiplication de l'efficacité de chaque  $OH^\bullet$  et l'efficacité moyenne du courant dépasse ainsi les 100% [211,270]. Par la suite, l'efficacité moyenne du courant commence à diminuer progressivement pour atteindre 53,6% à la fin du traitement. Cette diminution s'explique par la théorie de Cominellis [271] qui attribue la diminution de l'ACE au cours d'une électrolyse sous un régime de transfert de masse aux réactions secondaires de dégagements d'oxygène et d'hydrogène qui peuvent avoir lieu. Cette diminution est également associée à la production des sous-produits plus récalcitrants que la molécule initiale d'ampicilline et par conséquent difficiles à dégrader, surtout ceux de chaînes aliphatiques courtes [207].

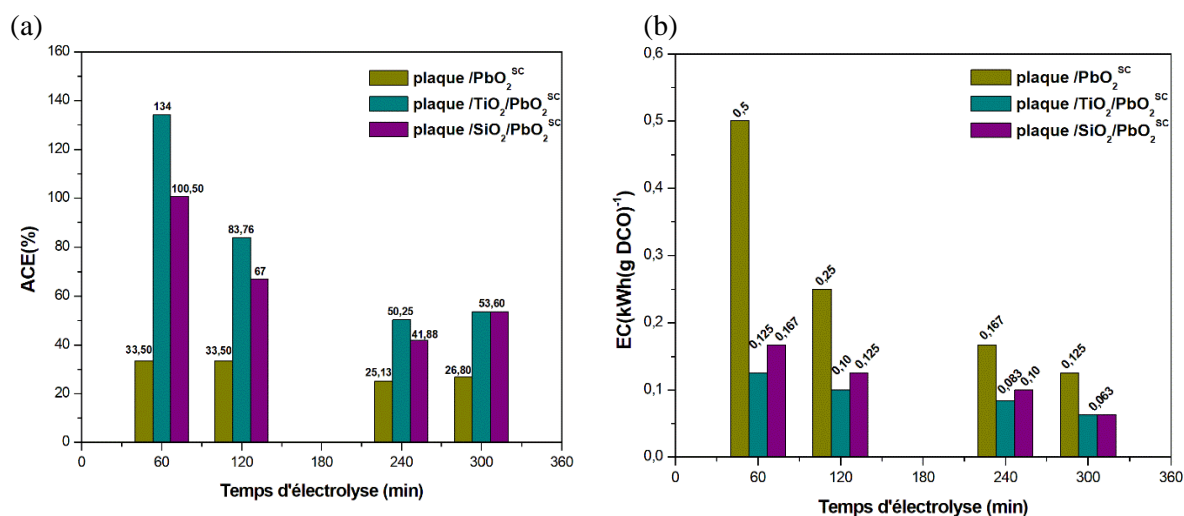


Figure V. 8: (a) Evolution de l'efficacité moyenne du courant (ACE) et (b) de l'énergie consommée (EC) au cours de la dégradation de l'ampicilline.

En comparant les trois électrodes, on remarque que l'introduction d'une couche interne de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> donne lieu à une augmentation de l'efficacité moyenne du courant par rapport à celle de l'anode plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>. Autre fait, les valeurs de l'ACE de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> sont supérieures à celles de l'anode plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> au cours de l'électrolyse. Cette différence est attribuée au matériau de l'anode qui affecte l'efficacité moyenne du courant [271]. Bien que les deux anodes présentent la même valeur d'ACE à la fin du traitement, la différence au cours de l'électrolyse peut s'expliquer par le taux élevé des radicaux électrogénérés à la surface de l'anode en présence de l'intercouche de dioxyde de titane puisque l'ACE est un indicateur de l'efficacité des radicaux générés [219]. Ce qui est en accord avec les résultats de la CLHP et de la DCO qui toutes deux ont montré une dégradation plus rapide du polluant organique en présence de la couche interne de TiO<sub>2</sub>.

Pour ce qui est de l'énergie consommée, les mesures DCO présentées précédemment montrent que l'augmentation du taux d'abatement en DCO (figure V.4-b) au cours du traitement conduit à une diminution des valeurs de l'EC qui ont atteint à la fin de l'électrolyse 0,125 kWh (g DCO)<sup>-1</sup> en absence d'intercouche et 0,063 kWh (g DCO)<sup>-1</sup> avec les anodes plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et

plaque/SiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>. L'introduction des couches internes a réduit pratiquement d'un facteur 2 la consommation d'énergie par rapport à celle de l'anode traditionnelle plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> et par conséquent il y a un net gain en terme de réduction du coût (divisé par 2) du traitement électrochimique pour les 5 heures de traitement.

Pour finir cette étude sur l'efficacité moyenne du courant et l'énergie consommée, reste à analyser les données pour les électrodes dopées.

### V.2.3 Effet du dopage de la couche externe

Les résultats pour les électrodes dopées sont donnés dans la figure V.9 : on note que, l'efficacité du courant augmente (60,30%) et que, l'énergie consommée diminue (0,056 kWh (g DCO)<sup>-1</sup>) avec les anodes dopées au B et à l'In par rapport à celle non dopée, plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>, et à l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%Ga<sup>SC</sup> qui affichent les mêmes résultats. En ce qui concerne l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10% Hf<sup>SC</sup>, le dopage du dioxyde de plomb par l'Hf confère à l'anode en plus du faible taux d'élimination de la matière organique, la plus faible ACE et la plus grande consommation d'énergie.

Dans cette étude aussi, les résultats s'expliquent par la grande réactivité des radicaux hydroxyles électrogénérés à la surface des anodes dopées au bore et à l'indium comparé au radicaux générés à la surface de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> non dopée et celles dopées au Ga et à l'Hf [272].

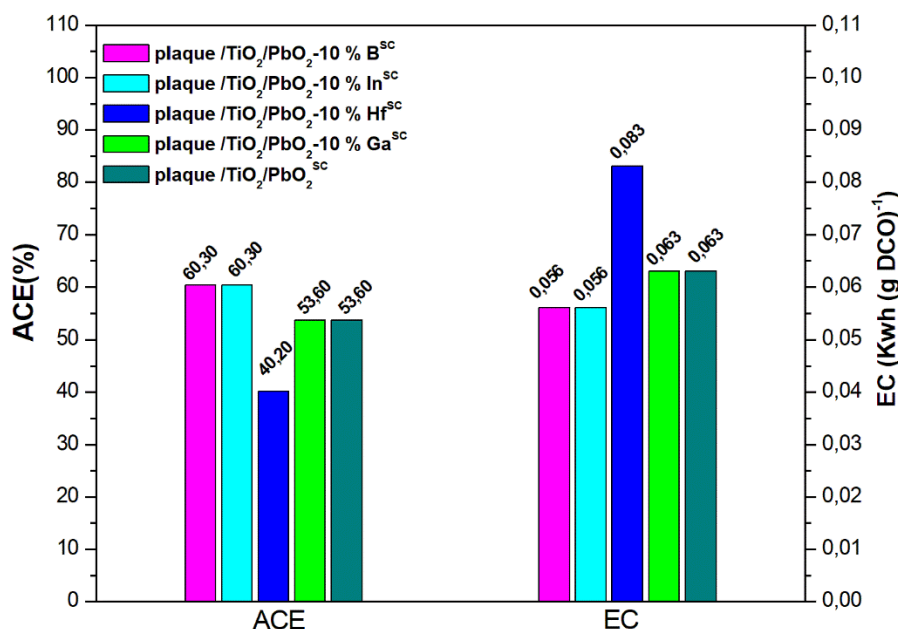


Figure V. 9: Evaluation de l'efficacité moyenne du courant (ACE) et l'énergie consommée (EC) à fin de l'électrolyse de l'ampicilline sur l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> non dopée et dopée au B, In, Ga et Hf.

Afin d'évaluer le coût du traitement électrochimique et mettre en relation l'énergie consommée par chaque anode testée dans cette étude aux coûts opérationnels, une estimation du coût de l'énergie électrique consommée par quantité de DCO dégradée au cours du traitement appliqué est réalisée. En considérant que le coût de l'électricité en Tunisie est d'environ 0,210 TND par kWh et 0,1558 € par kWh en France, le prix de l'énergie électrique consommée pour chaque anode utilisée est calculé et présenté dans le tableau V.2.

Tableau V. 2: Estimation du coût énergétique à la fin de l'électrolyse de l'ampicilline avec les différentes électrodes élaborées (coût par kg de DCO éliminée).

	plaque / TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> <sup>SC</sup>	plaque / TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> - 10% B <sup>SC</sup>	plaque / TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> - 10% In <sup>SC</sup>	plaque / TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> - 10% Ga <sup>SC</sup>	plaque / TiO <sub>2</sub> / PbO <sub>2</sub> - 10% Hf <sup>SC</sup>
<b>Coût énergétique (euro)</b>	9,82	8,72	8,72	9,82	12,93
<b>Coût énergétique (dinar)</b>	13,23	11,76	11,76	13,23	17,46

La comparaison des résultats obtenus avec les différents dopants étudiés, nous permet de déduire que l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> présente les meilleures performances en terme de cinétique de dégradation du polluant, de taux d'élimination de la matière organique, d'efficacité moyenne du courant et aussi de coût énergétique.

### V.3 Conclusion

L'évaluation de la performance des anodes élaborées au cours de la dégradation de l'ampicilline par oxydation anodique nous a permis de comprendre la dépendance du pouvoir dépolluant de l'anode en fonction des différents paramètres qui ont été modifiés : la forme du substrat en AI, la technique de dépôt employée et la composition du revêtement déposé.

La dépollution de la solution chargée en AMP a démontré que l'anode grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> suivi de l'anode plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> présentent les meilleures performances électrocatalytiques vis-à-vis de la dégradation de l'antibiotique avec une élimination totale de l'AMP au bout de 2 heures de traitement. Ainsi l'électrodéposition est une technique adéquate pour les substrats grilles tandis que le spin coating est le plus approprié pour les substrats AI plaques.

L'introduction d'une couche interne de dioxyde de titane au niveau de l'anode plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup> permet de doubler le taux de minéralisation de la matière organique en fin de traitement qui passe ainsi de 30,77% (sans intercouche) à 61,54% avec un intercouche optimal TiO<sub>2</sub>.

Le dopage de la couche de dioxyde de plomb au bore a entraîné des modifications de l'aspect morphologique et des propriétés électrochimiques comme démontré dans les chapitres précédents ce qui



a contribué à l'amélioration de l'activité électrocatalytique et à l'augmentation du taux de minéralisation de la matière organique de 61,54% à 69,23% pour l'anode dopée B.

L'efficacité des électrodes Al/PbO<sub>2</sub> a été évaluée durant le traitement d'AMP à partir du calcul de l'efficacité moyenne du courant et de la consommation d'énergie. L'efficacité moyenne du courant a atteint 60,30% et l'énergie consommée a diminué jusqu'à 0,056 kWh (g DCO)<sup>-1</sup> avec l'ajout d'une couche intermédiaire et le dopage du dioxyde de plomb avec 10% de bore conduisant ainsi à une diminution du coût énergétique du traitement électrochimique.

En conclusion, les bons résultats obtenus avec l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10% B<sup>SC</sup> nous ont conduit à retenir cette structure d'électrode entreprendre d'autres actions afin d'augmenter son efficacité vis-à-vis de la dégradation de notre polluant. Ces actions sont l'utilisation d'une macro-structuration lié au maillage du substrat ou l'introduction d'une micro-structuration de la couche interne par lithographie, c'est l'objet du dernier chapitre.

---

## Chapitre VI

---

Vers une structuration contrôlée des  
anodes :

Substrat macro-structuré

&

Intercouche micro-structurée



## Chapitre VI : Vers une structuration contrôlée des anodes

Les investigations effectuées dans les précédentes parties ont révélé que l'anode dopée à 10% au bore, plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>, est la plus performante vis-à-vis de la dégradation de l'ampicilline de tout point de vu. C'est pourquoi les dépôts réalisés dans la suite de notre travail sont formés par une couche intermédiaire de dioxyde de titane déposée entre le substrat AI (plaque ou grille) suivi du dépôt de la couche active PbO<sub>2</sub> dans laquelle le bore sera retenu comme dopant.

L'utilisation des matériaux nano-structurés pour les applications environnementales a fait l'objet d'une attention particulière au cours des dernières années [273–275] et comme il a été montré dans le chapitre III, la structure et l'aspect morphologique de la surface de l'anode jouent un rôle déterminant sur le pouvoir dégradant de l'anode. C'est la raison pour laquelle dans ce chapitre seront combinés les résultats optimisés au niveau des parties précédentes pour développer l'anode la plus performante pour la dégradation de notre antibiotique, l'ampicilline, en se focalisant sur la structuration du revêtement déposé afin d'avoir une plus grande surface active.

L'objectif de ce chapitre est d'une part de réaliser une micro-structuration contrôlée de la couche interne TiO<sub>2</sub> par photolithographie en UV Profond (DUV pour Deep UV) et d'autre part de comparer à une macro-structuration du substrat et ce, à travers le dépôt du revêtement optimisé sur des substrats AI grille. Le second point du chapitre concerne l'étude et la comparaison de l'efficacité de la dégradation de l'ampicilline avec les anodes macro et micro-structurées : plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> développée sur un substrat plaque et les anodes grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> développées sur des grilles en acier inoxydables en utilisant différentes techniques de dépôt.

### VI.1 Elaboration des anodes

#### VI.1.1 Elaboration des anodes grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup>

Bien qu'il a été démontré auparavant que la grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup> présente un meilleur pouvoir dépolluant que la grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>, et, que le dépôt d'une couche interne TiO<sub>2</sub> et le dopage au B a permis d'améliorer l'efficacité de la dégradation de l'ampicilline de plaque/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>, le même résultat est attendu en terme de performances électrocatalytiques pour l'anode grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>. Pour cela les anodes grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> ont été préparées et leur activité électrocatalytique a été étudiée et comparée.

Le dépôt de la couche interne de  $\text{TiO}_2$  de ces deux électrodes est réalisé par dip coating. L'optimisation des paramètres dip coating (vitesse de l'immersion-retrait, nombre de cycles d'immersion, la durée d'immersion) montre que pour obtenir un film de  $\text{TiO}_2$  de même épaisseur que celle du film déposé par spin coating sur les plaques en Al il faut utiliser une vitesse d'immersion-retrait 2mm/s en un seul cycle et sans durée d'immersion (0s). Dans ces conditions l'épaisseur de la couche mince de  $\text{TiO}_2$  dip coatée est de  $(445 \pm 25)$  nm avant recuit et de  $(136 \pm 25)$  nm après le traitement thermique standard à  $600^\circ\text{C}$  pendant une heure.

Pour les dépôts, les mêmes solutions de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{PbO}_2$  dopée 10% B sont utilisées que lors des études précédentes.

Pour ce qui concerne la couche optimisée de  $\text{PbO}_2$  dopée 10% B, elle est déposée au-dessus de la couche intermédiaire de  $\text{TiO}_2$ , préalablement réalisée par dip coating, en utilisant deux techniques : sol-gel dip coating (DC) et l'électrodéposition (ED).

La couche  $\text{PbO}_2$ -10%B<sup>DC</sup> dopée 10% élaborée par dip coating utilise le même protocole et les mêmes conditions de dépôt employés que pour les dépôts sur les électrodes grille/ $\text{PbO}_2$ <sup>DC</sup> : une vitesse d'immersion-retrait de 2mm/s, un seul cycle d'immersion, et une durée d'immersion de 30s. Après dépôt, le film est recuit à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24 h.

Le dépôt de la couche  $\text{PbO}_2$ -10%B<sup>ED</sup> par électrodéposition est réalisé à partir du bain d'électrolyse de Pb décrit dans le chapitre II (section II.2.2) auquel l'acide borique est ajouté avec un pourcentage massique de 10%.

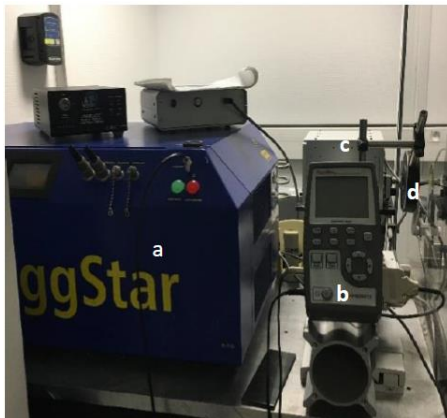
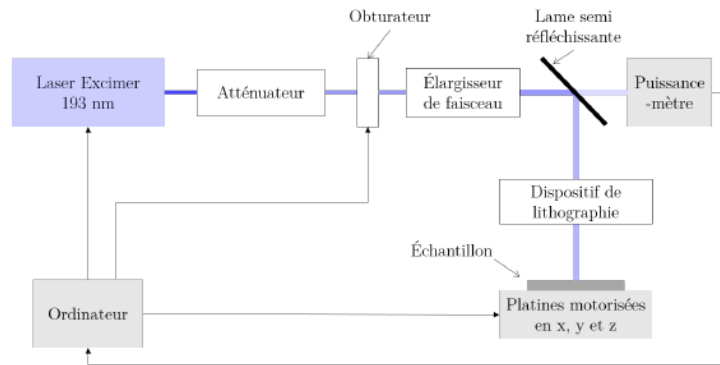
Les électrodes macro-structurées sont celles réalisées sur les substrats Al grille. Détaillons à présent la réalisation de anodes micro-structurées par lithographie UV de la couches  $\text{TiO}_2$ .

### **VI.1.2 Développement de l'anode plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}$ / $\text{PbO}_2$ -10%B<sup>SC</sup> structurée par lithographie DUV**

La lithographie en UV profond (DUV) est un procédé utilisé depuis de nombreuses années dans la fabrication de nanostructures régulières et reproductibles de différents types de matériaux organique et/ou inorganique de type métal-oxyde. Des études antérieures à l'IS2M ont montré qu'il est possible de réaliser des réseaux périodiques de lignes, de trous ou de plots à partir d'une solution de Ti en utilisant la lithographie en UV profond (DUV) [191,219]. Tout naturellement, le savoir développé à l'IS2M au cours des deux dernières décennies sert de base pour structurer la couche interne de dioxyde de titane en réseau périodique de plots ( $\text{TiO}_2^{\text{plots}}$ ).

Le montage de photolithographie DUV [191] utilisé pour la micro-structuration est donné sur la figure VI. 1. La source utilisée est un laser Excimer « BragStar » émettant des impulsions nanosecondes à une longueur d'onde de 193 nm. Le faisceau passe à travers un atténuateur permettant d'ajuster la densité

de puissance ou l'irradiance ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ). Un obturateur est placé à la suite de celui-ci afin de contrôler le temps d'exposition du matériau (Voir figure VI.1). L'élargisseur de faisceau, situé après l'obturateur, agrandi la surface du faisceau de quelques  $\text{mm}^2$  ( $3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ ) à quelques  $\text{cm}^2$  ( $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ ). Il a aussi pour fonction d'assurer l'homogénéité du faisceau et de réduire sa divergence pour augmenter sa cohérence spatiale. A la suite de l'élargisseur, le faisceau est réfléchi par une lame semi-réfléchissante vers l'échantillon qui laisse passer 50% de la puissance sur le puissance mètre de contrôle. C'est au niveau du porte échantillon que la densité de puissance est mesurée. La valeur ainsi obtenue sera introduite dans le logiciel écrit en LabView qui pilote l'ensemble du banc expérimental DUV. Il permet de calculer le temps d'exposition nécessaire et contrôler l'obturateur en fonction de la densité d'énergie d'irradiation ou isolation ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) fixée. Le programme contrôle également les platines de translation en x et y sur lesquelles est fixé le porte échantillon. Cela donne l'opportunité de réaliser sur un substrat plusieurs essais à des énergies (temps) différentes. Pour réaliser des réseaux périodiques de lignes, un masque binaire est placé, au plus proche, au-dessus de la surface du substrat.



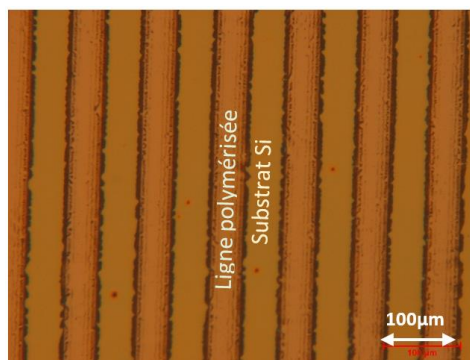
A) Sources DUV



B) Partie optique

Figure VI. 1: Montage expérimental de lithographie DUV : a) Le laser Excimer, b) Un puissance-mètre mesurant la densité de puissance du laser, c) l'atténuateur permettant d'ajuster la densité de puissance, d) l'obturateur de montée rapide contrôlant le temps d'exposition du matériau au rayonnement DUV, e) l'élargisseur de faisceau, f) une lame semi-réfléchissante, g) La platine porte échantillon motorisée en x, y et z utilisée pour irradier des zones d'énergie différentes sur un substrat à travers le diaphragme.

Avant d'aborder la lithographie du réseau de plots, il est important de déterminer la densité d'énergie seuil de photopolymérisation sous DUV de la solution de Ti et la dose optimale d'énergie  $E$  à utiliser pour la micro-structuration. Il a été choisi de travailler à une densité de puissance du laser constante, fixée à  $1,4 \text{ mW/cm}^2$ , la dose d'énergie est donc directement proportionnelle au temps d'irradiation. Pour ce faire, plusieurs tests ont été réalisés sur des substrats de Si sur lesquels une couche de solution de titane est déposée par spin coating afin de fixer la dose d'énergie nécessaire à l'obtention d'une structure périodique de lignes, sur toute la surface irradiée de l'anode. Le substrat est placé sur le porte échantillon et irradié à une énergie prédéfinie à travers le masque. Le masque est un réseau périodique de lignes de chrome de 10 lignes par millimètre (période  $100 \mu\text{m}$ , rapport cyclique 50/50) déposé sur de la silice fondue. Après irradiation l'échantillon est développé dans du cyclohexanone pendant 30 secondes pour dissoudre les parties non irradiées (sous les lignes de Cr) et faire apparaître un réseau de lignes puis, séché sous azote. L'énergie à partir de laquelle une réticulation du matériau se fait dans les zones irradiées est définie comme la dose d'énergie seuil [276]. En dessous de cette dose il n'y a pas de réseau et au-delà de l'énergie seuil le réseau de lignes est visible, les zones irradiées sont photopolymérisées et le réseau adhère au substrat après développement comme illustré sur la figure ci-contre.



Exemple : Image de microscopie optique d'un réseau de période  $100 \mu\text{m}$  réalisé sur un substrat Si avec la dose d'énergie optimale  $E$

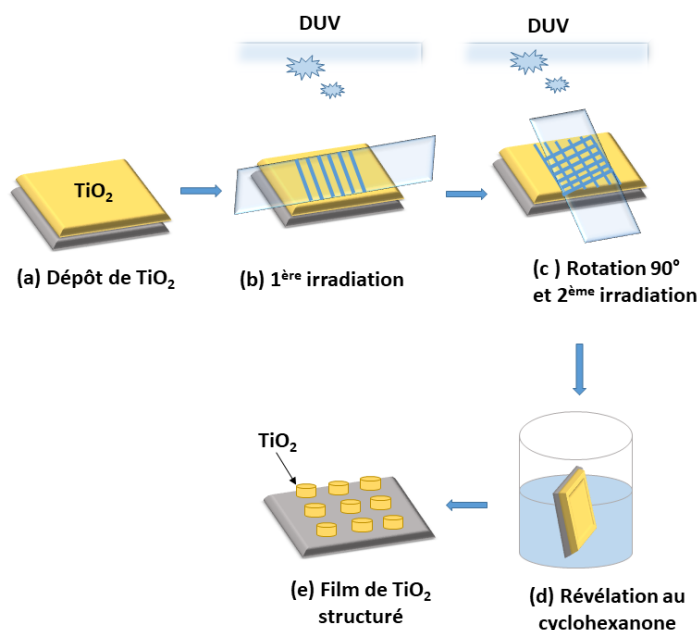


Figure VI. 2: Les étapes de la structuration en réseau périodique de plots de la couche de  $\text{TiO}_2$  par lithographie DUV.

Une fois la densité d'énergie trouvée pour obtenir un réseau de lignes sur Si, la dose d'irradiation  $E$  est optimisée pour le substrat AI. Pour réaliser un réseau de trous, il faut procéder à une double irradiation : une première irradiation à une dose  $E/2$  avec le masque dans une position donnée, puis une seconde avec la même dose  $E/2$  après avoir tourné le masque de  $90^\circ$ . Les étapes de la structuration en réseau périodique de plots de la couche de  $\text{TiO}_2$  par lithographie DUV sont résumées sur la figure VI. 2.

La figure VI. 3 illustre l'évolution de la photostructuration d'une solution de Ti en film obtenue par lithographie DUV en fonction de l'énergie d'irradiation appliquée sur un substrat AI et ce pour 3 énergies d'irradiation. Il apparaît clairement à partir des images enregistrées au microscope numérique que  $15 \text{ mJ/cm}^2$  est l'énergie d'irradiation idéale pour structurer la couche de  $\text{TiO}_2$ . En effet, bien que la surface de la plaque en AI soit rugueuse et présente des rayures dues au polissage, la distinction entre des lignes photopolymérisées et le substrat est nette et la disposition des plots est homogène et uniforme sur toute la surface de l'anode pour  $15 \text{ mJ/cm}^2$ . En revanche, on constate qu'avec les irradiations à  $10 \text{ mJ/cm}^2$  et  $20 \text{ mJ/cm}^2$ , la surface de l'électrode présente respectivement des zones de détachements de la structure plots (figure VI.3 -a) et des zones présentant des structures périodiques de lignes (figure VI.3 -c) et correspondant respectivement à une sous irradiation et sur irradiation.

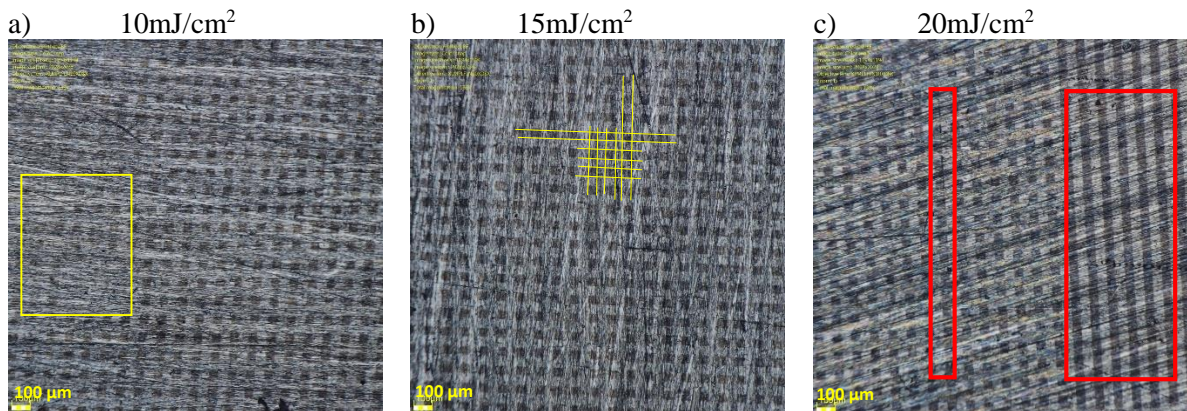


Figure VI. 3 : Observation au microscope numérique des réseaux  $\text{TiO}_2$  obtenus après irradiation à différentes énergies : a) Energie  $< E$ , cas d'une sous-irradiation il y a des zones où les plots n'adhèrent pas (zone encadrée en jaune), b) énergie optimale  $E$ , c) Energie  $> E$  il y a sur-irradiation avec polymérisation entre les plots et formation de lignes (zone encadrée rouge).

Au final, pour la micro-structuration DUV de la couche de  $\text{TiO}_2$  sur substrat AI la densité d'énergie  $E$  est fixée à  $15 \text{ mJ/cm}^2$ . Le réseau de plots est recuit au four ( $600^\circ\text{C} / 1\text{h}$ ) pour minéraliser et cristalliser le réseau de micro-plots puis les cinq couches externes de dioxyde de plomb dopée 10% au bore sont déposées par spin coating, avec entre les dépôts successifs un recuit à  $100^\circ\text{C}$  pendant 20 min et, pour finir un recuit final à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24 h est effectué.



## VI.2 Comparaison des propriétés structurales et électrochimiques des anodes plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B

### VI.2.1 Caractérisation structurale et morphologique des dépôts

L'analyse de la surface des anodes est réalisée par microscopie électronique à balayage. On observe sur la figure VI. 4 que suite à l'introduction de la couche interne de TiO<sub>2</sub> et au dopage de la couche externe l'aspect morphologique de la couche de PbO<sub>2</sub> déposée sur la grille en AI a changé en comparaison de l'aspect du revêtement présenté au niveau du chapitre III (figure III.4). Pour la grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> la structure observée est plus dense que celle de la grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup>. La grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> présente elle une structure plus compacte et uniforme avec moins de cristaux visible en surface par rapport à l'anode non dopée grille/PbO<sub>2</sub><sup>ED</sup>. Les cartographies obtenues à partir de l'analyse EDX (figure VI.5) montrent que la couche interne de dioxyde de titane et la couche de dioxyde de plomb couvrent toute la surface des anodes de manière homogène et uniforme. Ces changements morphologiques appuient ce qui a été observé précédemment sur les substrats plaque : la couche interne de dioxyde de titane et le bore incorporé au dioxyde de plomb sur substrat grille pourraient augmenter la durée de vie et améliorer l'activité électrochimique des anode au cours du processus d'oxydation du polluant organique [277].

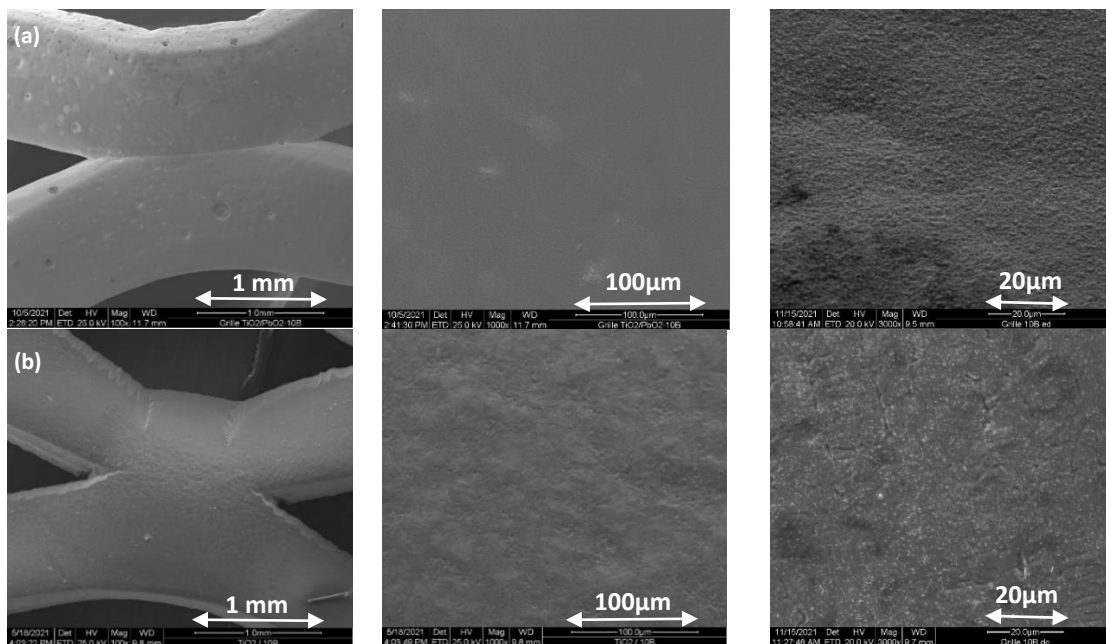


Figure VI. 4: Images MEB relatives à l'aspect de la surface des anodes (a) grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> et (b) grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup>.

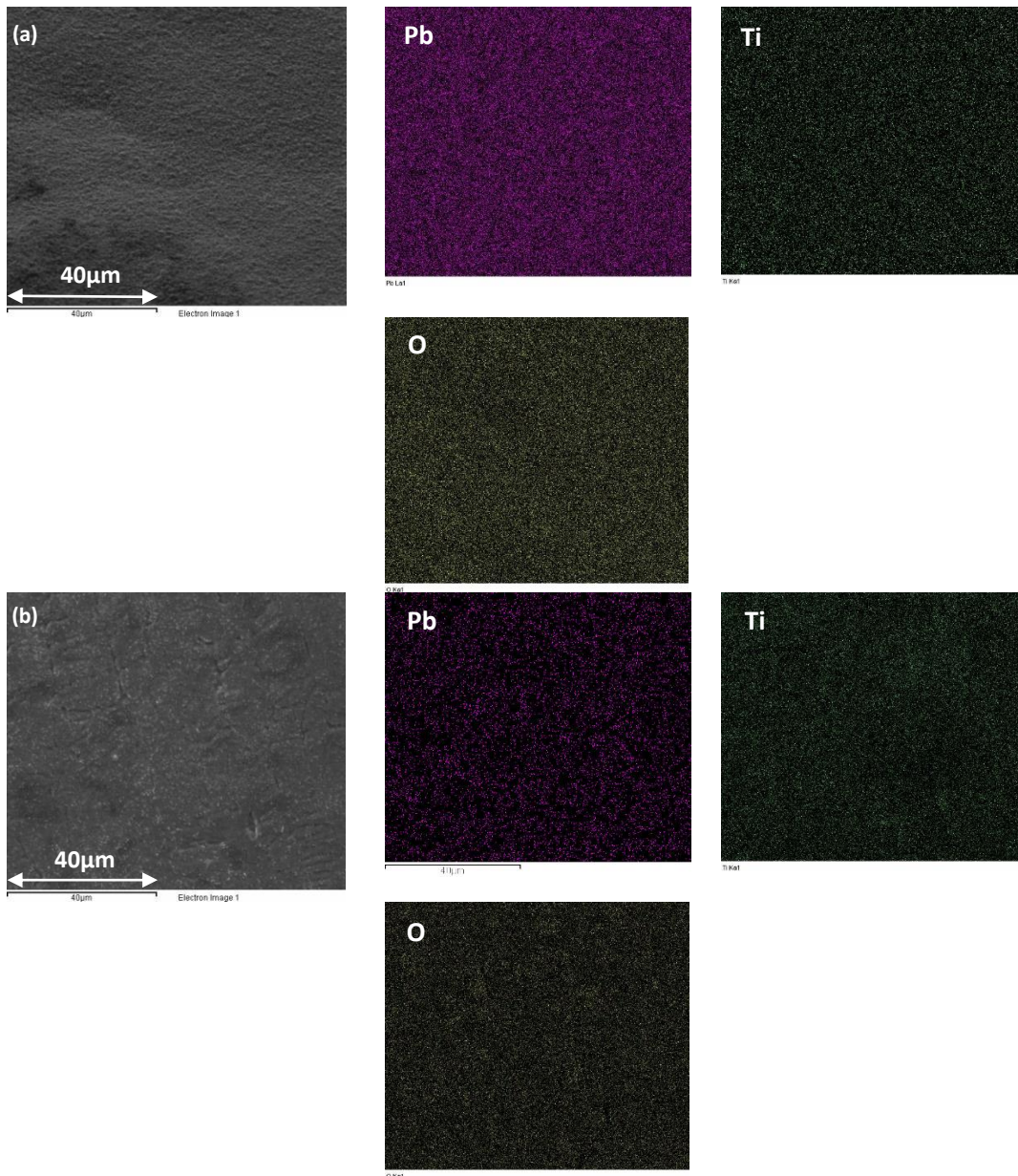


Figure VI. 5 : Analyse par spectroscopie d'énergie dispersive EDX des anodes (a) grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> et (b) grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup>.

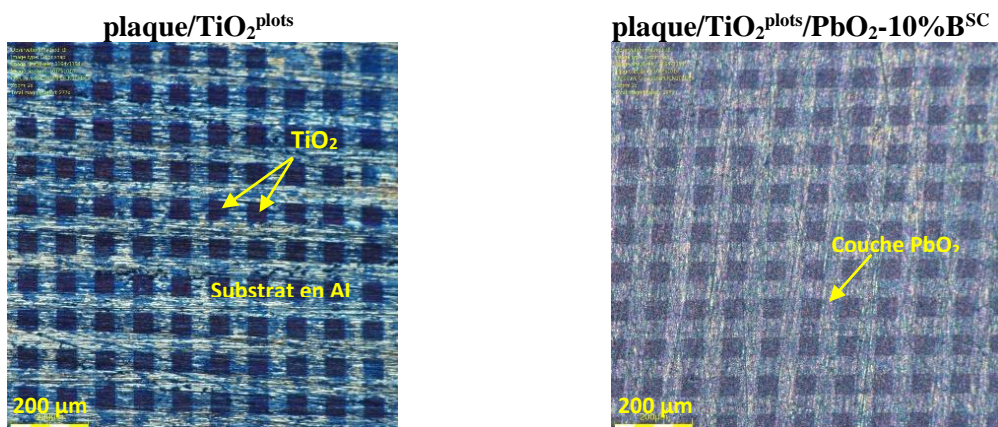


Figure VI. 6 : Observation au microscope optique numérique des réseaux de plots obtenus par photolithographie DUV déposées sur substrat plaque Al avant et après le dépôt de la couche externe de PbO<sub>2</sub> dopée au bore.

Pour l'anode plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}$ / $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}^{\text{SC}}$ , l'observation au microscope optique numérique (figure VI.6) avant et après dépôt de la couche externe de  $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}^{\text{SC}}$  a permis de mettre en évidence et de visualiser le réseau périodique de plots de  $\text{TiO}_2$ . Malgré la forte rugosité des substrats en Al et la présence des rayures suite au polissage de la surface avant le dépôt du film, la distance entre les plots de  $\text{TiO}_2$  et leur taille sont respectivement de  $100\ \mu\text{m}$  et de  $50\times 50\ \mu\text{m}^2$ , les dimensions visées (période  $100\ \mu\text{m}$  et rapport 50/50). Ces dimensions ont été estimées à partir des images de microscopie numérique (figure VI. 6) sur lesquelles les parties sombres correspondent aux plots de  $\text{TiO}_2$  et les parties plus claires correspondent au substrat.

En revanche le réseau de plots de  $\text{TiO}_2$  n'est pas visible en MEB comme en témoignent les images de la figure VI. 7, probablement en raison du faible contraste et de la rugosité élevée de la plaque en Al. Ces images montrent que la photostructuration de la couche intermédiaire a un effet sur la morphologie de surface : la dispersion des particules de  $\text{PbO}_2$  où la surface de  $\text{PbO}_2$  est devenue plus homogène et uniforme que l'anode plaque/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}^{\text{SC}}$  (figure III.12 - a).

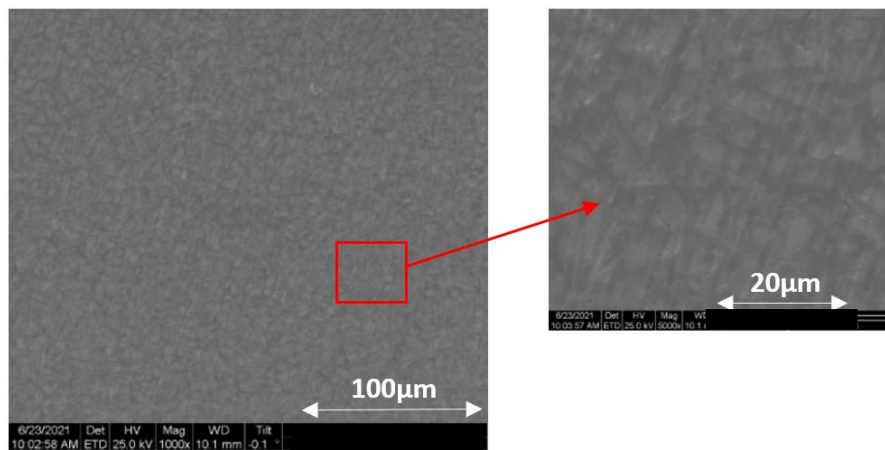


Figure VI. 7: Images MEB de l'anode plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}$ / $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}^{\text{SC}}$ .

## VI.2.2 Evaluation du comportement électrochimique à l'interface

Dans le but d'analyser et de comprendre le comportement électrochimique à l'interface du revêtement  $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}$  déposé sur la plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}$  et sur la grille/ $\text{TiO}_2$ , une étude des spectres d'impédance et des courbes de polarisations anodiques est réalisée.

Les mesures d'impédance électrochimique relatives aux anodes plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}$ / $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}^{\text{SC}}$ , grille/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}^{\text{DC}}$  et grille/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PbO}_2\text{-}10\%\text{B}^{\text{ED}}$  sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le chapitre II (Section II.3.2 page 50) et utilisées précédemment.

La figure VI. 8 correspond aux diagrammes enregistrés dans les plans de Nyquist relatifs aux différentes électrodes. Les données expérimentales ont été modélisées par deux circuits équivalents comportant les deux boucles ( $R_{\text{film}}$ ,  $Q_{\text{film}}$ ) et ( $R_{\text{tc}}$ ,  $Q_{\text{dc}}$ ) qui sont, soit en série ou soit en parallèle avec la résistance de l'électrolyte  $R_e$  comme représenté sur la figure VI. 9. La capacité du film  $C_{\text{film}}$  et de la double couche  $C_{\text{dl}}$

sont calculées en se référant à l'équation IV.10 et IV.11 mentionnées au niveau du chapitre IV. Les valeurs des meilleurs paramètres obtenus après ajustement des courbes expérimentales et celles calculées sont récapitulés dans le tableau VI. 1.

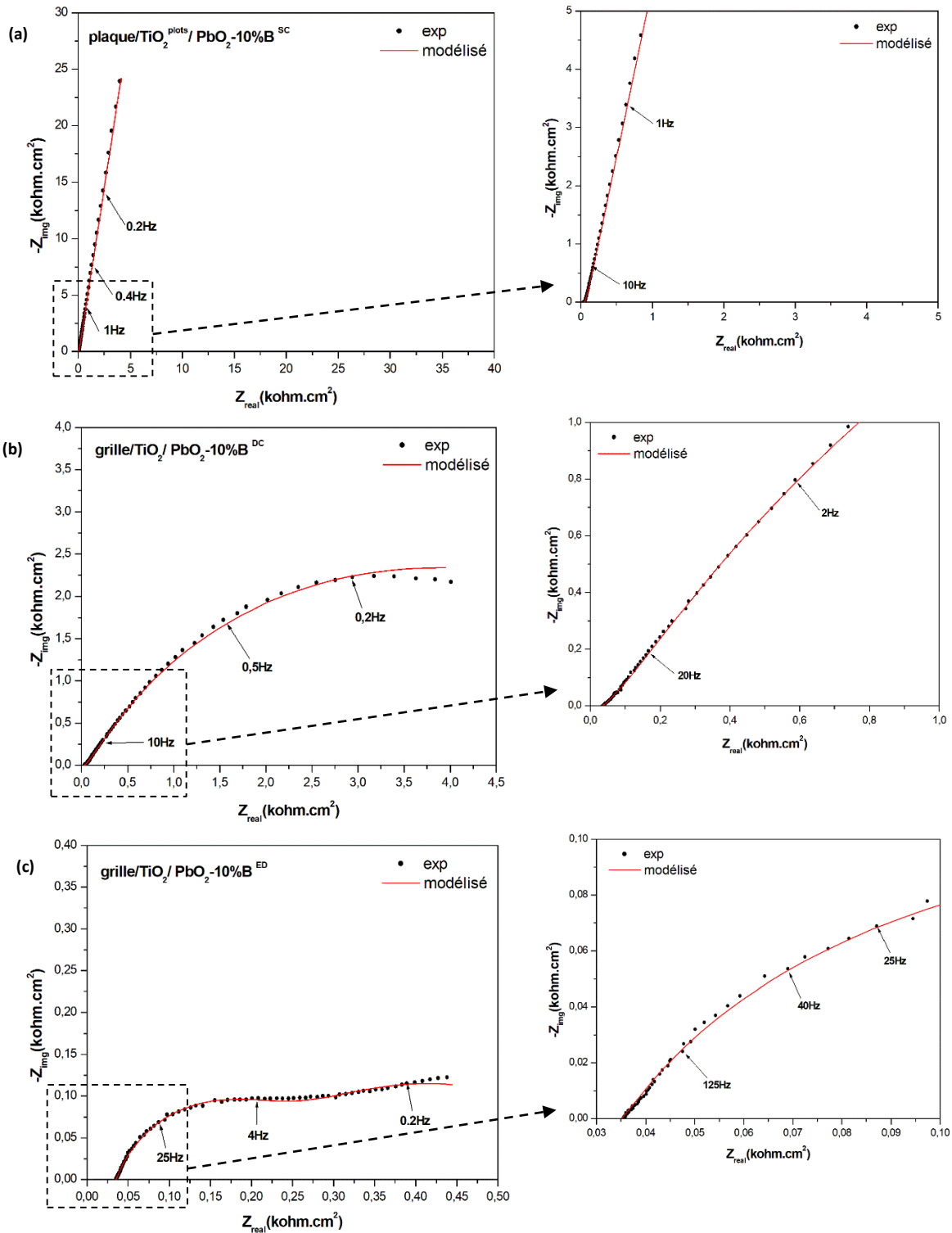


Figure VI. 8: Diagrammes de Nyquist pour les mesures d'impédance spectroscopique sur les anodes (a) plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>, (b) grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> et (c) grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup>, conditions expérimentales (électrolyte support : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M), potentiel à circuit ouvert).

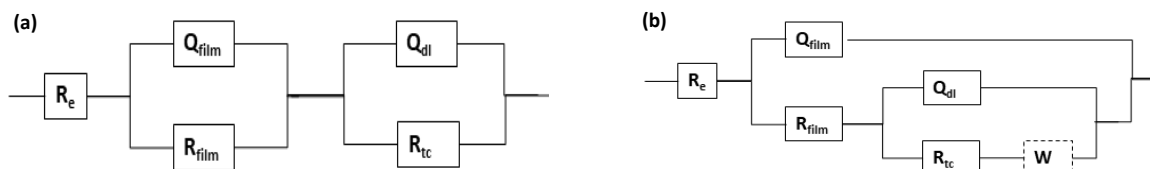


Figure VI. 9: Les circuits équivalent adoptés pour la modélisation des électrodes a) grille/TiO<sub>2</sub> /PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup>, grille/TiO<sub>2</sub> /PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> et b) plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> respectivement.

Tableau VI. 1: Les valeurs des paramètres obtenus après modélisation des données de spectroscopie d'impédance du circuit équivalent.

	plaque/TiO <sub>2</sub> <sup>plots</sup> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>SC</sup>	grille/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>DC</sup>	grille/TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> -10%B <sup>ED</sup>
<b>R<sub>e</sub>(Ω cm<sup>2</sup>)</b>	48,78	34,5	35,11
<b>Q<sub>film</sub> (S s<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	10,4×10 <sup>-6</sup>	169×10 <sup>-6</sup>	194×10 <sup>-6</sup>
<b>n</b>	0,89	0,68	0,83
<b>R<sub>film</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	15,56	8235	173,5
<b>C<sub>film</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	3,54	197	96,9
<b>Q<sub>dl</sub> (S s<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	46,6×10 <sup>-6</sup>	239×10 <sup>-6</sup>	2500×10 <sup>-6</sup>
<b>n</b>	0,88	0,60	0,58
<b>R<sub>tc</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	31,81	22,24	446,4
<b>W</b>	3,16×10 <sup>-18</sup>	-	-
<b>C<sub>dl</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	19,2	7,28	2700
<b>χ<sup>2</sup></b>	2,10×10 <sup>-3</sup>	3,11×10 <sup>-3</sup>	1,20×10 <sup>-3</sup>

D'après la figure VI. 8, on note que l'aspect des spectres d'impédance de Nyquist varie fortement en fonction de la forme du substrat employée : dans le cas de l'anode préparée sur une plaque en Al, on observe une branche infinie faisant un angle de 45° avec l'axe des réelles ce qui traduit la diffusion de Warburg  $W$ . Par contre dans le cas des électrodes développées sur les grilles, les tracés de Nyquist présentent plutôt un aspect semi-circulaire.

La comparaison de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  montre que les anodes plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> (31,81 Ω cm<sup>2</sup>) et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> (22,24 Ω cm<sup>2</sup>) possèdent une résistance plus faible que celle de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> (206,5 Ω cm<sup>2</sup>).

En revanche, la grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> possède la plus grande résistance (446,4 Ω cm<sup>2</sup>) malgré la porosité élevée du film électrodéposé. La diminution de la  $R_{tc}$  dans le cas des 2 premières anodes est associée à l'augmentation de la surface active qui elle favorise les échanges électroniques à l'interface avec l'électrolyte.

La structure du réseau de plots de l'anode plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$  offre une plus grande rugosité que l'anode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$  et par conséquent une plus grande zone de contact est disponible pour la diffusion des réactifs vers les sites actifs [219].

La faible  $R_{\text{tc}}$  de l'électrode grille/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{DC}}$  s'interprète par la structure de la grille qui favorise le processus de transfert de masse comme démontré dans le chapitre IV. Les faibles  $R_{\text{tc}}$  suggèrent que les modifications au niveau de la surface de l'anode contribuent à l'amélioration de la conductivité électrique et des caractéristiques électrocatalytiques de l'électrode [278,279].

On note également, d'après les paramètres de modélisation obtenus, que les résistances et les capacités du film au niveau des anodes grille/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{ED}}$  et grille/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{DC}}$  sont supérieures à celles de l'anode plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$ . Ce qui confirme encore une fois les résultats obtenus au chapitre IV (section IV.2) démontrant que la forme du substrat influence le comportement électrochimique de l'anode et que la couche d'oxyde déposée sur le substrat sous forme de grille présente une meilleure adhésion par rapport à celle déposée sur la plaque.

La figure VI. 10 présente les courbes de polarisation anodique mesurées à partir des expériences de voltampérométrie à balayage linéaire effectuées dans les mêmes conditions expérimentales comme détaillées dans le chapitre II. La courbe de polarisation obtenue pour la grille/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{ED}}$  est non exploitable et n'a pas été représentée.

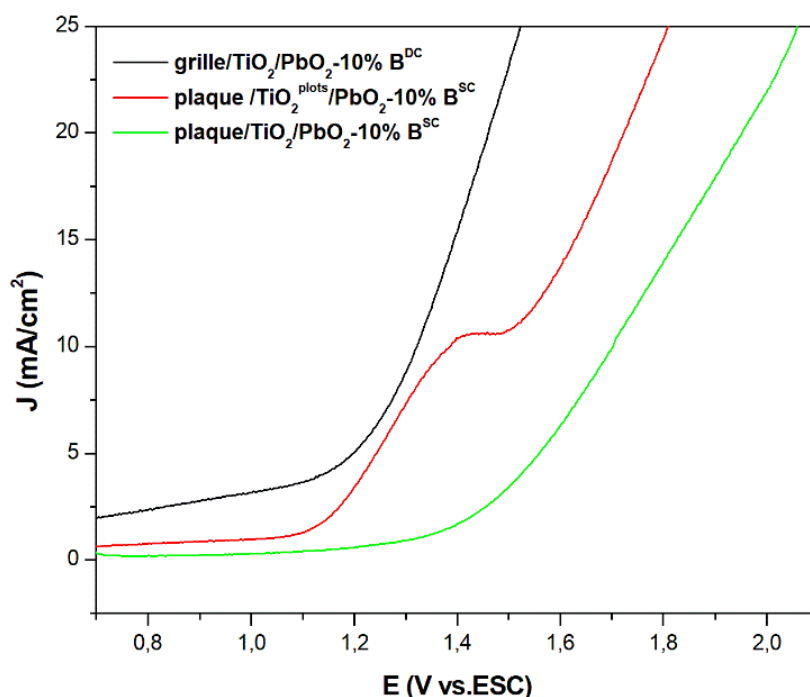


Figure VI. 10: polarisation anodique des anodes plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$ , plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$  et grille/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{DC}}$ .

Les courbes de polarisation obtenus montrent que l'aspect non uniforme de la surface de l'anode se reflète sur le comportement électrochimique. En effet, on observe une variation de la courbe de polarisation suite au dépôt du revêtement sur le substrat grille et à la photostructuration de la couche interne. L'anode grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> présente une allure similaire à celle de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> tandis que la courbe relative à l'anode plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> présente un comportement différent avec un palier qui s'étale de 1,4 V à 1,5 V. Cette différence peut être associée à la micro-structuration : au niveau de la couche externe qui présente une alternance de plots de TiO<sub>2</sub> recouverts de PbO<sub>2</sub>-10%B avec entre eux une unique couche PbO<sub>2</sub>-10%B. La courbe de polarisation obtenue reflète l'aspect « mixte » de la surface de l'anode.

Ces résultats sont en accord avec les mesures d'impédance électrochimique. Effectivement, ces anodes qui ont les plus faibles résistances au transfert de charge  $R_{tc}$  possèdent un potentiel de dégagement d'oxygène élevé. Un potentiel de dégagement d'oxygène élevé implique une faible interaction des radicaux hydroxyles avec la surface de l'anode et, par conséquent, une plus grande réactivité chimique vis-à-vis de l'oxydation des matières organiques [229,240,279]. On peut donc déduire que la photostructuration de la couche intermédiaire et le dépôt de la couche active sur le substrat grille apportent de nouvelles propriétés au matériau de l'anode qui permettent une meilleure activité électrocatalytique. Cela rend la plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> et la grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> des électrodes prometteuses pour l'oxydation des matières organiques, volet qui fait l'objet du paragraphe suivant.

### **VI.3 Etude de la dégradation de l'ampicilline au moyen des différentes anodes élaborées**

L'étude de la performance électrochimique des anodes plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>, grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> vis-à-vis de la dégradation de l'ampicilline est l'objectif de cette partie. Il s'agit de la comparer à celle des anodes optimisées précédemment.

Pour ce faire, la dépollution des eaux chargées en AMP par oxydation anodique a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les autres anodes. La concentration de l'ampicilline est déterminée à différents intervalles de temps au cours de l'électrolyse par chromatographie liquide à haute performance. Les calculs du taux d'abattement en DCO, de l'efficacité moyenne du courant et de l'énergie consommée sont également réalisés pour évaluer l'efficacité du traitement par oxydation anodique.

### VI.3.1 Evaluation de l'efficacité du courant et de l'énergie consommée à la fin du traitement

Pour évaluer le coût du traitement électrochimique au moyen de l'oxydation anodique par les différentes anodes préparées, l'efficacité moyenne du courant appliqué (ACE) et l'énergie consommée (EC) par quantité de DCO éliminée ont été calculés et les mesures sont présentés dans la figure VI. 11.

On remarque une évolution décroissante de l'ACE au cours du traitement électrochimique jusqu'à atteindre 73,71% avec l'anode plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$  et 67% avec les électrodes grille/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{DC}}$  et grille/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{ED}}$ . Cette diminution est interprétée par les réactions secondaires de l'évolution de l'oxygène lorsqu'on opère sous un régime de transfert de masse [20]. Durant la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> heure de traitement, l'ACE a dépassé les 100% avec les trois anodes. Ce résultat peut s'expliquer par la faible adsorption des radicaux hydroxyles à la surface des anodes les rendant ainsi plus réactifs vis-à-vis de l'oxydation de l'antibiotique [211]. Pour les trois anodes, le maximum du rendement est obtenu au cours des premières heures de l'électrolyse [280].

En ce qui concerne l'énergie consommée, on note que l'anode plaque/ $\text{TiO}_2^{\text{plots}}/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$  présentant l'ACE le plus élevée consomme aussi le moins d'énergie au cours du processus d'oxydation anodique et atteint après les cinq heures d'électrolyse  $0,045 \text{ kWh (g DCO)}^{-1}$ .

En résumé, les valeurs de l'ACE et l'EC obtenues avec les trois anodes sont très proches ce qui permet de déduire que la photostructuration de la couche interne et l'utilisation de substrat en AI sous forme de grille améliorent toutes les deux l'activité oxydante des anodes de même qu'elles réduisent la consommation d'énergie au cours du traitement électrochimique par rapport à l'électrode plaque/ $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2\text{-10\%B}^{\text{SC}}$  ( $0,056 \text{ kWh (g DCO)}^{-1}$ ) optimisée au niveau du chapitre précédent.

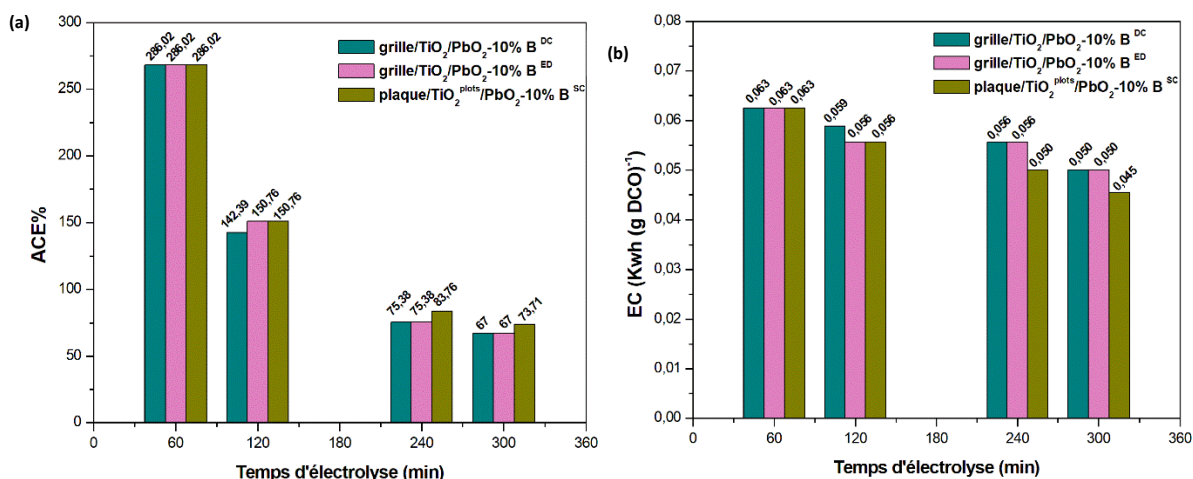


Figure VI. 11: Evolution de ACE (%) et EC (kWh (g DCO)<sup>-1</sup>) au cours de l'électrolyse de l'ampicilline sur les différentes électrodes macro et micro structurées PbO<sub>2</sub> dopée 10% au bore.



### VI.3.2 Suivi de la dégradation de l'ampicilline par CLHP et détermination du taux d'abattement en DCO au cours du traitement

La figure VI.12 montre l'évolution de la teneur en ampicilline en fonction de la nature de l'électrode employée. La concentration de l'AMP diminue plus rapidement avec la grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> suivie de la grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> puis l'anode plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> et atteint des valeurs minimales proche du zéro au bout de cinq heures de traitement. La rapidité de la cinétique de dégradation du polluant avec les anodes développées sur des substrats grilles (macro-structurés) suggère que cette structure du substrat favorise le transfert de masse tout comme le contact entre les molécules organiques et les radicaux hydroxyles et conduit à une cinétique de dégradation plus rapide.

La plus faible concentration enregistrée en fin de traitement (0,132 mg/L) est obtenue avec la grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> suivie de l'anode structurée par photolithographie DUV (0,164 mg/L) puis la grille avec le revêtement électrodéposé (0,202 mg/L).

Le suivi de la minéralisation de la matière organique globale de l'AMP et de ses sous-produits de dégradation au cours de l'oxydation anodique a été mené par l'analyse du taux d'abattement en DCO représenté sur la figure VI.12. Il montre une augmentation progressive du taux d'élimination avec les trois électrodes où l'anode plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> atteint le pourcentage d'élimination le plus élevée avec 84,62%, suivi par les deux autres grilles pour lesquelles ce pourcentage est de 76,92% et qui sont, elles plus efficaces que l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> (69,23%). Le pourcentage de minéralisation de la plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> peut être associé à la grande surface spécifique induite par la micro-structuration de la couche interne TiO<sub>2</sub> et à la faible résistance de transfert de charge déduite des mesures SIE, les deux étant bénéfiques pour la génération des radicaux hydroxyles et par conséquent pour la dégradation de l'ampicilline [278,281].

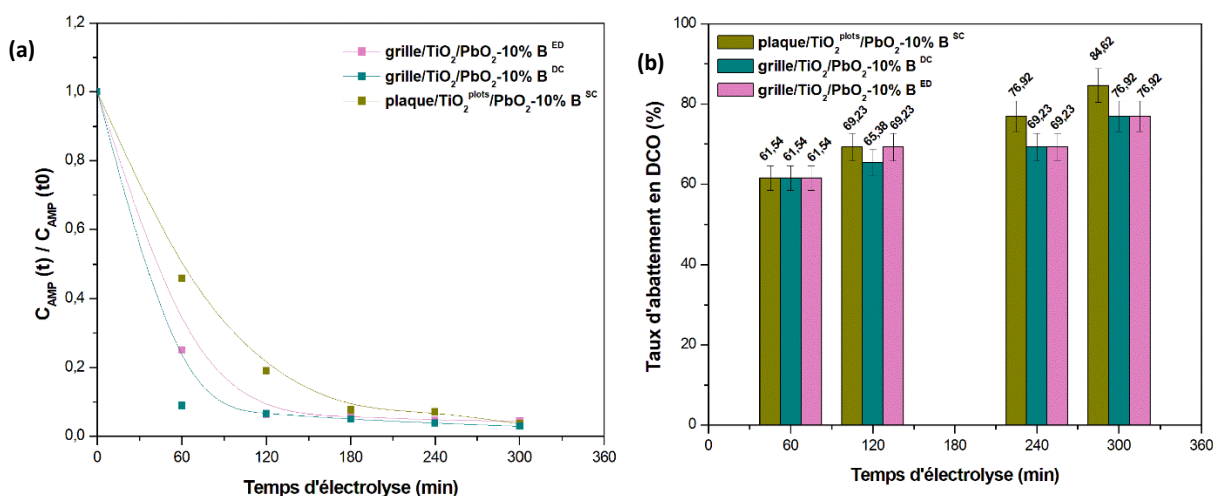


Figure VI. 12 : Evolution de la concentration de l'ampicilline et du taux d'abattement de DCO en fonction du temps d'électrolyse pour les trois anodes : plaque/TiO<sub>2</sub><sup>plots</sup>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>, grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup> et grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup>. Conditions expérimentales :  $C_{AMP} = 105 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$ .

En ce qui concerne les anodes macro-structurées grilles, elles présentent également un taux d'abattement en DCO supérieur à celui de l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> en raison de leur plus grande surface active (4,6 cm<sup>2</sup>) comparée à celle de la plaque (4 cm<sup>2</sup>). Pour la grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>DC</sup>, on peut affirmer que l'hypothèse formulée au début de ce chapitre est bien vérifiée. En effet, bien qu'il a été démontré auparavant que l'électrodéposition est la technique de dépôt la plus appropriée pour les substrats grilles, les optimisations et les modifications effectuées au niveau de la composition du matériau de l'anode ont contribué à l'amélioration des performances de dégradation de l'anode grille/PbO<sub>2</sub><sup>DC</sup> qui, suite à l'introduction d'une couche interne de TiO<sub>2</sub> et au dopage au B de la couche externe active de dioxyde de plomb, affiche le même taux d'élimination de la matière organique que la grille/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>ED</sup> en fin de traitement.

Pour résumer et conclure, la micro-structuration des revêtements déposés sur les substrats plaques et le développement des anodes sur les macro-structures grilles sont deux voies prometteuses pour le renforcement de la capacité d'oxydation électrochimique de l'ampicilline. Cela conduit à une plus large surface spécifique disponible fournissant ainsi plus de sites actifs à la surface de l'anode [279].

Ces anodes sont les plus efficaces pour la dégradation électrochimique de l'ampicilline puisqu'elles permettent d'obtenir en fin de traitement les plus faibles concentrations de l'ampicilline, le taux d'abattement en DCO pour une moindre consommation d'énergie.

## VI.4 Conclusion

La micro-structuration de la couche interne de TiO<sub>2</sub> par lithographie DUV et le dépôt d'une couche externe en dioxyde de plomb dopée au bore sur des substrats grilles a apporté de nouvelles caractéristiques au matériau de l'anode. Les plots de TiO<sub>2</sub> et la macrostructure de la grille ont réduit la résistance de transfert de charge à la surface de l'anode et le coût énergétique du traitement ainsi qu'ils ont amélioré le taux de minéralisation de la matière organique par rapport à l'anode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup>.

A la lumière des résultats obtenus au cours de ce chapitre, à part la modification de la composition de la surface, la structuration du matériau de l'anode est également un bon moyen d'augmenter et d'obtenir de meilleurs performances catalytiques.



---

Conclusion générale

-

Perspectives

---



## Conclusion générale et perspectives

La contamination des eaux par les résidus de médicaments représente une réelle menace pour l'écosystème dont une prise de conscience s'est faite au cours de ces dernières années. A ce jour, les scientifiques s'interrogent sur les effets que peuvent avoir les polluants pharmaceutiques déversés dans le milieu naturel sur la santé de l'homme et l'environnement et essaient de trouver des solutions pour pallier ce problème. Une des solutions proposées pour le traitement des eaux usées chargées en polluants pharmaceutiques est le traitement électrochimique par oxydation anodique, il a fait l'objet de cette étude.

L'objectif principal de ce travail de thèse a été de développer des anodes à base de dioxyde de plomb pour éliminer un polluant organique présent en solution aqueuse par oxydation anodique. L'ampicilline, un antibiotique appartenant à la famille des bêtalactamines, a été utilisé comme polluant type lors de cette étude.

La première partie a été dédiée au développement des anodes à base de dioxyde de plomb sur des substrats en acier inoxydable sous forme de plaques et de grilles par différentes techniques de dépôt (électrodéposition, spin-coating, dip coating) et à la caractérisation des propriétés morphologique, structurales et physico-chimiques. La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que l'aspect morphologique des films de  $PbO_2$  déposés sur les substrats plaques et grilles est indépendant de la forme du substrat et varie en fonction de la technique de dépôt utilisée. Les films électrodéposés présentaient un aspect plus rugueux que les films déposés par les techniques sol-gel spin coating et dip coating qui eux sont plutôt homogènes et uniformes. Les analyses par Diffraction Rayon X (DRX) ont révélé la présence de la phase tétragonale du dioxyde de plomb ( $\beta$ - $PbO_2$ ) avec les deux techniques de dépôts employées.

Par la suite la modification de la composition de la surface par l'introduction d'une couche interne de  $TiO_2$  entre la couche active de  $PbO_2$  et le substrat en AI et l'incorporation de différents types de dopants (B, Ga, In, Hf) dans la couche active de l'anode plaque/ $TiO_2/PbO_2^{SC}$  conduit à des changements des propriétés de l'anode. Une variation des propriétés électrochimiques, morphologiques et électroniques en fonction de la nature du dopant introduit est observée. Les résultats montrent que le dopage de la couche de dioxyde de plomb par le bore confère à l'électrode une rugosité plus importante, une meilleure conductivité électrique et une réduction de sa bande interdite.

Au niveau du quatrième chapitre, l'étude du comportement électrochimique à l'interface AI/ $PbO_2$  par la spectroscopie d'impédance électrochimique, a démontré que la technique de dépôt employée et la composition du matériau de l'anode affectent le processus de transfert d'électrons du fait des changements morphologiques et structurales survenus à la surface de l'anode. Une faible résistance de

transfert de charge et un potentiel de dégagement d'oxygène élevé sont obtenus avec l'électrode plaque/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>-10%B<sup>SC</sup> ce qui explique les meilleures performances de dégradation de l'antibiotique avec cette anode démontrées dans le cinquième chapitre par l'analyse de la demande chimique en oxygène et le suivi de la concentration de l'AMP par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP). L'introduction de la couche dioxyde de titane et le dopage au bore contribuent à l'amélioration de l'activité électrocatalytique et à l'augmentation du taux de minéralisation de la matière organique de l'anode plaque/PbO<sub>2</sub><sup>SC</sup>. Elle passe ainsi de 30,77% à 69,23%. Le calcul de l'efficacité moyenne du courant et de la consommation d'énergie a également révélé que cette anode présente la meilleure efficacité moyenne du courant (60,30%) et la plus faible consommation d'énergie (0,056 kWh (g DCO)<sup>-1</sup>).

Le dernier chapitre consacré à la structuration du matériau de l'anode a montré que la micro-structuration de la couche interne de TiO<sub>2</sub> sous forme d'un réseau de plots de taille micrométrique par lithographie DUV tout comme le dépôt des couches de dioxyde de plomb sur des substrats grilles (macro-maillage) confèrent à l'anode Al/PbO<sub>2</sub> une plus grande surface spécifique et un meilleur transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte et permet d'atteindre les meilleures performances catalytiques et le meilleur coût énergétique.

Au terme de ce travail, nous suggérons :

Une identification et quantification des composés intermédiaires apparaissant au cours de l'électrolyse ce qui permettrait de mieux évaluer la qualité de la solution électrolysée.

Une évaluation de l'efficacité de ces anodes optimisées en utilisant un effluent réel provenant par exemple des rejets hospitaliers ou des eaux usées d'industries pharmaceutiques.

La conception d'un réacteur pilote comprenant plusieurs compartiments (anode/cathode) avec les anodes optimisées est également une perspective à considérer dans le futur pour optimiser l'efficacité de ce procédé de traitement et le valider pour une utilisation à l'échelle industrielle.

Vu l'intérêt porté à l'emploi de matériaux nano et micro-structurés pour des applications environnementales au cours des dernières années, une étude plus approfondie de l'influence de la variation de la taille des plots du réseau photostructuré sur l'efficacité de dégradation du polluant organique serait également intéressante à considérer.

---

## Références bibliographiques

---





## Références bibliographiques

- [1] M.T.H. van Vliet, E.R. Jones, M. Flörke, W.H.P. Franssen, N. Hanasaki, Y. Wada, J.R. Yearsley, Global water scarcity including surface water quality and expansions of clean water technologies, *Environ. Res. Lett.* 16 (2021). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abbfc3>.
- [2] Objectif 6: Garantir l'accès de tous à des services d'alimentation en eau et d'assainissement gérés de façon durable, Nations Unies. (2021). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/fr/water-and-sanitation/>.
- [3] M. BESBES, J. CHAHED, H. SHAYEB, A. HAMDANE, L'eau en Tunisie, *Tech. l'ingénieur Technol. l'eau. base docum* (2013). <https://doi.org/10.51257/a-v1-w3005>.
- [4] N. KATERJI, L. BRUCKLER, P. DEBAEKE, L'eau, l'agriculture et l'environnement: analyse introductive à une réflexion sur la contribution de la recherche agronomique, *Courr. l'environnement l'INRA.* (2002) 39–50.
- [5] Y. Ben, M. Hu, X. Zhang, S. Wu, M.H. Wong, M. Wang, C.B. Andrews, C. Zheng, Efficient detection and assessment of human exposure to trace antibiotic residues in drinking water, *Water Res.* 175 (2020) 115699. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115699>.
- [6] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I, *Chemosphere.* 75 (2009) 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>.
- [7] B. Moslah, E. Hapeshi, A. Jrad, D. Fatta-Kassinos, A. Hedhili, Pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater samples in north-eastern Tunisia, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 18226–18241. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8902-z>.
- [8] D.G.J. Larsson, Pollution from drug manufacturing: Review and perspectives, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 369 (2014). <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0571>.
- [9] E.Y. Klein, T.P. Van Boeckel, E.M. Martinez, S. Pant, S. Gandra, S.A. Levin, H. Goossens, R. Laxminarayan, Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115 (2018) E3463–E3470. <https://doi.org/10.1073/pnas.1717295115>.
- [10] H. Olvera-Vargas, N. Gore-Datar, O. Garcia-Rodriguez, S. Mutnuri, O. Lefebvre, Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogenous and heterogenous [rad]OH, *Chem. Eng. J.* 404 (2021) 126524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126524>.
- [11] D. Seibert, C.F. Zorzo, F.H. Borba, R.M. de Souza, H.B. Quesada, R. Bergamasco, A.T. Baptista, J.J. Inticher, Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review, *Sci. Total Environ.* 748 (2020) 141527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141527>.
- [12] B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, S.P. Gumfekar, Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 109 (2016) 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>.
- [13] A.M. Jr., S.C. Oliveira, M.E. Osugi, V.S. Ferreira, F.H. Quina, R.F. Dantas, S.L. Oliveira, G.A. Casagrande, F.J. Anaissi, V.O. Silva, R.P. Cavalcante, F. Gozzi, D.D. Ramos, A.P.P. da Rosa, A.P.F. Santos, D.C. de Castro, J.A. Nogueira, Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, in: M.N. Rashed (Ed.), *Org. Pollut., IntechOpen, Rijeka*, 2013. <https://doi.org/10.5772/53188>.
- [14] Y. Deng, Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: A review, *Int. J. Environ. Waste Manag.* 4 (2009) 366–384. <https://doi.org/10.1504/IJEW.2009.027402>.
- [15] J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art, *Water. Air. Soil Pollut.* 205 (2010) 187–204. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>.
- [16] J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
- [17] P. Simon, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publis, 2004.
- [18] S. Garcia-Segura, Á.S. Lima, E.B. Cavalcanti, E. Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of pyridinium- and imidazolium-based ionic liquids in waters using a BDD/air-diffusion cell, *Electrochim. Acta.* 198 (2016) 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.057>.
- [19] J. Zhang, Y. Zhou, B. Yao, J. Yang, D. Zhi, Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique, *J. Hazard. Mater.* 418 (2021) 126313. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126313>.
- [20] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, C.H. Comminellis, Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 206–214. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00398-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00398-9).

- [21] M. Panizza, A. Kapalka, C. Comninellis, Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 2289–2295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.044>.
- [22] Y. Aimer, Traitement par oxydation électrochimique des rejets agricoles chargés en pesticides Yassine Aimer To cite this version : HAL Id : tel-02650839, (2020).
- [23] M. Wala, W. Simka, Effect of anode material on electrochemical oxidation of low molecular weight alcohols—a review, *Molecules.* 26 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26082144>.
- [24] Q. Zhuo, J. Han, J. Niu, J. Zhang, Degradation of a persistent organic pollutant perfluorooctane sulphonate with Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PbO<sub>2</sub>-PTFE anode, *Emerg. Contam.* 6 (2020) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.11.002>.
- [25] Y. Zhu, K. Jin, H. Li, H. Qian, H. Wang, L. Zhao, A novel anode with anticorrosive coating for efficient degradation of toluene, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.048>.
- [26] L. Gui, J. Peng, P. Li, R. Peng, P. Yu, Y. Luo, Electrochemical degradation of dye on TiO<sub>2</sub> nanotube array constructed anode, *Chemosphere.* 235 (2019) 1189–1196. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.170>.
- [27] Food and Agriculture Organization of the United Nations, base de données AQUASTAT, (2021). <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html?lang=fr>.
- [28] Cartographie des risques de pénurie d'eau dans le monde-Aqueduct Water Risk Atlas, (n.d.). [https://www.wri.org/applications/aqueduct/water-risk-atlas/#/?advanced=false&basemap=hydro&indicator=w\\_awr\\_def\\_tot\\_cat&lat=30&lng=-80&mapMode=view&month=1&opacity=0.5&ponderation=DEF&predefined=false&projection=absoluted&scenario=optimistic&scope=baseline&](https://www.wri.org/applications/aqueduct/water-risk-atlas/#/?advanced=false&basemap=hydro&indicator=w_awr_def_tot_cat&lat=30&lng=-80&mapMode=view&month=1&opacity=0.5&ponderation=DEF&predefined=false&projection=absoluted&scenario=optimistic&scope=baseline&).
- [29] N. Chèvre, E. Suren, Alerte aux micropolluants: pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l'environnement, Presses polytechniques et universitaires romandes, collection le savoir Suisse, 2011.
- [30] M.C. Danner, A. Robertson, V. Behrends, J. Reiss, Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects, *Sci. Total Environ.* 664 (2019) 793–804. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.406>.
- [31] M. Harrabi, S. Varela Della Giustina, F. Aloulou, S. Rodriguez-Mozaz, D. Barceló, B. Elleuch, Analysis of multiclass antibiotic residues in urban wastewater in Tunisia, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 10 (2018) 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.006>.
- [32] Workshop: Elaboration d'un Plan d'Action National de lutte contre l'Antibiorésistance, 2017. <http://www.dpm.tn/images/pdf/atelier170317/ws-atr-17-03-2017-cr.pdf>.
- [33] Rapport scientifique de la journée mondiale 2016 des droits des consommateurs « Aliments sans ATB » ou « Du mésusage des ATB », Tunis, 2016.
- [34] S. Aydın, F. Bedük, A. Ulvi, M.E. Aydın, Simple and effective removal of psychiatric pharmaceuticals from wastewater treatment plant effluents by magnetite red mud nanoparticles, *Sci. Total Environ.* 784 (2021) 147174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147174>.
- [35] P.J. Phillips, S.G. Smith, D.W. Kolpin, S.D. Zaugg, H.T. Buxton, E.T. Furlong, K. Esposito, B. Stinson, Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater treatment plant effluents, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4910–4916. <https://doi.org/10.1021/es100356f>.
- [36] J. Fick, H. Söderström, R.H. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, D.G.J. Larsson, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production CONTAMINATION OF SURFACE, GROUND, AND DRINKING WATER FROM PHARMACEUTICAL PRODUCTION, *Environ. Toxicol. Chem.* 28 (2009) 2522–2527.
- [37] K.K., A. Al-Ahmada, V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere.* 40 (2000) 701–710. [https://doi.org/10.1016/s0016-5085\(19\)31851-7](https://doi.org/10.1016/s0016-5085(19)31851-7).
- [38] A. Joss, S. Zabczynski, A. Göbel, B. Hoffmann, D. Löffler, C.S. McArdell, T.A. Ternes, A. Thomsen, H. Siegrist, Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme, *Water Res.* 40 (2006) 1686–1696. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.014>.
- [39] J.T. Yu, E.J. Bouwer, M. Coelhan, Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent, *Agric. Water Manag.* 86 (2006) 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.06.015>.
- [40] T.A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.* 32 (1998) 3245–3260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2).
- [41] T.A. Ternes, R. Hirsch, Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2741–2748. <https://doi.org/10.1021/es991118m>.
- [42] G. Hamscher, H.T. Pawelzick, H. Höper, H. Nau, Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure, *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 861–868. <https://doi.org/10.1897/04-182R.1>.

- [43] F. Sacher, F.T. Lange, H.J. Brauch, I. Blankenhorn, Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany, *J. Chromatogr. A.* 938 (2001) 199–210. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01266-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01266-3).
- [44] S. Bartelt-Hunt, D.D. Snow, T. Damon-Powell, D. Miesbach, Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities, *J. Contam. Hydrol.* 123 (2011) 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.12.010>.
- [45] T. Kivits, H.P. Broers, H. Beeltje, M. van Vliet, J. Griffioen, Presence and fate of veterinary antibiotics in age-dated groundwater in areas with intensive livestock farming, *Environ. Pollut.* 241 (2018) 988–998. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.085>.
- [46] S. Webb, T. Ternes, M. Gibert, K. Olejniczak, Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water, *Toxicol. Lett.* 142 (2003) 157–167. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(03\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(03)00071-7).
- [47] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis, Pharmaceuticals: A threat to drinking water?, *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.001>.
- [48] D. Simazaki, R. Kubota, T. Suzuki, M. Akiba, T. Nishimura, S. Kunikane, Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health, *Water Res.* 76 (2015) 187–200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.059>.
- [49] D.C. Simon, M. John, B. John, Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment., *Mar. Pollut. Bull.* 51 (2005) 218–223.
- [50] L.H.M.L.M. Santos, M. Gros, S. Rodriguez-Mozaz, C. Delerue-Matos, A. Pena, D. Barceló, M.C.B.S.M. Montenegro, Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals, *Sci. Total Environ.* 461–462 (2013) 302–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077>.
- [51] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II, *Chemosphere.* 75 (2009) 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.006>.
- [52] L. Tahrani, J. Van Lo, R. Anthonissen, L. Verschaeve, H. Ben Mansour, T. Reyns, Identification and risk assessment of human and veterinary antibiotics in the wastewater treatment plants and the adjacent sea in Tunisia, *Water Sci. Technol.* 76 (2017) 3000–3021. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.465>.
- [53] H. Khazri, S. Ben Hassine, I. Ghorbel–Abid, R. Kalfat, M. Trabelsi-Ayadi, Presence of carbamazepine, naproxen, and ibuprofen in wastewater from northern Tunisia, *Environ. Forensics.* 20 (2019) 121–128. <https://doi.org/10.1080/15275922.2019.1597779>.
- [54] J. Wang, S. Li, Y. Zhu, J. Guo, J. Liu, B. He, Targeted eco-pharmacovigilance as an optimized management strategy for adverse effects of pharmaceuticals in the environment, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 82 (2021) 103565. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103565>.
- [55] P.K. Thai, L.X. Ky, V.N. Binh, P.H. Nhung, P.T. Nhan, N.Q. Hieu, N.T.T. Dang, N.K.B. Tam, N.T.K. Anh, Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam, *Sci. Total Environ.* 645 (2018) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.126>.
- [56] D.G.J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>.
- [57] K. Wang, T. Zhuang, Z. Su, M. Chi, H. Wang, Antibiotic residues in wastewaters from sewage treatment plants and pharmaceutical industries: Occurrence, removal and environmental impacts, *Sci. Total Environ.* 788 (2021) 147811. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147811>.
- [58] H.A.J. Marie, R.O. Anne, A.U. Michel, RAPPORT de l'Académie nationale de Pharmacie « MÉDICAMENTS ET ENVIRONNEMENT », 2008.
- [59] S. Rodriguez-Mozaz, I. Vaz-Moreira, S. Varela Della Giustina, M. Llorca, D. Barceló, S. Schubert, T.U. Berendonk, I. Michael-Kordatou, D. Fatta-Kassinos, J.L. Martinez, C. Elpers, I. Henriques, T. Jaeger, T. Schwartz, E. Paulshus, K. O'Sullivan, K.M.M. Pärnänen, M. Virta, T.T. Do, F. Walsh, C.M. Manaia, Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment, *Environ. Int.* 140 (2020) 105733. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105733>.
- [60] O. Cardoso, J.M. Porcher, W. Sanchez, Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment contamination: Review of evidence and need for knowledge, *Chemosphere.* 115 (2014) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.004>.
- [61] A. Montiel, Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d'hôpitaux, *Environ. Risques Sante.* 5 (2006) 296–300.
- [62] S. Zabczynski, New strategies for minimise PPs discharge. Commission Européenne (Knappe), Bruxelles, 2008.
- [63] M. Bocaly, Synthèse documentaire: Impacts des sur l'eau et les pharmaceutiques substances milieux aquatiques, 2010.
- [64] B. Seddik- Khodja, Élimination d'Antibiotiques des eaux épurées de la STEP de Tiaret, Université des Sciences et de la Technologies d'Oran Mohamed Boudiaf, 2015. <http://www.univ->

- usto.dz/theses\_en\_ligne/doc\_num.php?explnum\_id=2613.
- [65] D. Archundia Peralta, Etude du devenir et de l'impact des antibiotiques à l'échelle d'un bassin versant : application au bassin versant du Katari ( Bolivie ), 2016.
- [66] D. Azanu, B. Styryshave, G. Darko, J.J. Weisser, R.C. Abaidoo, Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana, *Sci. Total Environ.* 622–623 (2018) 293–305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.287>.
- [67] J.M. Cha, S. Yang, K.H. Carlson, Trace determination of  $\beta$ -lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1115 (2006) 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.086>.
- [68] F.O. Agunbiade, B. Moodley, Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa, *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 36–46. <https://doi.org/10.1002/etc.3144>.
- [69] C.X.C.A. Aris, E.L.Y.Z.Z. Noor, Evaluation of the occurrence of antibiotics at different treatment stages of decentralised and conventional sewage treatment plants, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03519-4>.
- [70] T. Stachurová, H. Píková, M. Bartas, J. Semerád, K. Svobodová, K. Malachová, Beta-lactam resistance development during the treatment processes of municipal wastewater treatment plants, *Chemosphere.* 280 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130749>.
- [71] R. Zafar, S. Bashir, D. Nabi, M. Arshad, Occurrence and quantification of prevalent antibiotics in wastewater samples from Rawalpindi and Islamabad, Pakistan, *Sci. Total Environ.* 764 (2021) 142596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142596>.
- [72] L. Jiang, X. Hu, D. Yin, H. Zhang, Z. Yu, Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China, *Chemosphere.* 82 (2011) 822–828. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.028>.
- [73] J. Feitosa-Felizzola, S. Chiron, Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France), *J. Hydrol.* 364 (2009) 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.10.006>.
- [74] X.S. Miao, F. Bishay, M. Chen, C.D. Metcalfe, Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3533–3541. <https://doi.org/10.1021/es030653q>.
- [75] M. Östman, R.H. Lindberg, J. Fick, E. Björn, M. Tysklind, Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater, *Water Res.* 115 (2017) 318–328. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.011>.
- [76] N.H. Tran, H. Chen, M. Reinhard, F. Mao, K.Y.H. Gin, Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes, *Water Res.* 104 (2016) 461–472. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.040>.
- [77] M.J. García-Galán, M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló, Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin. Removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment., *Environ. Int.* 37 (2011) 462–473. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.11.011>.
- [78] M. Ashfaq, K. Nawaz Khan, M. Saif Ur Rehman, G. Mustafa, M. Faizan Nazar, Q. Sun, J. Iqbal, S.I. Mulla, C.P. Yu, Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 136 (2017) 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.10.029>.
- [79] A. Nikravan, Afsoun, Amoxicillin And Ampicillin Removal From Wastewater by Fenton and Photo-Fenton Processes, (2015) 122. <http://www.openaccess.hacettepe.edu.tr:8080/xmlui/handle/11655/2661>.
- [80] E.A. Boge, P. Nyongesa, P. Okoth, A.W. Sifuna, Biofilms and Antimicrobial Susceptibility Profiles of *Escherichia coli* Recovered from Wastewater Treatment Plants in Kakamega Municipality, Kenya, *Egypt. J. Microbiol.* 0 (2021) 0–0. <https://doi.org/10.21608/ejm.2021.41683.1171>.
- [81] A. Carius, Les produits pharmaceutiques dans l' environnement – - perspective à l' échelle mondiale Présence , effets , et action concertée - potentielle au titre de la SAICM, (n.d.).
- [82] Y. Ben, C. Fu, M. Hu, L. Liu, M.H. Wong, C. Zheng, Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review, *Environ. Res.* 169 (2019) 483–493. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.11.040>.
- [83] B. Coignard, Antimicrobial resistance is one of the main threats to public health in France and worldwide, *Bull. Acad. Natl. Med.* 203 (2019) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.banm.2019.02.006>.
- [84] E.R. Kabir, M.S. Rahman, I. Rahman, A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 40 (2015) 241–258. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.06.009>.
- [85] R. Nassar, Transformation de résidus de médicaments par chloration ou photoréaction en solution aqueuse, Université de Bordeaux, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01424140>.

- [86] S. Ganiyu, Electrochemical Advanced Oxidation Processes for removal of Pharmaceuticals from water : Performance studies for sub-stoichiometric titanium oxide anode and hierarchical layered double hydroxide modified carbon felt cathode, Université Paris-Est, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01540817>.
- [87] R. Nassar, Transformation de résidus de médicaments par chloration ou photoréaction en solution aqueuse To cite this version : HAL Id : tel-01424140 L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX Chimie Analytique et Environnement, (2017).
- [88] S. Ganiyu, Electrochemical Advanced Oxidation Processes for removal of Pharmaceuticals from water : Performance studies for sub-stoichiometric titanium oxide anode and hierarchical layered double hydroxide modified carbon felt cathode Soliu Ganiyu To cite this versi, (2016) 1–203. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01540817>.
- [89] Rapport de l'académie nationale de Pharmacie «Médicaments et environnement », France, 2019.
- [90] Plan d'action mondial pour combattre la résistance aux antimicrobiens, OMS, 26 mai 2015, 2015. <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/249548/9789242509762-fre.pdf?sequence=1>.
- [91] Plan d'action national de lutte contre la résistance aux antimicrobiens en Tunisie, 2019. [https://cdn.who.int/media/docs/default-source/antimicrobial-resistance/amr-spc-npm/nap-library/30-aout-2019-version-finale-plan-national-de-lutte-contre-l-antibioresistance.pdf?sfvrsn=1017559e\\_1&download=true](https://cdn.who.int/media/docs/default-source/antimicrobial-resistance/amr-spc-npm/nap-library/30-aout-2019-version-finale-plan-national-de-lutte-contre-l-antibioresistance.pdf?sfvrsn=1017559e_1&download=true).
- [92] S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2138–2146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.015>.
- [93] K.E. Lee, N. Morad, T.T. Teng, B.T. Poh, Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 370–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>.
- [94] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation, *Environ. Technol.* 27 (2006) 183–192. <https://doi.org/10.1080/09593332708618632>.
- [95] H. Dhaouadi, Traitement des eaux usées urbaines et les procédés biologiques d'épuration, *Panor. l'environnement.* (2016) 40–41.
- [96] D.K. Kanaujiya, T. Paul, A. Sinharoy, K. Pakshirajan, Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review, *Curr. Pollut. Reports.* 5 (2019) 112–128. <https://doi.org/10.1007/s40726-019-00110-x>.
- [97] B. Huang, H.C. Wang, D. Cui, B. Zhang, Z.B. Chen, A.J. Wang, Treatment of pharmaceutical wastewater containing B-lactams antibiotics by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR), *Chem. Eng. J.* 341 (2018) 238–247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.149>.
- [98] A. Joss, E. Keller, A.C. Alder, A. Göbel, C.S. McArdell, T. Ternes, H. Siegrist, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Res.* 39 (2005) 3139–3152. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.031>.
- [99] Y. Guo, P.S. Qi, Y.Z. Liu, A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 63 (2017) 0–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/63/1/012025>.
- [100] R. Of, T. From, I. Wastewater, U. Reverse, O. Technology, *Plant Archives REMOVAL OF TETRACYCLINE FROM INDUSTRIAL WASTEWATER*, 21 (2021) 1108–1113.
- [101] M. Gholami, R. Mirzaei, R.R. Kalantary, A. Sabzali, F. Gatei, Performance evaluation of reverse osmosis technology for selected antibiotics removal from synthetic pharmaceutical wastewater, *Iran. J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 9 (2012) 10–12. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-19>.
- [102] J.H. Al-Rifai, H. Khabbaz, A.I. Schäfer, Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems, *Sep. Purif. Technol.* 77 (2011) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.020>.
- [103] S. zhong Li, X. yan Li, D. zuo Wang, Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics, *Sep. Purif. Technol.* 34 (2004) 109–114. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00184-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00184-9).
- [104] J. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, D. Barceló, Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment, *Water Res.* 42 (2008) 3601–3610. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.020>.
- [105] H.R. Pouretedal, N. Sadegh, Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *J. Water Process Eng.* 1 (2014) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>.
- [106] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Res.* 43 (2009) 2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>.
- [107] G. Hey, R. Grabic, A. Ledin, J. la Cour Jansen, H.R. Andersen, Oxidation of pharmaceuticals by chlorine

- dioxide in biologically treated wastewater, *Chem. Eng. J.* 185–186 (2012) 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.093>.
- [108] M.M. Huber, S. Korhonen, T.A. Ternes, U. Von Gunten, Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide, *Water Res.* 39 (2005) 3607–3617. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.040>.
- [109] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501–551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
- [110] E.A. Serna-Galvis, J.F. Guateque-Londoño, J. Silva-Agrede, J. Porras, Y. Ávila-Torres, R.A. Torres-Palma, Superior selectivity of high-frequency ultrasound toward chlorine containing-pharmaceuticals elimination in urine: A comparative study with other oxidation processes through the elucidation of the degradation pathways, *Ultrason. Sonochem.* 80 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105814>.
- [111] J. Tarkwa, Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidar et le procédé photo-Fenton : optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants, (2019) 151.
- [112] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *J. Environ. Manage.* 219 (2018) 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.
- [113] J. Wang, R. Zhuan, Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, *Sci. Total Environ.* 701 (2020) 135023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>.
- [114] L. Feng, E.D. van Hullebusch, M.A. Rodrigo, G. Esposito, M.A. Oturan, Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 944–964. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061>.
- [115] W.H. Glaze, J. Kang, H. Douglas, The chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone , Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.* (2008) 335–352. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [116] A. Tufail, W.E. Price, F.I. Hai, A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes, *Chemosphere.* (2020) 127460. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127460>.
- [117] E. Manuel, C. Correa, M.F.A. Franco, C.F. González, Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water . An Overview, *Water.* (2020) 1–57. <https://doi.org/10.3390/w12010102>.
- [118] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels Samiha Hammami To cite this version : HAL Id : tel-00740155 Université Paris-Est Étude de dégradation des colorants , (2012).
- [119] V. Flotron, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles, 2004. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001190/document>.
- [120] A.J. dos Santos, M.S. Kronka, G. V. Fortunato, M.R.V. Lanza, Recent advances in electrochemical water technologies for the treatment of antibiotics: A short review, *Curr. Opin. Electrochem.* 26 (2021) 100674. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100674>.
- [121] M. hui Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. xi Wang, D. Meng, A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective, *Sci. Total Environ.* 670 (2019) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.
- [122] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, M.M. Eltoukhy, The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.068>.
- [123] A.G. Trovó, S.A.S. Melo, R.F.P. Nogueira, Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-Application to sewage treatment plant effluent, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 198 (2008) 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.03.011>.
- [124] I. Kim, H. Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environ. Int.* 35 (2009) 793–802. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.003>.
- [125] Y. Ji, Y. Yang, L. Zhou, L. Wang, J. Lu, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Photodegradation of sulfasalazine and its human metabolites in water by UV and UV/peroxydisulfate processes, *Water Res.* 133 (2018) 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.047>.
- [126] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, D.J.H. Harmsen, E.F. Beerendonk, Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Res.* 47 (2013) 5876–5888. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.008>.
- [127] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, J. Qu, M. Yang, Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with

- UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Res.* 43 (2009) 1766–1774. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.008>.
- [128] E.A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo-Aguirre, O.A. Flórez-Acosta, R.A. Torres-Palma, High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water, *Ultrason. Sonochem.* 31 (2016) 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.007>.
- [129] A. Fraiese, V. Naddeo, C.S. Uyguner-Demirel, M. Prado, A. Cesaro, T. Zarra, H. Liu, V. Belgiorno, F. Ballesteros, Removal of emerging contaminants in wastewater by sonolysis, photocatalysis and ozonation, *Glob. Nest J.* 21 (2019) 98–105. <https://doi.org/10.30955/gnj.002625>.
- [130] R. Kıdak, Ş. Doğan, Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.033>.
- [131] O. Dia, P. Drogui, R. Dubé, Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d' enfouissement sanitaires - revue de littérature Use of electrochemical processes and their, *J. Water Sci.* (2020).
- [132] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants | Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfr, *Rev. Des Sci. l'Eau.* 22 (2009).
- [133] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Université de Marne la Vallée, 2008. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00740155>.
- [134] Karama jardak, Développement D' Un Procédé D' Oxydation Electro - Catalytique Pour La Dégradation De L' Éthylène Glycol, Développement D'Un Procédé D'Oxydation Electrochimique Pour La Dégradation L'Éthylène Glycol. (n.d.) 14.
- [135] A.N. Subba Rao, V.T. Venkatarangiah, Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 3197–3217. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2313-6>.
- [136] F. Sopaj, Study of the influence of electrode material in the application of electrochemical advanced oxidation processes to removal of pharmaceutical pollutants from water, (2013).
- [137] M. Panizza, G. Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>.
- [138] Y. Juang, E. Nurhayati, C. Huang, J.R. Pan, S. Huang, A hybrid electrochemical advanced oxidation/microfiltration system using BDD/Ti anode for acid yellow 36 dye wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 120 (2013) 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.042>.
- [139] G.R. Salazar-Banda, G. de O.S. Santos, I.M. Duarte Gonzaga, A.R. Dória, K.I. Barrios Eguiluz, Developments in electrode materials for wastewater treatment, *Curr. Opin. Electrochem.* 26 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100663>.
- [140] Y. Jiang, H. Zhao, J. Liang, L. Yue, T. Li, Y. Luo, Q. Liu, S. Lu, A.M. Asiri, Z. Gong, X. Sun, Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review, *Electrochem. Commun.* 123 (2021) 106912. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>.
- [141] Y. Mu, C. Huang, H. Li, L. Chen, D. Zhang, Z. Yang, Electrochemical degradation of ciprofloxacin with a Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrode: Performance, influencing factors and degradation pathways, *RSC Adv.* 9 (2019) 29796–29804. <https://doi.org/10.1039/c9ra04860j>.
- [142] I. Elaissoui, H. Akrouf, S. Grassini, D. Fulginiti, L. Bousselmi, Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO<sub>2</sub> anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye, *Chemosphere.* 217 (2019) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.161>.
- [143] S. Boukhchina, H. Akrouf, D. Berling, L. Bousselmi, Highly efficient modified lead oxide electrode using a spin coating/electrodeposition mode on titanium for electrochemical treatment of pharmaceutical pollutant, *Chemosphere.* 221 (2019) 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.057>.
- [144] R. Kaur, J.P. Kushwaha, N. Singh, Electro-oxidation of Ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO<sub>2</sub> anode: Evaluation and mechanistic approach, *Chemosphere.* 193 (2018) 685–694. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.065>.
- [145] E. Chatzisyneon, A. Dimou, D. Mantzavinos, A. Katsaounis, Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO<sub>2</sub> anode, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.117>.
- [146] H. Xu, Q. Zhang, W. Yan, W. Chu, L. Zhang, Preparation and characterization of PbO<sub>2</sub> electrodes doped with TiO<sub>2</sub> and its degradation effect on azo dye wastewater, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 5382–5395.
- [147] I. Elaissoui, H. Akrouf, L. Bousselmi, Interface behavior of PbO<sub>2</sub> on pure lead and stainless steel as anode for dye degradation, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 16161–16176. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1079250>.



- [148] Y. Song, G. Wei, R. Xiong, Structure and properties of PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> anodes on stainless steel, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7022–7027. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.024>.
- [149] I. Elaissaoui, H. Akrouf, S. Grassini, D. Fulginiti, L. Bousselmi, Role of SiO<sub>x</sub> interlayer in the electrochemical degradation of Amaranth dye using SS/PbO<sub>2</sub> anodes, *Mater. Des.* 110 (2016) 633–643. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.044>.
- [150] M. Panizza, I. Sirés, G. Cerisola, Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 923–929. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9497-3>.
- [151] W. Mindt, Electrical Properties of Electrodeposited PbO[sub 2] Films, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1076. <https://doi.org/10.1149/1.2412217>.
- [152] N.A. Hampson, Carr, Hampson - 1972 - Lead dioxide electrode, 157 (1972).
- [153] N. Abu Ghalwa, H.M. Abu-Shawish, M.T. Hassan, H. Al Harazeen, Determinan of Electrochemical Degradation of E102 Dye at Lead Dioxide Carbon Electrodes Using Some Potentiometric and Spectrophotometric Methods, *Chem. J.* 03 (2013) 1–6.
- [154] H.M. Zeyada, M.M. Makhoulf, Role of annealing temperatures on structure polymorphism, linear and nonlinear optical properties of nanostructure lead dioxide thin films, *Opt. Mater. (Amst).* 54 (2016) 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.031>.
- [155] L. Zhang, L. Xu, J. He, J. Zhang, Preparation of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration, *Electrochim. Acta.* 117 (2014) 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.117>.
- [156] Z. Zhang, G. Yi, P. Li, X. Wang, X. Wang, C. Zhang, Y. Zhang, Recent progress in engineering approach towards the design of PbO<sub>2</sub>-based electrodes for the anodic oxidation of organic pollutants, *J. Water Process Eng.* 42 (2021) 102173. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102173>.
- [157] H. Bi, C. Yu, W. Gao, P. Cao, Physicochemical characterisation of electrosynthesized lead dioxide coatings on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb substrates, *Electrochim. Acta.* 113 (2013) 446–453. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.133>.
- [158] X. Xing, J. Ni, X. Zhu, Y. Jiang, J. Xia, Maximization of current efficiency for organic pollutants oxidation at BDD, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub>, and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb anodes, *Chemosphere.* 205 (2018) 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.090>.
- [159] H. Lin, J. Niu, S. Ding, L. Zhang, Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/MnO<sub>2</sub> anodes, *Water Res.* 46 (2012) 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.053>.
- [160] C. bin Tang, Y. xuan Lu, F. Wang, H. Niu, L. hua Yu, J. qin Xue, Influence of a MnO<sub>2</sub>-WC interlayer on the stability and electrocatalytic activity of titanium-based PbO<sub>2</sub> anodes, *Electrochim. Acta.* 331 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135381>.
- [161] X. Duan, J. Li, W. Liu, L. Chang, C. Yang, Fabrication and characterization of a novel PbO<sub>2</sub> electrode with a CNT interlayer, *RSC Adv.* 6 (2016) 28927–28936. <https://doi.org/10.1039/c6ra02857h>.
- [162] L. Yu, J. Xue, L. Zhang, C. Tang, Y. Guo, Fabrication of a stable Ti/Pb-TiO<sub>x</sub>NWs/PbO<sub>2</sub> anode and its application in benzoquinone degradation, *Electrochim. Acta.* 368 (2021) 137532. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137532>.
- [163] Y. Xia, X. Bian, Y. Xia, W. Zhou, L. Wang, S. Fan, P. Xiong, T. Zhan, Q. Dai, J. Chen, Effect of indium doping on the PbO<sub>2</sub> electrode for the enhanced electrochemical oxidation of aspirin: An electrode comparative study, *Sep. Purif. Technol.* 237 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116321>.
- [164] Q. Dai, J. Zhou, M. Weng, X. Luo, D. Feng, J. Chen, Electrochemical oxidation metronidazole with Co modified PbO<sub>2</sub> electrode: Degradation and mechanism, *Sep. Purif. Technol.* 166 (2016) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.028>.
- [165] X. Bian, Y. Xia, T. Zhan, L. Wang, W. Zhou, Q. Dai, J. Chen, Electrochemical removal of amoxicillin using a Cu doped PbO<sub>2</sub> electrode: Electrode characterization, operational parameters optimization and degradation mechanism, *Chemosphere.* 233 (2019) 762–770. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.226>.
- [166] J. Chen, Y. Xia, Q. Dai, Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO<sub>2</sub> electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism, *Electrochim. Acta.* 165 (2015) 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.029>.
- [167] M. Panizza, A. Barbucci, R. Ricotti, G. Cerisola, Electrochemical degradation of methylene blue, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 382–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.10.010>.
- [168] Y. Zhang, P. He, L. Jia, C. Li, H. Liu, S. Wang, S. Zhou, F. Dong, Ti/PbO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite based electrode for highly efficient electrocatalytic degradation of alizarin yellow R, *J. Colloid Interface Sci.* 533 (2019) 750–761. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.003>.
- [169] J. Teng, G. Liu, J. Liang, S. You, Electrochemical oxidation of sulfadiazine with titanium suboxide mesh anode, *Electrochim. Acta.* 331 (2020) 135441. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135441>.
- [170] X. Sui, X. Duan, F. Xu, L. Chang, Fabrication of three-dimensional networked PbO<sub>2</sub> anode for

- electrochemical oxidation of organic pollutants in aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 100 (2019) 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.007>.
- [171] Y. Samet, L. Agengui, R. Abdelhédi, Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 650 (2010) 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.08.008>.
- [172] Q. Li, Q. Zhang, H. Cui, L. Ding, Z. Wei, J. Zhai, Fabrication of cerium-doped lead dioxide anode with improved electrocatalytic activity and its application for removal of Rhodamine B, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 806–814. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.064>.
- [173] C. Wang, L. Yin, Z. Xu, J. Niu, L.A. Hou, Electrochemical degradation of enrofloxacin by lead dioxide anode: Kinetics, mechanism and toxicity evaluation, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 911–920. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.038>.
- [174] G. Bertalero, P. Addebito, C.C. Bancario, C.A.L. Cliente, *Co Co Co*, 22 (2021) 1–2.
- [175] H.S. Awad, N.A. Galwa, Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors, *Chemosphere*. 61 (2005) 1327–1335. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.054>.
- [176] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, K. Madi, N. Benmehdi, F. Fourcade, A. Amrane, Electrochemical pre-treatment combined with biological treatment for the degradation of methylene blue dye: Pb/pbo<sub>2</sub> electrode and modeling-optimization through central composite design, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 14743–14751. <https://doi.org/10.1021/ie401367q>.
- [177] A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate* To cite this version : HAL Id : tel-00012168, (2006).
- [178] L. Herissi, *Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc: Perfectionnement du système de dépôt*, (2019). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22422.70728>.
- [179] H.O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition (CVD) - principles, technology, and applications*, 1999. <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.19930050522>.
- [180] M.L. Green, *Chemical vapor deposition of metals for VLSI applications*, (2008) 173–191. <https://doi.org/10.1063/1.37174>.
- [181] J.R. Creighton, P. Ho, Chapter 1 Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD), *Chem. Vap. Depos.* (2001) 1–13.
- [182] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horizons*. 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [183] M. Mostefa, *Élaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel*, Université Mohamed Khider de Biskra, Thèse de doctorat, 2014.
- [184] R.B. Figueira, C.J.R. Silva, E. V. Pereira, Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress, *J. Coatings Technol. Res.* 12 (2015) 1–35. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9595-6>.
- [185] V. Richoux, *Élaboration électrochimique en mode pulsé de tellure de bismuth Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et de l'alliage ternaire (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* Virginie Richoux To cite this version : HAL Id : tel-01752587 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Contact : ddoc-theses, (2018).
- [186] S. Derbal, *Rapport de magister: Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn*, Université Ferhat ABBAS-Steif, 2014.
- [187] A. Karatutlu, A. Barhoum, A. Sapelkin, *Liquid-phase synthesis of nanoparticles and nanostructured materials*, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00001-4>.
- [188] A.B. Velichenko, D. Devilliers, Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide, *J. Fluor. Chem.* 128 (2007) 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.11.010>.
- [189] O. Soppera, C. Croutxé-Barghorn, D.J. Lougnot, New insights into photoinduced processes in hybrid sol-gel glasses containing modified titanium alkoxides, *New J. Chem.* 25 (2001) 1006–1014. <https://doi.org/10.1039/b102317a>.
- [190] S. Sakka, K. Kamiya, Glasses from metal alcoholates, *J. Non. Cryst. Solids*. 42 (1980) 403–421. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90040-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90040-X).
- [191] F. Stehlin, *Photolithographie UV-profond d'oxoclusters métalliques: Des processus photochimiques aux applications en nanofabrication*, Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01067489>.
- [192] M.D. Tyona, A theoretical study on spin coating technique, *Adv. Mater. Res.* 2 (2013) 195–208. <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>.
- [193] J. Ferr, A. Mougin, *Élaboration et caractérisation de nanocristaux de sulfure de cadmium - dépôt en couches minces nanostructurées*, Sci. York. (n.d.) 0. %5CBiblio%5CParoi%5CMPerp%5Cthesis\_cormier.pdf.
- [194] M. Boudot, *Élaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.

- <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01165001>.
- [195] M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy, M. Kueffel, D. Grosso, Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 7637–7645. <https://doi.org/10.1021/jp9114755>.
- [196] M. Sahli, Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, Université des frères Mentouri de Constantine, Thèse de doctorat, 2015.
- [197] M. Serege, Développement d'une nouvelle technique d'analyse pour les nanostructures gravées par plasmas (S)TEM EDX quasi in-situ, Université Grenoble Alpes, 2017. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01798252>.
- [198] T. Physik, T.U. Wien, *Imaging XPS-A New Technique*, 5 (1983) 13–19.
- [199] L. Fauquier, Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées, 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01756968>.
- [200] A. FARHATI, Fonctionnalisation covalente des conducteurs solides (matériaux carbonés) pour les applications électrochimiques, Université de Rennes et université de Sfax, Thèse de doctorat, 2019.
- [201] S. Larfaillou, Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide, Université Paris Sud - Paris XI, 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01162409>.
- [202] J. Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate., Université Paris-Est, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00492692>.
- [203] J.-B. Jorcin, Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, 2007. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000494/>.
- [204] R. Al Nazer, Système de mesure d'impédance électrique embarqué, application aux batteries Li-ion, Université de Grenoble, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00958783>.
- [205] D. Gruet, Modélisation cinétique de la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules Li-ion, Sorbonne Université, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02885982>.
- [206] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- [207] I. Elaiassaoui, Influence du matériau de l'électrode sur l'efficacité de l'oxydation anodique comme méthode de dépollution des eaux usées industrielles, Université de Carthage, Thèse de doctorat, 2016.
- [208] AFNOR, Norme française NF T 90-101 (février 2001) : Qualité de l'eau: Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO), 2001.
- [209] E. Fockede, A. Van Lierde, Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes, *Water Res.* 36 (2002) 4169–4175. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00103-3).
- [210] I. Elaiassaoui, H. Akrou, L. Bousselmi, Electrochemical degradation of dye on lead dioxide electrode deposited on stainless steel: effect of cyclic voltammetry parameters, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 22120–22132. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1131633>.
- [211] M. Ghazouani, H. Akrou, L. Bousselmi, Nitrate and carbon matter removals from real effluents using Si/BDD electrode, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 9895–9906. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7563-7>.
- [212] H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1801–1809. <https://doi.org/10.1021/ac60361a017>.
- [213] S. Luo, B. Fu, F. Liu, K. He, H. Yang, J. Ma, H. Wang, X. Zhang, P. Liang, X. Huang, Construction of innovative 3D-weaved carbon mesh anode network to boost electron transfer and microbial activity in bioelectrochemical system, *Water Res.* 172 (2020) 115493. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115493>.
- [214] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO<sub>2</sub> electrode) coupled to activated sludge culture, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.091>.
- [215] G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.M. Laine, Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *Appl. Catal. B Environ.* 47 (2004) 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.04.002>.
- [216] M.Á. López Zavala, E.E. Estrada, Degradation of acetaminophen and its transformation products in aqueous solutions by using an electrochemical oxidation cell with stainless steel electrodes, *Water (Switzerland)*. 8 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.3390/w8090383>.
- [217] M. Siddiqui, M. Al-Malack, Phenol degradation mechanism by electrooxidation using stainless steel electrodes, *J. Water Chem. Technol.* 38 (2016) 28–33. <https://doi.org/10.3103/S1063455X16010057>.
- [218] A.B. Velichenko, D. V. Girenko, F.I. Danilov, Mechanism of lead dioxide electrodeposition, *J. Electroanal. Chem.* 405 (1996) 127–132. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04401-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04401-9).
- [219] S. Boukhchina, Elaboration des anodes par différentes méthodes de déposition et leur application dans la

- dépollution des eaux usées par voie électrochimique, Université de Carthage, thèse de doctorat, 2021.
- [220] P. Yimsiri, M.R. MacKley, Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 3496–3505. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.12.018>.
- [221] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, Chemical solution deposition of functional oxide thin films, *Chem. Solut. Depos. Funct. Oxide Thin Film.* 9783211993 (2013) 1–796. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8>.
- [222] R. Arunachalam, R.M. Gnanamuthu, M. Al Ahmad, S. Mohan, R. Pavul Raj, J. Maharaja, N. Al Taradeh, A. Al-Hinai, Development of nano-spherical RuO<sub>2</sub> active material on AISI 317 steel substrate via pulse electrodeposition for supercapacitors, *Surf. Coatings Technol.* 276 (2015) 336–340. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.054>.
- [223] Y. Yao, C. Zhao, M. Zhao, X. Wang, Electrocatalytic degradation of methylene blue on PbO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes prepared by pulse electrodeposition, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 726–734. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.038>.
- [224] M.R. Samarghandi, A. Dargahi, A. Shabanloo, H.Z. Nasab, Y. Vaziri, A. Ansari, Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO<sub>2</sub> anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 6847–6864. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.038>.
- [225] O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko, L. Meda, R. Amadelli, Bi-doped PbO<sub>2</sub> anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties, *Electrochim. Acta.* 111 (2013) 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.082>.
- [226] T. Chen, H. Huang, H. Ma, D. Kong, Effects of surface morphology of nanostructured PbO<sub>2</sub> thin films on their electrochemical properties, *Electrochim. Acta.* 88 (2013) 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.009>.
- [227] X. Hao, S. Dan, Z. Qian, Y. Honghui, W. Yan, Preparation and characterization of PbO<sub>2</sub> electrodes from electro-deposition solutions with different copper concentration, *RSC Adv.* 4 (2014) 25011–25017. <https://doi.org/10.1039/c4ra03235g>.
- [228] J. Feng, D.C. Johnson, Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: alpha-lead dioxide electrodeposited on stainless steel substrates, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 116–124. <https://doi.org/10.1007/BF01012480>.
- [229] S. Chai, G. Zhao, Y. Wang, Y. nan Zhang, Y. Wang, Y. Jin, X. Huang, Fabrication and enhanced electrocatalytic activity of 3D highly ordered macroporous PbO<sub>2</sub> electrode for recalcitrant pollutant incineration, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 275–286. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.046>.
- [230] C. Yang, S. Shang, X. yan Li, Fabrication of sulfur-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array as a conductive interlayer of PbO<sub>2</sub> anode for efficient electrochemical oxidation of organic pollutants, *Sep. Purif. Technol.* 258 (2021) 118035. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118035>.
- [231] K.S. Kim, T.J. O'Leary, N. Winograd, X-Ray Photoelectron Spectra of Lead Oxides, *Anal. Chem.* 45 (1973) 2214–2218. <https://doi.org/10.1021/ac60335a009>.
- [232] A.B. Velichenko, R. Amadelli, G.L. Zucchini, D. V. Girenko, F.I. Danilov, Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 4341–4350. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00538-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00538-7).
- [233] Y. Liu, H. Liu, J. Ma, J. Li, Investigation on electrochemical properties of cerium doped lead dioxide anode and application for elimination of nitrophenol, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 1352–1360. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.091>.
- [234] C.N. Ho, B.J. Hwang, Effect of hydrophobicity on the hydrophobic-modified polytetrafluoroethylene/PbO<sub>2</sub> electrode towards oxygen evolution, *J. Electroanal. Chem.* 377 (1994) 177–190. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03453-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03453-2).
- [235] S. Matériaux, L. Bergerot, « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque », 2015.
- [236] A. VAPAILLE, *resistivite-des-semi-conducteurs*, (n.d.).
- [237] J. Zhang, C. Yan, H. Wang, Y. Liu, W. Wang, M. Saenger, Hafnium-doped GaN with n-type electrical resistivity in the 10<sup>-4</sup> cm range, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.3663570>.
- [238] M. Liu, Q. Zhan, W. Li, R. Li, Q. He, Y. Wang, Effect of Zn doping concentration on optical band gap of PbS thin films, *J. Alloys Compd.* 792 (2019) 1000–1007. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.117>.
- [239] C. Wang, T. Zhang, L. Yin, C. Ni, J.P. Ni, L.A. Hou, Enhanced perfluorooctane acid mineralization by electrochemical oxidation using Ti<sup>3+</sup> self-doping TiO<sub>2</sub> nanotube arrays anode, *Chemosphere.* 286 (2022) 131804. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131804>.
- [240] H. Li, Y. Chen, Y. Zhang, W. Han, X. Sun, J. Li, L. Wang, Preparation of Ti/PbO<sub>2</sub>-Sn anodes for electrochemical degradation of phenol, *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.11.035>.
- [241] S. Wu, X. Liu, T. Hu, J. Jiang, P.K. Chu, K.W.K. Yeung, C.Y. Chung, C.L. Chu, Z. Xu, W.W. Lu, K.M.C.

- Cheung, K.D.K. Luk, Electrochemical Stability of Orthopedic Porous NiTi Shape Memory Alloys Treated by Different Surface Modification Techniques, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) C187. <https://doi.org/10.1149/1.3110945>.
- [242] A.T. Tran, Mesure des fluctuations de l'impédance d'un système électrochimique. Application au dégagement gazeux sur électrode en milieu liquide., Université Pierre et Marie Curie, 2011. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01091335>.
- [243] J. Pan, C. Leygraf, R.F.A. Jargelius-Pettersson, J. Lindén, Characterization of high-temperature oxide films on stainless steels by electrochemical-impedance spectroscopy, *Oxid. Met.* 50 (1998) 431–455. <https://doi.org/10.1023/a:1018856808917>.
- [244] M. Lekka, C. Zanella, A. Klorikowska, P.L. Bonora, Scaling-up of the electrodeposition process of nano-composite coating for corrosion and wear protection, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7876–7883. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.081>.
- [245] B. Chen, S. Wang, J. Liu, H. Huang, C. Dong, Y. He, W. Yan, Z. Guo, R. Xu, H. Yang, Corrosion resistance mechanism of a novel porous Ti/Sn-Sb-RuOx/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode for zinc electrowinning, *Corros. Sci.* 144 (2018) 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.049>.
- [246] A. Ansari, D. Nematollahi, Convergent paired electrocatalytic degradation of p-dinitrobenzene by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode. A new insight into the electrochemical degradation mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 261 (2020) 118226. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118226>.
- [247] N. Fan, C. Sun, D. Kong, Y. Qian, Chemical synthesis of PbO<sub>2</sub> particles with multiple morphologies and phases and their electrochemical performance as the positive active material, *J. Power Sources.* 254 (2014) 323–328. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.077>.
- [248] F. Wei, D. Liao, Y. Lin, C. Hu, J. Ju, Y. Chen, D. Feng, Electrochemical degradation of reverse osmosis concentrate (ROC) using the electrodeposited Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs/PbO<sub>2</sub> electrode, *Sep. Purif. Technol.* 258 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118056>.
- [249] J.Y. Lin, C.C. Hsu, H.P. Ho, S.H. Wu, Sol-gel synthesis of aluminum doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 87 (2013) 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.128>.
- [250] A.J. dos Santos, G. V. Fortunato, M.S. Kronka, L.G. Vernasqui, N.G. Ferreira, M.R.V. Lanza, Electrochemical oxidation of ciprofloxacin in different aqueous matrices using synthesized boron-doped micro and nano-diamond anodes, *Environ. Res.* 204 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112027>.
- [251] W. Zhao, J. Xing, D. Chen, Z. Bai, Y. Xia, Study on the performance of an improved Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> based on porous titanium substrate compared with planar titanium substrate, *RSC Adv.* 5 (2015) 26530–26539. <https://doi.org/10.1039/c4ra13492c>.
- [252] B.P. Chaplin, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 16 (2014) 1182–1203. <https://doi.org/10.1039/c3em00679d>.
- [253] Y. Cong, Z. Wu, Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 3442–3446. <https://doi.org/10.1021/jp066362w>.
- [254] N. Abu Ghalwa, M. Hamada, H.M. Abu Shawish, O. Shubair, Electrochemical degradation of linuron in aqueous solution using Pb/PbO<sub>2</sub> and C/PbO<sub>2</sub> electrodes, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S821–S828. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.08.006>.
- [255] X. Zhao, C. Li, Y. Wang, W. Xu, Electrodeposited PbO<sub>2</sub> thin films with different surface structure as positive plate in lead acid batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 3745–3756. <https://doi.org/10.20964/2018.04.52>.
- [256] N.E.H. Abdessamad, H. Akrouf, G. Hamdaoui, K. Elghniji, M. Ksibi, L. Bousselmi, Evaluation of the efficiency of monopolar and bipolar BDD electrodes for electrochemical oxidation of anthraquinone textile synthetic effluent for reuse, *Chemosphere.* 93 (2013) 1309–1316. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.011>.
- [257] J.B. Arsand, R.B. Hoff, L. Jank, L.N. Meirelles, M. Silvia Díaz-Cruz, T.M. Pizzolato, D. Barceló, Transformation products of amoxicillin and ampicillin after photolysis in aqueous matrices: Identification and kinetics, *Sci. Total Environ.* 642 (2018) 954–967. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.122>.
- [258] T. Li, X. Xu, S. Fu, J. Zhang, K. Zhang, S. Wang, M. Zhao, W. Ding, Q. Wang, Structural elucidation of stress degradation products of ampicillin sodium by liquid chromatography/hybrid triple quadrupole linear ion trap mass spectrometry and liquid chromatography/hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28 (2014) 1929–1936. <https://doi.org/10.1002/rcm.6970>.
- [259] V.A. Robinson-Fuentes, T.M. Jefferies, S.K. Branch, Degradation pathways of ampicillin in alkaline solutions, *J. Pharm. Pharmacol.* 49 (1997) 843–851. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1997.tb06124.x>.
- [260] L. Zhang, X.L. Cheng, Y. Liu, M. Liang, H. Dong, B. Lv, W. Yang, Z. Luo, M. Tang, Identification of the Related Substances in Ampicillin Capsule by Rapid Resolution Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry, *J. Anal. Methods Chem.* 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/397492>.

- [261] X. Li, D. Pletcher, F.C. Walsh, Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3879–3894. <https://doi.org/10.1039/c0cs00213e>.
- [262] J. Lv, Y. Feng, J. Liu, Y. Qu, F. Cui, Comparison of electrocatalytic characterization of boron-doped diamond and SnO<sub>2</sub> electrodes, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 900–905. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.040>.
- [263] Z. Chen, Q. Yu, D.H. Liao, Z.C. Guo, J. Wu, Influence of nano-CeO<sub>2</sub> on coating structure and properties of electrodeposited Al/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 23 (2013) 1382–1389. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62607-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62607-2).
- [264] G. Zhao, Y. Zhang, Y. Lei, L. V. Baoying, J. Gao, Y. Zhang, D. Li, Fabrication and electrochemical treatment application of a novel lead dioxide anode with superhydrophobic surfaces, high oxygen evolution potential, and oxidation capability, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1754–1759. <https://doi.org/10.1021/es902336d>.
- [265] S. Neubert, S. Benabdallah, La réutilisation des eaux usées traitées en Tunisie, 2003.
- [266] J. Vidal, C. Huiliñir, R. Santander, J. Silva-Agredo, R.A. Torres-Palma, R. Salazar, Degradation of ampicillin antibiotic by electrochemical processes: evaluation of antimicrobial activity of treated water, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 4404–4414. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2234-5>.
- [267] C.Y. Lu, C.H. Feng, Identification of dimer impurities in ampicillin and amoxicillin by capillary LC and tandem mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* 30 (2007) 329–332. <https://doi.org/10.1002/jssc.200600362>.
- [268] C.B. Ozkal, A. Koruyucu, S. Meric, Heterogeneous photocatalytic degradation, mineralization and detoxification of ampicillin under varying pH and incident photon flux conditions, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 18391–18397. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1155175>.
- [269] M.S. Morsi, A.A. Al-Sarawy, W.A.S. El-Dein, Electrochemical degradation of some organic dyes by electrochemical oxidation on a pb/pbo<sub>2</sub> electrode, *Desalin. Water Treat.* 26 (2011) 301–308. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1926>.
- [270] H. Akrou, S. Jellali, L. Bousselmi, Enhancement of methylene blue removal by anodic oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust, *Comptes Rendus Chim.* 18 (2015) 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.09.006>.
- [271] C. Comminellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1857–1862.
- [272] M. Panizza, G. Cerisola, Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol: Part 2. Bulk electrolysis experiments, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3221–3226. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.036>.
- [273] Z. Hu, J. Cai, G. Song, Y. Tian, M. Zhou, Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications, *Curr. Opin. Electrochem.* 26 (2021) 100659. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100659>.
- [274] D. Liu, W. Gu, L. Zhou, L. Wang, J. Zhang, Y. Liu, J. Lei, Recent advances in MOF-derived carbon-based nanomaterials for environmental applications in adsorption and catalytic degradation, *Chem. Eng. J.* 427 (2022) 131503. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131503>.
- [275] J. Theerthagiri, S.J. Lee, K. Karuppasamy, J. Park, Y. Yu, M.L.A. Kumari, S. Chandrasekaran, H.S. Kim, M.Y. Choi, Fabrication strategies and surface tuning of hierarchical gold nanostructures for electrochemical detection and removal of toxic pollutants, *J. Hazard. Mater.* 420 (2021) 126648. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126648>.
- [276] F. Stehlin, P. Uv-profond, Photolithographie UV-profond d'oxoclusters métalliques: Des processus photochimiques aux applications en nanofabrication Fabrice Stehlin To cite this version: HAL Id: tel-01067489, (2014).
- [277] H. Liu, S. Yu, T. Shen, S. Tong, C. Ma, Preparation of a high-performance composite PbO<sub>2</sub> electrode from a new bath for p-chlorophenol oxidation, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.053>.
- [278] D. Li, X. Guo, H. Song, T. Sun, J. Wan, Preparation of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium, *J. Hazard. Mater.* 351 (2018) 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.007>.
- [279] X. Du, M.A. Oturan, M. Zhou, N. Belkessa, P. Su, J. Cai, C. Trelu, E. Mousset, Nanostructured electrodes for electrocatalytic advanced oxidation processes: From materials preparation to mechanisms understanding and wastewater treatment applications, *Appl. Catal. B Environ.* 296 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120332>.
- [280] F. Guenfoud, M. Mokhtari, H. Akrou, Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters, *Diam. Relat. Mater.* 46 (2014) 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.003>.
- [281] Y. He, X. Wang, W. Huang, R. Chen, W. Zhang, H. Li, H. Lin, Hydrophobic networked PbO<sub>2</sub> electrode for electrochemical oxidation of paracetamol drug and degradation mechanism kinetics, *Chemosphere.*

193 (2018) 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.144>.

