

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira-Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE)

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

Mme LALALI Meriem

M^{elle} TAOUACHE Anaïs

Thème

**Elaboration électrochimique de matériaux à base de MnO_2 dopé
pour le traitement électrochimique de l'Amoxicilline**

Soutenu le 08/07/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
Mme ALIOUANE Nabila	Professeur	Université de Bejaia	Présidente
Mme AOUDIA Kahina	MCA	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme CHERCHOUR Nabila	MCA	Université de Bejaia	Encadrante
Mme ABDOUNE Cylia	Doctorante	Université de Bejaia	Co-Encadrante

Année Universitaire : 2023/2024

Un grand merci pour DIEU Tout-Puissant pour nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), de l'Université Abderrahmane Mira-Bejaia, sous la direction de Mme N. CHERCHOUR et Melle C. ABDOUNE

Nos vifs remerciements s'adressent à notre encadrante, Madame N. CHERCHOUR, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia. Nous la remercions pour sa patience, sa disponibilité, ses précieux conseils, et son écoute active durant la préparation de ce mémoire. Elle nous a honoré en dirigeant ce travail.

Commencer un mémoire et le finir entièrement n'a pas été une tâche facile, et on n'aurait pas réussi sans l'aide et la force de persuasion de Mlle C. ABDOUNE, Co-encadrante et doctorante au laboratoire LECVE. Nous la remercions pour son aide pratique, pour nous avoir bien accueillie durant notre stage, et pour nous avoir permis de découvrir et de pratiquer durant toute cette période.

Nous tiens à remercier vivement, Mme N. ALIOUANE, Professeur à l'Université de Bejaia de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce présent mémoire.

On veut également exprimer nos remerciements, à Mme AOUDIA Kahina, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, pour avoir bien voulu examiner et juger ce mémoire. Qu'elles trouvent ici l'expression de nos profondes gratitude et respects.

Merci également aux techniciens du Laboratoire de Recherche du Département de Génie des Procédés et du bloc 11 et du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) pour toutes les analyses effectuées ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire LECVE, la technicienne, el Aldja, toutes les doctorantes, et tous ceux qui nous ont fourni les outils et moyens nécessaires pour la réussite de ce mémoire.

Dédicaces

Avec ma grande gratitude, je dédie ce modeste travail :

À mon très cher papa :

Papa, tu es genre de perfectionniste qui s'applique à faire rimer, chaque jour de l'année le mot «père» avec «expert» de mille et une manières. Tu es un véritable homme de coeur et de raison qui sait combiner le sens des responsabilités avec la capacité de donner, de mille et une façon. Nous sommes les fruits d'un arbre qui doivent leurs douceurs, leurs beautés à la force des racines. Et ces racines c'est toi papa !

À ma très chère maman :

Maman, mon étoile, ma vie. Tu es ma force, mon courage celle qui fait de moi une bonne personne dans ce monde. Je te remercie pour tout ce que tu as fait pour moi. Pour moi tu es la fleur du pouvoir. J'ai de la chance d'avoir une mère aussi dévouée que toi, c'est un privilège plus rare qu'on ne le croit, et je ne cesserai de te remercier pour ça. Maman, tu ne plies face à aucune difficulté. Ton amour me ravit, ta force me rend fier et c'est un privilège que de t'avoir dans ma vie. Tu as planté en moi l'amour, l'harmonie et la paix. Tu m'as toujours montré comment aimer et pardonner. Je remercie Dieu que tu sois ma mère.

À tout le Génie des procédés ainsi que l'ensemble de la promotion de Génie chimique 2024.

À mes très chères soeurs Imene et Nourhane.

À mon chère frère Badis

À mes très chères tantes adorables Mounira, Meriem, Amina, Sara, Djazia et Ma jolie jumelle Sylia.

À ma binôme Meriem adorable que j'ai passé d'excellent moment inoubliable durant ce travail et durant notre connaissance ainsi que les moments de joie et de rigolades et je l'ai remercié pour sa compréhension ainsi qu'à toute sa famille.

À ma Co-promotrice Cylia pour son soutien, ses conseils et son aide pour la réalisation de ce mémoire.

À mes chères copines Imene, Hakima et Manel.

Amis

Dédicaces

Je dédie mon travail

A ma chère mère tu m'as donné la vie, mais en plus, tu m'as appris le sens des responsabilités de l'effort et du travail bien fait. Tes immenses qualités de mère ont forcé l'admiration de tous tes enfants et ou delà, de tous ceux qui t'ont approché. Que Dieu tout puissant te grande long temps à mes côtés. Je t'aime maman.

A mon père l'aventure était certes longue, difficile mais passionnante. J'espère tout simplement ne t'avoir pas déçu. Profonde gratitude.

A mes chères frères Mokran et Mourad pour leurs patiences, soutien et leurs sentiments d'amour aux moments les difficiles. Merci pour leur appui et leur encouragement.

A mon adorable unique sœur Hanane qu'il me soit en ce grand jour, de vous dédier spécialement ce travail pour vous ma chère sœur. Merci pour tout.

A mon Chère mari pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitudes.

A mes chères tantes Samia et Noura pour d'avoir prié pour moi à travers chaque épreuve que j'aie traversées.

A ma binôme Anaïs que j'ai passé d'excellent moment durant ce travail et durant notre connaissance ainsi qu'à toute sa famille.

A ma Co-promotrice Cylia pour son soutien, ses conseils et son aide pour la réalisation de ce mémoire.

A mes chères amies Narimene, Hakima, Katia, Zohra, thiziri, ryma, et lydia.

Meriem

Abréviation	Signification
AINS	Anti-inflammatoires non stéroïdiens
AMX	Amoxicilline
CE	Contre Electrode
COT	Carbone organique total
CV	Voltampérométrie cyclique
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DDB	Diamant dopé au bore
DRX	Diffraction des Rayons X
ECE	Electrochimie Chimique Electrochimie
ESS	Electrode au Sulfate saturée en Sulfate de potassium
ET	Electrode de Travail
HPLC	Chromatographie en phase liquide haute performance
OMS	Organisation mondiale de la santé
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
Pt	Platine
Ref	Electrode de référence
STEP	Station d'épuration des eaux usée
Ti	Titane
UV	Ultra-Violet

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux issue des résidus médicamenteux

Figure I.1: Les substances pharmaceutiques.....	4
Figure I.2: Réparation des groupes thérapeutiques les plus utilisés en médecine	6
Figure I.3: Répartition des consultations vétérinaires selon les catégories animales	7
Figure I.4: Chemin simple des produits pharmaceutiques dans l'environnement	12
Figure I.5: Formule développée de l'amoxicilline.....	14
Figure I.6 : Mécanisme de dégradation de l'amoxicilline	16

Chapitre II : Procédés de traitement des polluants pharmaceutiques

Figure II.1: Illustration graphique des procédés aérobie et anaérobie.....	18
Figure II.2: Oxydation anodique directe et indirecte des polluants pharmaceutiques ou organique.....	23
Figure II.3: Le potentiel E(V) d'apparition de réactions d'évolution de l'oxygène pour différents matériaux d'anode en milieu acide	24

Chapitre III : Techniques et conditions expérimentales

Figure III.1 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique.....	31
Figure III.2 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible	32
Figure III.3 : Spectromètre FTIR.....	34
Figure III.4 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.	36

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV.1: Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane	37
Figure IV.2: Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en présence et en absence de : (a) Ni^{2+} et (b) Cu^{2+}	38

Figure IV.3 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur Ti en milieu acide contenant les mélanges Ni^{2+} et Cu^{2+}	39
Figure IV.4 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en présence des ions Mn^{2+} et de (a) : Ni^{2+} , (b) : Cu^{2+} , (c) : mélange Ni^{2+} - Cu^{2+} et (d) : Courbes optimales des Figures (a), (b) et (c)	40
Figure IV.5 : Chronoampérogrammes correspondant à l'électrodépôt des films minces Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$	41
Figure IV.6 : Spectre DRX du dépôt Ti/MnO_2	42
Figure IV.7 : Spectre FTIR du film Ti/MnO_2	43
Figure IV.8 : Courbes de voltampérométrie cycliques enregistrées sur Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ en absence et en présence de AMX.	44
Figure IV.9 : Mécanisme de dégradation de l'AMX.	45
Figure IV.10 : (a) Spectre d'absorbance et (b) Courbe d'étalonnage de l'AMX.....	46
Figure IV.11 : Taux de dégradation de l'AMX avec : (a) Ti/MnO_2 , (c) $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, (e) $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et (g) $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$. (b), (d), (f) et (h) : tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps des courbes (a), (c), (e) et (g) respectivement.	47

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux issue des résidus médicamenteux

Tableau I.1 : Principales aires thérapeutiques en 2021 (en % du marché mondial)	5
Tableau I.2 : Répartition des médicaments les plus utilisés chez les vétérinaires selon leurs classes thérapeutiques.....	7
Tableau I.3 : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.....	9
Tableau I.4 : Concentrations recueillies dans la littérature d'une sélection des produits pharmaceutiques en entrée et en sortie de STEP.....	10
Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de l'antibiotique étudié.....	15

Chapitre II : Procédés de traitement des polluants pharmaceutiques

Tableau II.1 : Potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux..	21
--	----

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1 : L'épaisseur des films déposés sur les électrodes.....	42
Tableau IV.2 : Taux de dégradation de l'AMX et les valeurs de la constante de vitesse apparente (k_{app}).....	48

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux issue des résidus médicamenteux

I.1. Introduction	3
I.2. Médicaments	3
I.2.1. Définition	3
I.2.2. Propriétés physicochimiques.....	4
I.3. Consommation des médicaments	5
I.3.1. Consommation mondiale	5
I.3.2. Consommation en Algérie	5
I.4. Pollution médicamenteuse.....	8
I.4.1. Généralités sur la pollution	8
I.4.2. Présence de résidus médicamenteux dans l'environnement.....	9
I.4.3. Présence de résidus médicamenteux dans les stations d'épuration	10
I.4.4. Présence de résidus médicamenteux dans l'eau potable.....	10
I.4.5. Risques liés à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement....	12
I.5. Moyens de lutte contre la contamination environnementale.....	13
I.6. Composé pharmaceutique étudié	14
I.6.1. Définition	14
I.6.2. Propriétés physico-chimiques de l'amoxicilline	15
I.6.3. Mécanisme de dégradation de l'amoxicilline	15
I.7. Conclusion.....	16

Chapitre II : Procédés de traitement des polluants pharmaceutiques

II.1. Introduction	17
II.2. Procédés de traitement des polluants pharmaceutiques	17
II.2.1. Procédés classiques	17
II.2.2.1. Procédés biologiques	18
II.2.2.2. Procédés physico-chimiques.....	18
II.2.2.3. Procédés Chimiques	19

II.2.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)	20
II.3. Principales techniques d'oxydation avancée	21
II.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène : Procédés Fenton et photo-Fenton	21
II.3.2. Procédés photo-catalytiques : Photo-dégradation UV et UV/ H ₂ O ₂	22
II.3.3. Procédés d'oxydation sonochimique	22
II.3.4. Procédés d'oxydation électrochimique	22
II.4. Oxydation électrochimique des composés organiques	23
II.4.1. Matériaux d'électrodes	24
II.4.2. Manganèse et oxydes de manganèse	24
II.4.3. Propriétés du dioxyde de manganèse	25
II.4.4. Procédé de synthèse des dioxydes de manganèse	27
II.4.4.1. Synthèse thermique	27
II.4.4.2. Synthèse chimique	27
II.4.4.3. Synthèse hydrothermale	28
II.4.4.4. Synthèse électrochimique	28
II.4.4.5. Amélioration de la performance de l'anode MnO ₂	29
II.5. Conclusion	29

Chapitre III : Techniques et conditions expérimentales

III.1. Introduction	30
III.2. Techniques de synthèse et de caractérisation électrochimiques	30
III.2.1. Voltampérométrie cyclique	30
III.2.2. Chronoampérométrie	31
III.3. Méthodes d'analyses	32
III.3.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	32
III.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	33
III.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	33
III.3.4. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	34
III.4. Dispositif expérimental	34
III.4.1. Cellule électrochimique	34
III.4.2. Produits chimiques	35
III.4.3. Montage électrochimique	35

III.5. Protocole expérimental.....	36
III.5.1. Synthèse des matériaux d'électrodes.....	36
III.5.2. Dégradation électrochimique de l'amoxicilline.....	36

Chapitre IV : Résultat et discussion

IV.1. Introduction.....	37
IV.2. Synthèse et caractérisation des matériaux d'électrodes	37
IV.2.1. Caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique.....	37
IV.2.1.1. Electrode Ti en milieu Mn^{2+}	37
IV.2.1.2. Electrode Ti en présence de Ni^{2+} , Cu^{2+} et $Ni^{2+}-Cu^{2+}$	38
IV.2.1.3. Electrode Ti en présence de Mn^{2+} avec l'ajout de Ni^{2+} , Cu^{2+} et $Ni^{2+}-Cu^{2+}$	39
IV.2.2. Synthèse des films Ti/MnO_2	40
IV.2.4. Caractérisations structurale des films MnO_2	42
IV.2.4.1. Diffraction des rayons X	42
IV.2.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	43
IV.3. Application des matériaux d'électrode élaborés pour la dégradation de l'AMX.....	44
IV.3.1. Comportement électrochimique des matériaux d'électrode élaborés	44
IV.3.2. Dégradation électrochimique de l'AMX.....	46
Conclusion générale.....	49

Références bibliographiques

Introduction Générale

Introduction générale

Les produits pharmaceutiques, chimiques, pétrochimiques, agrochimiques et de consommation jouent tous un rôle essentiel dans nos modes de vie actuels. Cependant, l'augmentation de la production et de l'utilisation de ces produits a entraîné une sensibilisation accrue du public et des préoccupations croissantes concernant leur présence dans l'environnement (*Ghersallah, 2015*).

La pollution pharmaceutique est un problème croissant, reconnu comme un agent majeur du changement mondial. Les résidus de médicaments, présents en grande diversité dans l'eau, peuvent inclure jusqu'à 200 molécules différentes, entraînant des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques, la chaîne alimentaire et l'eau potable. Cette pollution met en évidence les limites des technologies traditionnelles de traitement des eaux usées. Provoquée par les médicaments à usage humain et vétérinaire ainsi que par les rejets industriels, elle suscite des préoccupations environnementales majeures, poussant à intensifier les efforts de recherche pour trouver des solutions.

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société. En plus des études visant à réduire les sources de pollution, les recherches pour améliorer les méthodes de dépollution et de détection se multiplient. Comme dans de nombreux domaines, la sécurité repose sur le développement de méthodes analytiques très sensibles et fiables pour détecter les molécules dangereuses. Il est donc crucial de développer des méthodes simples permettant de diagnostiquer rapidement la présence de composés dangereux dans notre environnement (*Ben Osman, 2023*).

Beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement (*Seibert et al, 2020 ; Bethi et al, 2016 ; Oliveira et al, 2013 ; Deng, 2009*) ; parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante et sont très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires, etc.) et ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et en composés inorganiques. Les procédés électrochimiques présentent une alternative intéressante du point de vue environnement car ils ne nécessitent pas forcément l'ajout de produits chimiques. L'efficacité des procédés est liée à la nature du matériau d'électrode (*Ben Osman, 2023*).

C'est dans ce contexte que se situe cette étude, dont l'objectif est d'élaborer des matériaux d'électrodes à base d'oxyde métallique dopés en ions métalliques en vue d'application dans le domaine de dépollution des composés d'origine pharmaceutique. Le dioxyde de manganèse a été choisi comme matériau d'électrode en raison de ses propriétés remarquables, son faible coût et son innocuité vis-vis de l'environnement. Afin d'améliorer les propriétés de ce matériau, les ions Ni^{2+} et Cu^{2+} sont incorporés dans la structure de MnO_2 . Les électrodes obtenues seront utilisées pour la dégradation électrochimique de l'amoxicilline. Ce composé pharmaceutique, très utilisé en médecine humaine, est testé à cause de sa détection dans les stations d'épuration, dans les eaux souterraines et jusqu'à et dans les réservoirs d'eau potable (Hebbache, 2023).

Ce présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE). Le manuscrit est structuré en quatre chapitres : Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les résidus pharmaceutiques et leur présence dans l'environnement. Le deuxième chapitre présente des généralités sur les procédés de traitement des polluants pharmaceutique et sur le dioxyde de manganèse (propriétés, procédés de synthèse et domaines d'applications). Les techniques et conditions expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude sont décrites dans le troisième chapitre. Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats de cette étude. La première partie de ce chapitre, regroupe les résultats de la synthèse et caractérisation des films de dioxyde manganèse en présence et en absence des différents dopants (Ni^{2+} , Cu^{2+} et mélange Ni^{2+} - Cu^{2+}). La seconde partie est consacrée à l'application de l'électrode à base de films MnO_2 électrodéposé sur un substrat de titane en absence et en présence des dopants pour la dégradation électrochimique de l'amoxicilline. Une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I

Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux issue des résidus médicamenteux

I.1. Introduction

L'eau est l'élément le plus répandu sur Terre, couvrant les trois quarts de sa surface. Elle se présente sous différents états physiques (solide, liquide et vapeur) et chimiques (eau salée et eau douce). C'est la source de vie de toute biosphère, essentielle dans la vie quotidienne de tout être vivant en raison de son apport en minéraux et de son rôle dans l'hygiène. Elle est également cruciale pour le développement industriel et agricole. Les activités humaines contribuent à la pollution de l'eau, car quelles que soient les activités exercées, elles produisent des émissions polluantes contenant des éléments nocifs pour l'écosystème, tels que des bactéries, des virus et des produits chimiques, y compris les produits pharmaceutiques. (Bensalah, 2021).

Les médicaments sont des substances utilisées pour avoir un effet biologique bénéfique sur un être humain ou un animal. Les milieux aquatiques sont généralement contaminés par un large spectre de molécules en raison de leur consommation excessive. En raison leur rejet continu dans l'environnement et, parfois, de leur résistance, les substances médicamenteuses sont considérées comme des polluants persistants (Ramdani et Saidane, 2019). De nombreuses recherches ont évoqué les effets néfastes des résidus médicamenteux sur la faune et la flore aquatiques. Ce chapitre vise à expliquer la présence des produits pharmaceutiques dans différents compartiments aquatiques, la façon dont ils se dispersent, les risques qu'ils présentent pour l'environnement et les procédés utilisés pour la dégradation de ces médicaments.

I.2. Médicaments

I.2.1. Définition

Un médicament illustré sur la Figure I.1 désigne toute substance employée afin de prévenir, atténuer ou soigner une maladie ou ses symptômes (Tiwari et al, 2017). Selon l'article L5111-1 du Code de la santé publique (législation française), un médicament est défini comme une

substance ou une composition présentée comme ayant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou l'animal ou administrée pour établir un diagnostic médical ou pour restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. Un médicament comprend un ou plusieurs composants actifs ainsi que des excipients, tout étant placé dans un récipient (Talbert et al, 2001). Elles sont classées selon :

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques, etc.) ;
- Leur structure chimique ;
- Leur mode d'action (antimétabolites ou agents alkylants).



Figure I.1: Les substances pharmaceutiques (Tiwari et al, 2017).

I.2.2. Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques des médicaments leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques. Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre (Boudrahem, 2017).

Les produits pharmaceutiques conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains (Monteiro et Boxall, 2010). Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi un grand potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement. En outre, les produits

pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique (Tiwari et al, 2017).

I.3. Consommation des médicaments

I.3.1. Consommation mondiale

En 2021, les États-Unis occupent toujours la première place parmi les consommateurs de médicaments à usage humain, suivis par la Chine, le Japon, l'Allemagne, la France et le Royaume-Uni. En 2016, les revenus du marché pharmaceutique mondial s'élevaient à 1104,6 milliards de dollars américains, pour atteindre 1291 milliards de dollars américains en 2021, soit une augmentation de plus de 6,8 % par rapport à 2020. Nord-américain reste le plus important, représentant 47,2 % des ventes mondiales, loin devant le marché européen, avec une part de marché de 24,5 %. L'oncologie reste le premier domaine thérapeutique en termes de part de marché, suivi par les maladies auto-immunes et les maladies antidiabétiques. La France est également le premier consommateur européen de paracétamol. C'est aussi le médicament le plus prescrit en France (Hebbache, 2023).

Tableau I.1 : Principales aires thérapeutiques en 2021 (en % du marché mondial) (Hebbache, 2023).

Principales aires thérapeutiques en 2021	
Oncologie	14,3 %
Maladies auto-immunes	10,5 %
Antidiabétiques	9,3 %
Anticoagulants	4,1 %
Maladies respiratoires	3,8 %
Douleur	3,8 %
Antihypertenseurs	3,0 %
VIH	2,7 %
Santé mentale	2,7 %
Antibiotiques	2,5 %

I.3.2. Consommation en Algérie

Le secteur pharmaceutique en Algérie occupe la troisième place en Afrique. Celui-ci se distingue par la prédominance des importations par rapport à une production nationale très restreinte, axée sur la production de masse de produits génériques (Abdellouche, Aklouche et Kenioua, 2020). Depuis plus de vingt ans, les dépenses de santé en Algérie augmentent de

façon importante en raison de divers facteurs liés à la transition épidémiologique, démographique, offre de soins et à la quasi-totalité de la couverture sociale de la population algérienne.

Une enquête réalisée au niveau de la ville de Jijel en 2020 (Abdellouche, Aklouche et Kenioua, 2020) a révélé que deux groupes importants ressortent il s'agit des anti-infectieux à 33 % (antibiotiques, antiviraux et antifongiques) et l'autre groupe des Anti-inflammatoires à 17% (antalgique, antipyrétiques, anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), etc.) comme illustré sur la Figure I.2. Néanmoins, d'autres groupes apparaissent mais avec un faible pourcentage (les hormones à 11 %, les médicaments indiqués en gastroentérologie à 11 %, les antiallergiques à 11 %, les antiseptiques à 11 % et les bêtabloquants à 6 %).

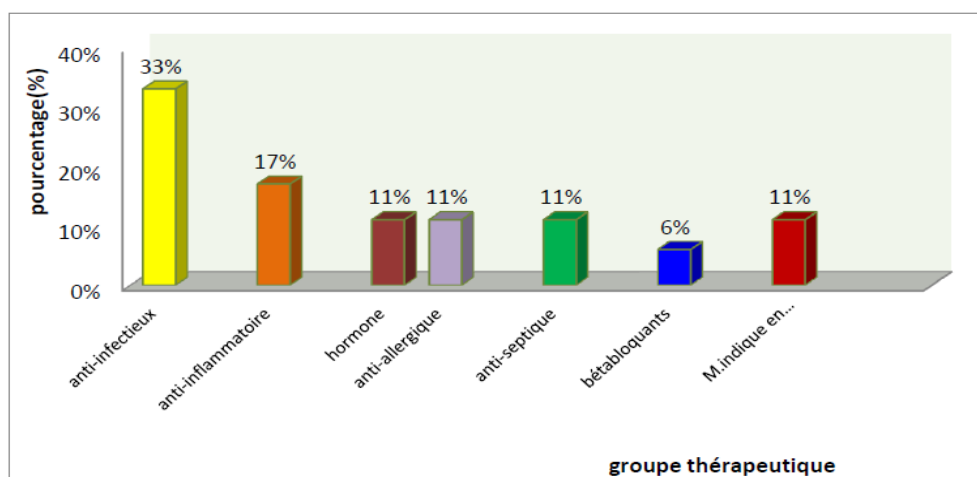


Figure I.2 : Répartition des groupes thérapeutiques les plus utilisés en médecine (Abdellouche, Aklouche et Kenioua, 2020).

Concernant les médicaments à usage vétérinaire, les importations de l'Algérie en matière de produits pharmaceutiques vétérinaires ont eu une hausse considérable et on estime ce marché à 40 millions d'euros. L'enquête réalisée chez les vétérinaires de la ville de Jijel a montré que la répartition des différents groupes d'animaux auxquels ils ont affaire sont les bovins sont dominants avec plus de 40 % des consultations suivis des ovins et des volailles comme montré sur la Figure I.4 (Abdellouche, Aklouche et Kenioua, 2020).

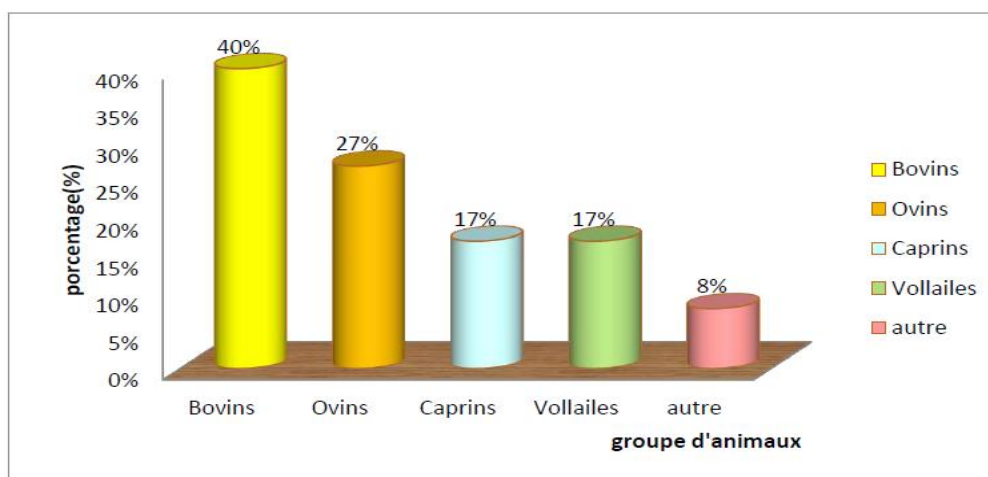


Figure I.3 : Répartition des consultations vétérinaires selon les catégories animales (Abdellouche, Aklouche et Kenioua, 2020).

Cette enquête a montré que les groupes thérapeutiques les plus utilisés sont les anti-infectieux avec un pourcentage de 73 %, suivi des hormones et vitamine. Les résultats sont présentés dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 : Répartition des médicaments les plus utilisés chez les vétérinaires selon leurs classes thérapeutiques (Abdellouche, Aklouche et Kenioua, 2020).

Classe thérapeutique	Molécule	Pourcentage(%)
Anti-infectieux		73%
Antiparasitaire		40%
	Ivermectine	27%
	Albendazole	7%
	Fenbendazole	7%
Anti-biotique		33%
	Chlorotétracycline	20%
	Oxytetraculine	7%
	Penistreptomycine	7%
Hormone		20%
	Prostaglandine	13%
	Progestérone	7%
Vitamine		7%
	Oxyvitamine c	

I.4. Pollution médicamenteuse

I.4.1. Généralités sur la pollution

La pollution est un phénomène mondial menaçant sérieusement l'environnement et se révèle être de plus en plus meurtrier selon la conclusion du dernier rapport élaboré par l'Organisation mondiale de la santé (OMS), rendu public le 1er mai 2018 (*Mebirouk et Boubendir, 2019*). Ce phénomène est, pour ainsi dire, le plus grand fléau face auquel les potentialités de survies de nos écosystèmes seraient inévitablement compromises (*Mourdi, 2011*). Il se définit aussi comme une dégradation de l'environnement par l'introduction de l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. La pollution peut être de type (*Kacha, Ouali et Elmaleh, 1997*) :

- **Physique** comme une pollution mécanique, une pollution thermique.
- **Biologique** qui provient de diverses sources, telles que les effluents hospitaliers, l'agriculture et les rejets d'eau se remplissent alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites), qui peuvent être dangereux pour l'environnement et la santé humaine. Les décharges sont également des lieux propices à la croissance de microorganismes, transportés par les eaux de pluie et retrouvés dans le milieu naturel.
- **Chimique** qui est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale produits par diverses activités humaines. Les nutriments végétaux tels que les phosphates et les nitrates s'infiltreront dans l'eau par les décharges, les ruissellements, les engrais et le bétail. Les déchets industriels contiennent également des phosphates et des nitrates. L'origine de la contamination chimique non précisée comprend le ruissellement des routes pavées et pesticides. Beaucoup de gens pensent que la pollution est en partie causée par l'industrie, mais l'utilisation domestique de produits chimiques peut provoquer une pollution chimique telle que les nettoyants ménagers, les teintures, les peintures et les solvants toxiques lorsqu'il est jeté dans les égouts ou les toilettes. Nous pouvons aussi augmenter la contamination par les produits de soins personnels, y compris médicaments, lotions et savons on le trouve de plus en plus dans les lacs et les rivières (*Pavithra et al, 2019*).

I.4.2. Présence de résidus médicamenteux dans l'environnement

Les produits pharmaceutiques ont attiré l'attention depuis plusieurs années. Ce sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau et principalement retrouvés dans les eaux usées. De plus, les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants, et les produits de dégradation issus de la métabolisation, également excrétés dans les urines, peuvent aussi être considérés comme micropolluants (Abdellouche, Aklouche et Kenioua, 2020).

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/L}$ dans diverses matrices environnementales, incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc. Tableau I.3 regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement (Boudrahem, 2017).

Tableau I.3 : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.

Groupe	Produits pharmaceutiques	Concentration ($\mu\text{g/L}$)
Antibiotique	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, N4-AcetySulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin	1.7
Antidépresseurs	Miansérine	0.004
Tranquillisants	Diazépam	
Antiépileptiques	Carbamazépine	1.21
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide acétylsalicylique (Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracétamol	10
Agent de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Ioméprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine	//
Beta-Bloquants	Métoprolol, Propranolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol, Bétaxolol	1.07
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide	1.46
Diurétiques	Furosémide	0.067
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil	2,53

I.4.3. Présence de résidus médicamenteux dans les stations d'épuration

Les stations d'épuration sont celles qui reçoivent le plus de micropolluants, les quantités y sont généralement plus importantes que dans les autres eaux et les composés plus multiples dont les concentrations varient entre 0,1 et 10 µg/L (*Boudrahem, 2017*).

Les stations d'épuration, bien qu'elles se soient significativement améliorées sur le plan technique ces dernières années, n'ont pas été conçues pour éliminer la totalité des molécules pharmaceutiques. Par exemple, même si le paracétamol y est dégradé à plus de 90 %, on en retrouve des traces dans les eaux usées remises en circulation, puis dans les eaux de surface. Certains composés, comme le diclofénac ou la carbamazépine, ne se dégradent quasiment pas. Ces résidus de produits pharmaceutiques, rejetés dans les eaux de surface, peuvent donc présenter un risque environnemental non négligeable (*Aguemoune et Abdemeziem, 2022*). Le tableau I.4 ci-dessous regroupe quelques exemples de concentrations recueillies dans la littérature :

Tableau I.4 : Concentrations recueillies dans la littérature d'une sélection de produits pharmaceutiques en entrée et en sortie de STEP (*Aguemoune et Abdemeziem, 2022*).

Composés	Entrée de STEP (ng/L)	Sortie de STEP (ng/L)
Amoxicilline	0,19 – 0,28	0,007
Carbamazépine	1200	1040
Diclofénac	1000	800
Ibuprofène	37000	3600
Paracétamol	292093	64

I.4.4. Présence de résidus médicamenteux dans l'eau potable

Le rejet des substances pharmaceutiques et de leurs métabolites conduit à leur accumulation dans le milieu aquatique. Les études menées sur l'occurrence et les effets de ces polluants émergents dans l'environnement aquatique révèlent leur présence dans les eaux usées, les eaux de surface, les eaux souterraines et l'eau potable avec des quantités variables. A la différence des autres eaux, les eaux potables sont particulièrement prises en compte car leur qualité est directement liée à la santé publique. Les résidus pharmaceutiques sont généralement peu observés dans les eaux potables. Les concentrations indiquées ne dépassent pas 50 ng/L (*Bensacia et Aroun, 2021*). Il est fréquent de trouver des molécules telles que la carbamazépine, la caféine et la sulfaméthoxazole dans ces eaux. Les concentrations de carbamazépine ont varié

de 1 ng/L en France à 601 ng/L au Canada. La lincomycine, bien qu'elle ait été très rarement détectée, a été mesurée une fois à 1413 ng/L (*Bensacia et Aroun, 2021*).

Les eaux potables contiennent également des anti-inflammatoires non stéroïdiens (diclofénac, ibuprofène, kétoprofène et naproxène), mais leur concentration est très faible. Au Canada les doses d'ibuprofène et de naproxène peuvent atteindre 25 et 34 ng/L respectivement. D'un autre côté, on ne trouve que 1,3 ng/L d'ibuprofène en France (*Bensacia et Aroun, 2021*).

Plusieurs recherches ont montré que la majorité des eaux de surface examinées sont contaminées par les substances pharmaceutiques. Ces dernières se trouvent également dans les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées pour l'épandage agricole et même dans l'eau potable (*Bensacia et Aroun, 2021*). Les sources diffuses, qui proviennent principalement des excréctions humaines et animales, et qui représentent la majorité des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles, qui sont responsables d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique. Parmi les sources diffuses, on peut citer (*Boukhalfa, 2014*) :

- Le stockage et l'élimination incorrects des médicaments périmés ou inutilisés ;
- L'extraction métabolique par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés par les hommes et les animaux ;
- Le rejet direct des médicaments dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines ;
- La décomposition directe ou indirecte des substances pharmaceutiques employées dans les établissements de santé (laboratoires, hôpitaux, etc.) ;
- La dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors du traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage de lisiers et de purins dans les sols agricoles ;
- La dispersion directe des molécules thérapeutiques sous forme de compléments alimentaires versés directement dans les bassins de pisciculture (*Boukhalfa, 2014*).

La Figure I.4 suivante résume ces principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques :

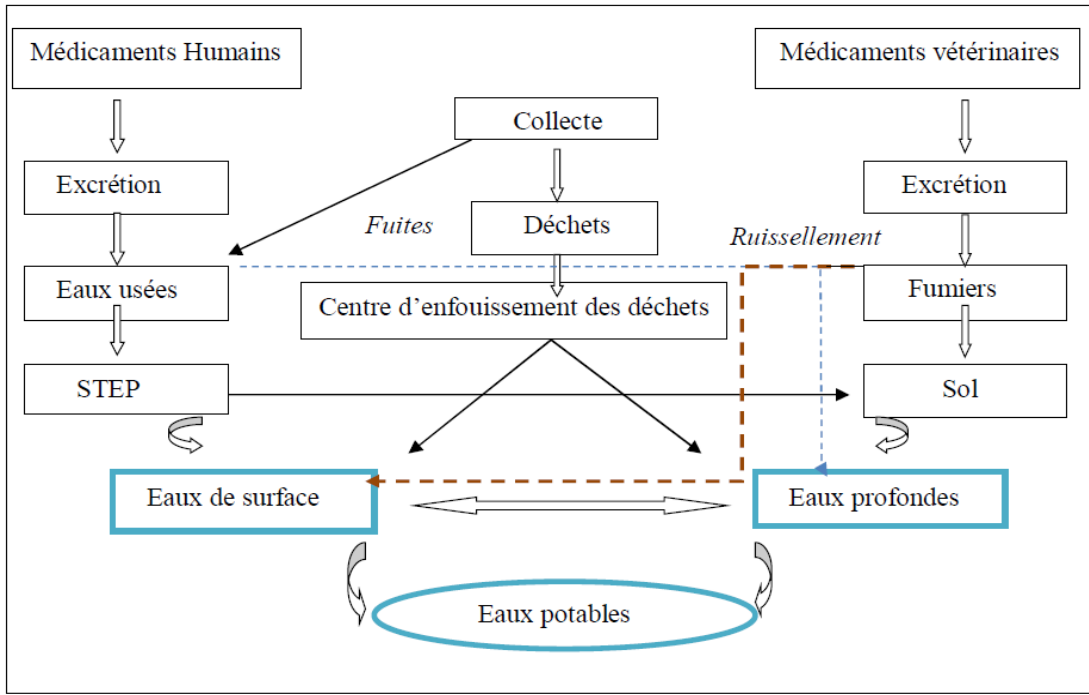


Figure I.4 : *Chemin simple des produits pharmaceutiques dans l'environnement (Boukhalfa, 2014).*

I.4.5. Risques liés à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement

Le risque potentiel associé à la présence de produits pharmaceutiques à des faibles concentrations dans des milieux aquatiques est actuellement au cœur des débats. Dans le milieu aquatique, sauf pour les hormones stéroïdiennes, aucune étude *in situ* permettant d'évaluer objectivement le rôle de la présence des médicaments sur des perturbations d'organismes ou de communautés n'est actuellement disponible, néanmoins, il ne peut être exclu, sur la base des connaissances actuelles, qu'à long terme la présence continue de molécules pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques et terrestre ne soit source de danger (Antri-Bouzar, 2018).

Les composés pharmaceutiques sont déversés de façon continue dans l'environnement et les organismes sont donc exposés à de faibles quantités sur le long terme. Bien que ces substances soient retrouvées dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles bien au-dessous des doses thérapeutiques utilisées, elles apparaissent néanmoins suffisantes pour pouvoir engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques à un niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique, etc.) (Antri-Bouzar, 2018).

I.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 (*Ben Osman, 2023*).

Ces raisons ont amené nos sociétés à mettre en avant le principe de précaution qui prévoit que chaque contamination a des effets négatifs sur la nature et que, par conséquent, nous devons agir bien avant d'avoir des preuves concrètes des effets nocifs causés par ces polluants. Deux chercheurs ont proposé plusieurs solutions pour réduire la présence de ces composés dans l'environnement (*Ben Osman, 2023*) :

- Le contrôle des médicaments à la source ;
- Un traitement séparé des eaux particulièrement contaminées, principalement celles issues des hôpitaux ;
- Le développement de nouveaux traitements qui peuvent éliminer ces composés ;
- L'amélioration des systèmes de traitement déjà existants.

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 (*Ben Osman, 2023*).

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. Un plan d'action international aligné sur le plan mondial a été élaboré pour les années 2019-2023 pour lutter contre l'antibiorésistance.

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 (Ben Osman, 2023).

I.6. Composé pharmaceutique étudié

Le composé pharmaceutique étudié est l'amoxicilline qui appartient à la classe thérapeutique des antibiotiques. Le choix de l'amoxicilline est justifié par la présence de cette molécule dans les milieux aquatiques à des concentrations de l'ordre 0,006 µg/L, en raison de sa toxicité et de la nature réfractaire de l'amoxicilline résistante à la destruction par le traitement biologique (Ouchene, 2014).

I.6.1. Définition

L'amoxicilline est commercialisée en tant que médicament générique ou sous les noms de *Clamoxyl*, *Amodex* et *Bactox*, est un antibiotique β -lactamine bactéricide de la famille des aminopénicillines indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles. L'amoxicilline est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants, car elle présente une bonne absorption par voie orale, un large spectre d'action antimicrobien et un coût faible (Ouchene, 2014).

Tel qu'il a été illustré la Figure I.5 ci-dessous, elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique COOH sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle β -lactame.

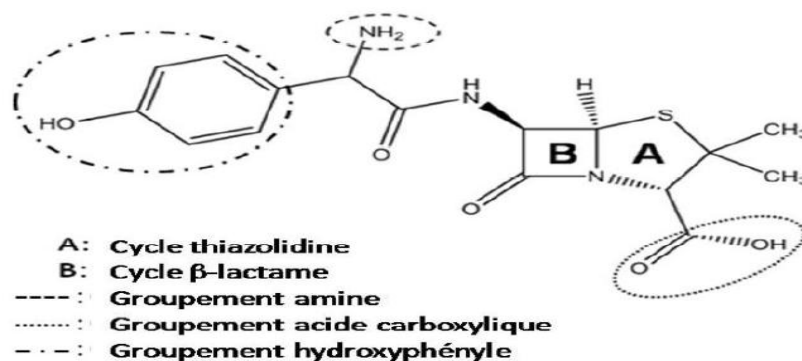


Figure I.5 : Formule développée de l'amoxicilline (Ouchene, 2014).

I.6.2. Propriétés physico-chimiques de l'amoxicilline

Le devenir et le comportement des médicaments dans les milieux aquatiques et terrestres demeurent peu connus mais peuvent être estimés à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques. La solubilité dans l'eau, la constante de dissociation acide-base (pKa), le point d'ébullition, les coefficients de partage octanol-eau (K), la longueur d'onde maximal d'absorption $\lambda_{\max}$ (Ouchene, 2014). Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'amoxicilline sont présentées au Tableau I.5 :

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de l'antibiotique étudié (Ouchene, 2014).

Nom	Amoxicilline
Classe thérapeutique	Antibiotique
Famille	β -Lactame
Formule brute	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	365,4
Solubilité dans l'eau ($g \cdot L^{-1}$)	$3430 \text{ mg} \cdot L^{-1}$
pKa	2,8
Log K	0,87
$\lambda_{\max}$ (nm)	233

I.6.3. Mécanisme de dégradation de l'amoxicilline

Le mécanisme de dégradation de l'amoxicilline est représenté sur la Figure I.6.

C1 et **C2** ont été reportés comme étant des produits hydrolysés. Une autre réaction de décarboxylation séduit les intermédiaires **C3** et **C4** qui sont aussi détectés comme des produits hydrolysés. L'oxydation du groupement méthyle dans le thiazolidine témoigne l'identification des intermédiaires **C8** et **C9**.

C8 montre une augmentation du DBE et de l'atome d'oxygène. La présence de fragments à m/z 293($C_{14}H_{17}N_2O_3S$), et m/z 159($C_6H_{11}N_2OS$) et m/z 130 (C_5H_8NOS), qui ressort de la décarboxylation ultérieure de la molécule confirme la proposition.

C9 est proposé comme étant originaire de décarboxylation de **C8**. Cependant la fragmentation observée peut abondante confirme cette structure (Ouchene, 2014).

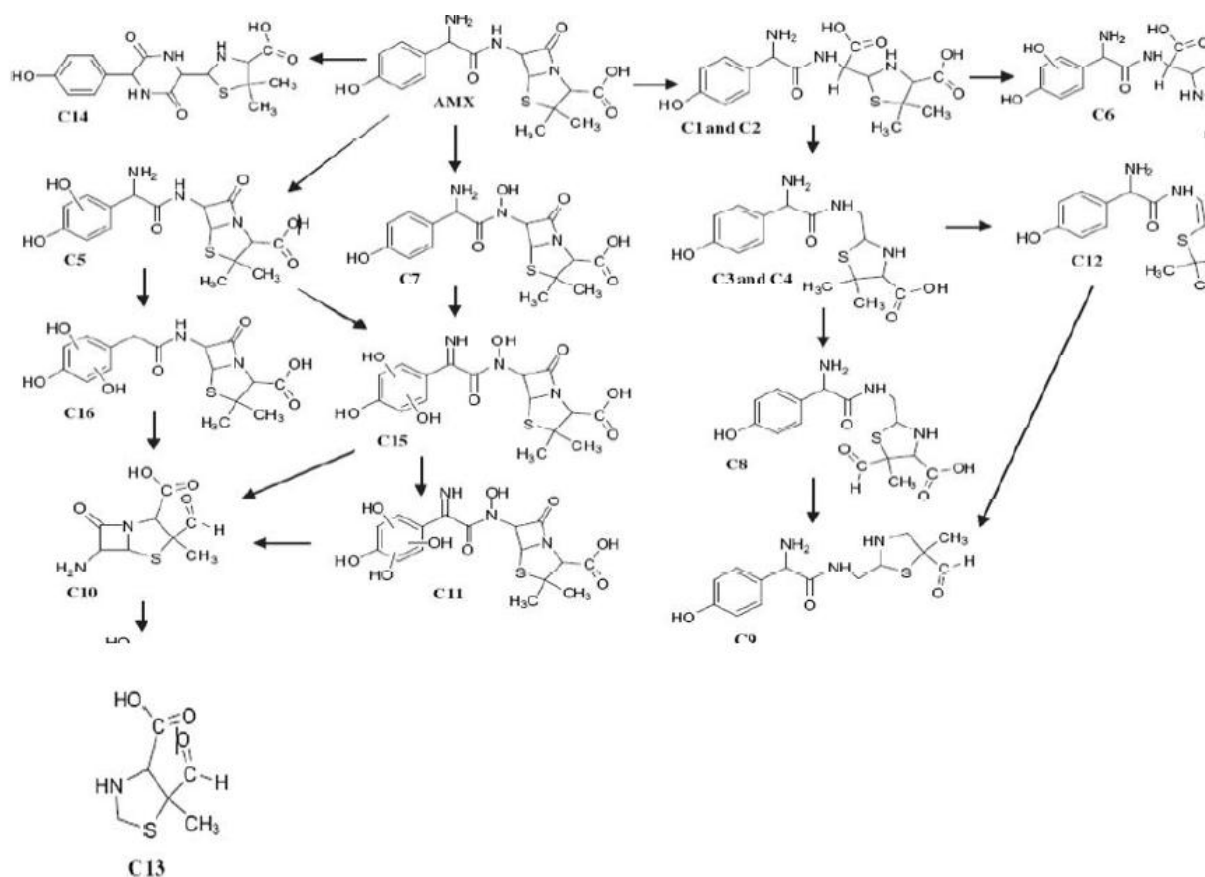


Figure I.6 : Mécanisme de dégradation de l'amoxicilline (Ouchene, 2014).

I.7. Conclusion

La consommation élevée de médicaments à travers le monde est responsable de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans différentes eaux. Les stations d'épuration présentent des performances très limitées face à ce genre de polluants et doivent être améliorées.

De nombreuses études ont démontré les conséquences néfastes des résidus médicamenteux sur l'environnement, ce qui suggère que plusieurs précautions et mesures doivent être prises pour minimiser ces effets.

CHAPITRE II

Chapitre II : Procédés de traitement des polluants pharmaceutiques

II.1. Introduction

Afin de protéger l'environnement aquatique, le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles est indispensable. En matière de traitement des polluants organiques dans les eaux, il n'existe pas de procédé universel permettant d'obtenir une minéralisation complète et systématique de la matière organique. Si les industriels possèdent à l'heure actuelle une large gamme de procédés, plusieurs paramètres sont à prendre en considération afin de développer le traitement le plus adapté pour l'eau à traiter. La nature du polluant organique est un paramètre majeur, puisque sa toxicité et la force de son caractère récalcitrant orienteront nécessairement l'utilisateur vers un type de traitement particulier. En effet, si les procédés biologiques « classiques » utilisant des boues activées sont réputés pour être les plus intéressants économiquement, ils deviennent inefficaces en présence de composés bio-réfractaires et toxiques pour les microorganismes (*Mansour, 2015 ; Homem, 2011*). Il existe donc de nombreuses autres alternatives dont les paramètres économiques et bien sûr les objectifs, les réactifs et les conditions opératoires vont varier. Dans cette partie, nous présenterons les principales techniques utilisées à l'heure actuelle afin d'en tirer les avantages et les inconvénients majeurs puis nous développerons tout particulièrement les procédés électrochimiques du traitement des eaux.

II.2. Procédés de traitement des polluants pharmaceutiques

II.2.1. Procédés classiques

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon trois catégories principales : les procédés biologiques, physico-chimiques et chimiques (*Simate et al., 2011*).

II.2.2.1. Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont des méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées les plus utilisées dans les stations d'épuration en raison de leurs faibles coûts d'exploitation et d'investissement et de leur élimination efficace de la matière organique (Kamel, 2016). Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

Dans la pratique, il existe plusieurs systèmes biologiques de traitement des effluents : le traitement aérobie (présence d'oxygène naturel ou artificiel) et le traitement anaérobie (absence d'oxygène). Dans l'environnement industriel, l'espace est un élément économique de grande importance et induit de ce fait une préférence pour les techniques intensives. La Figure I.1 présente une représentation graphique des procédés aérobie et anaérobie.

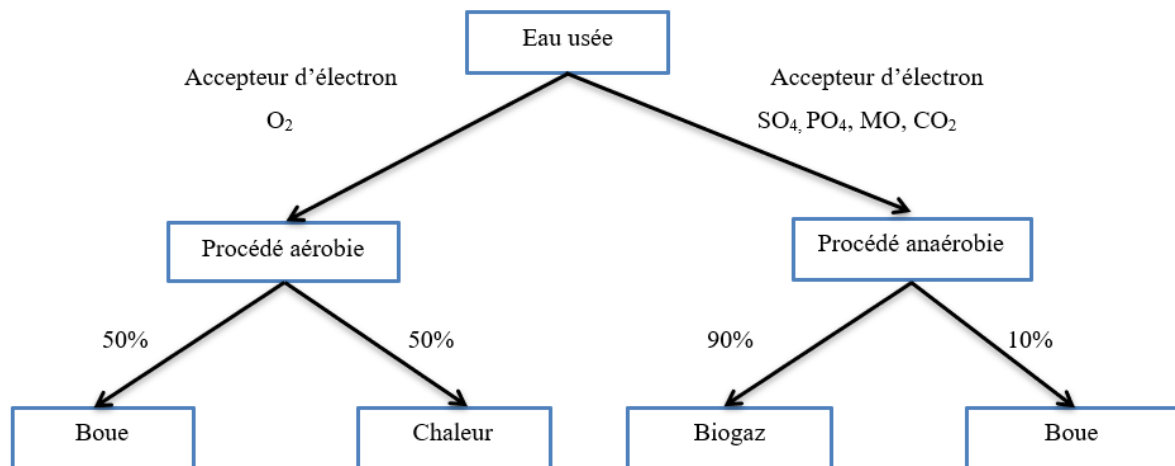


Figure I.1 : Illustration graphique des procédés aérobie et anaérobie (Tufail et al., 2020).

II.2.2.2. Procédés physico-chimiques

➤ Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant (Soufan, 2011 ; Yahiaoui, 2013). L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou

chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique (*Mansour, 2015*). Seuls les cationiques, colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique (*Daneshvar, 2004*). L'inconvénient principal du procédé d'adsorption réside dans le fait que la pollution est juste transférée sur un support et elle nécessite donc d'autres opérations postérieures trop onéreuses (*Arslan et al., 2000*).

➤ **Coagulation / floculation / sédimentation et la filtration**

La coagulation/floculation/sédimentation et la filtration sont des procédés physicochimiques couramment employés dans le traitement des eaux usées. La coagulation/floculation implique l'addition de produits chimiques pour altérer l'état physique des solides dissous ou en suspension pour faciliter leur élimination par sédimentation. Après l'étape de coagulation-floculation, les floccs formés sont séparés par sédimentation (décantation). Les particules sédimentées sont éliminées périodiquement et l'eau clarifiée passe à travers un filtre pour éliminer les matières restées en suspension (*Homem et al, 2011 ; Gil et al, 2019*).

Mais les principaux inconvénients de cette technique sont, d'une part, la production de grandes quantités de boues contaminées par les polluant retenus qui eux même constitue 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 (*Vieno, 2006*).

➤ **Procédés membranaires**

L'application de la technologie des membranes est maintenant commercialisée comme alternative à la floculation, à l'adsorption, à l'extraction et à la distillation. Les processus membranaires jouent un rôle de plus en plus important dans la réutilisation des eaux usées en raison de leur efficacité à éliminer les macros et les micropolluants organiques (*Ganiyu et al, 2015*).

Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés (*Yahiaoui, 2013*).

II.2.2.3. Procédés Chimiques

Les procédés d'oxydation chimique consistent à ajouter un agent oxydant. 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. 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 Oxidation Processes) (Ganiyu et al., 2015).

II.2.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

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. Dans le domaine de la chimie du traitement des eaux usées les procédés d'oxydation avancée (POA) désignent un sous-ensemble de processus chimiques basés sur l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et/ou la lumière UV. Ils ont fait la preuve de leur efficacité comparée aux procédés biologiques ou chimiques conventionnels peu efficaces pour la dégradation de contaminants organiques réfractaires. Les POA permettent ainsi de réduire la teneur en contaminants de plusieurs centaines de ppm à moins de 5 ppb. La qualité d'une eau et/ou son degré de pollution est évalué principalement par des mesures de la demande chimique en oxygène (DCO) et/ou de carbone organique total (COT).

Les POA permettent d'éliminer par hydroxylation, ajout un groupe hydroxyle ($OH^\bullet$) 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 (Feng et al., 2013). Le radical hydroxyle $OH^\bullet$ est considéré comme l'oxydant le plus puissant comparé aux autres espèces oxydantes comme indiqué dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux (Feng et al., 2013).

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH[•]	2,80
O₃	2,07
H₂O₂	1,77
H₂O[•]	1,70
MnO₄⁻	1,65
ClO₂	1,50
Cl₂	1,36
O₂	1,23

II.3. Principales techniques d'oxydation avancée

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes (Wang et Zhuan, 2020) :

- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H₂O₂/Fe²⁺ et H₂O₂/O₃) ;
- Les procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H₂O₂/UV, O₃/UV et Fe²⁺/H₂O₂/UV, TiO₂/UV) ;
- Les procédés d'oxydation sonochimique ;
- Les procédés d'oxydation électrochimique.

II.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène : Procédés Fenton et photo-Fenton

Le procédé Fenton a été découvert en 1894 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 H₂O₂ par Fe²⁺ selon la réaction (II.1) suivante (Dos Santos, 2021) :



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 Fe²⁺ et donc, de produire plus de radicaux hydroxyles (II.2) et améliorer l'efficacité d'oxydation.



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

II.3.2. Procédés photo-catalytiques : Photo-dégradation UV et UV/ H₂O₂

Le procédé UV utilise la dégradation des composés organiques par une attaque de photons UV. Une grande efficacité de photo-dégradation a été obtenue pour les analgésiques et les antibiotiques tels que le diclofénac, le kétoprofène, la sulfaméthoxazole. 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. C'est pourquoi pour les produits pharmaceutiques ayant une faible absorption UV, le peroxyde (H₂O₂) est ajouté afin d'améliorer le processus de dégradation grâce aux radicaux hydroxyles ainsi générés (*Kanakaraju et al., 2018*).

II.3.3. Procédés d'oxydation sonochimique

L'oxydation sonochimique est une technique qui génère des radicaux OH[•] 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 (*Serna-Galvis et al., 2016*). 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 diclofénac et de la carbamazépine respectivement de 61 %, 94 % et 52 % après 40 min de traitement (*Serna-Galvis et al, 2016*).

II.3.4. Procédés d'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 (*Dia et al., 2016*), ce qui représente un réel avantage. Les méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour le traitement de l'eau potable et des

eaux usées. Le principal inconvénient de ces méthodes est la consommation d'énergie élevée. Les performances de ces méthodes peuvent être évaluées par le rendement faradique et la consommation d'énergie (Dia et al., 2016).

II.4. Oxydation électrochimique des composés organiques

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. L'oxydation anodique de composés organiques dans l'eau implique deux mécanismes (Figure II.2) (Fu et al., 2023) :

- **Oxydation anodique directe** : Elle repose sur le transfert direct d'électrons à l'interface entre le composé organique et la surface de l'électrode.
- **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 ($\bullet\text{OH}$), le dichlore, l'hypochlorite, le dioxyde de chlore ou l'ozone (Fu et al., 2023).

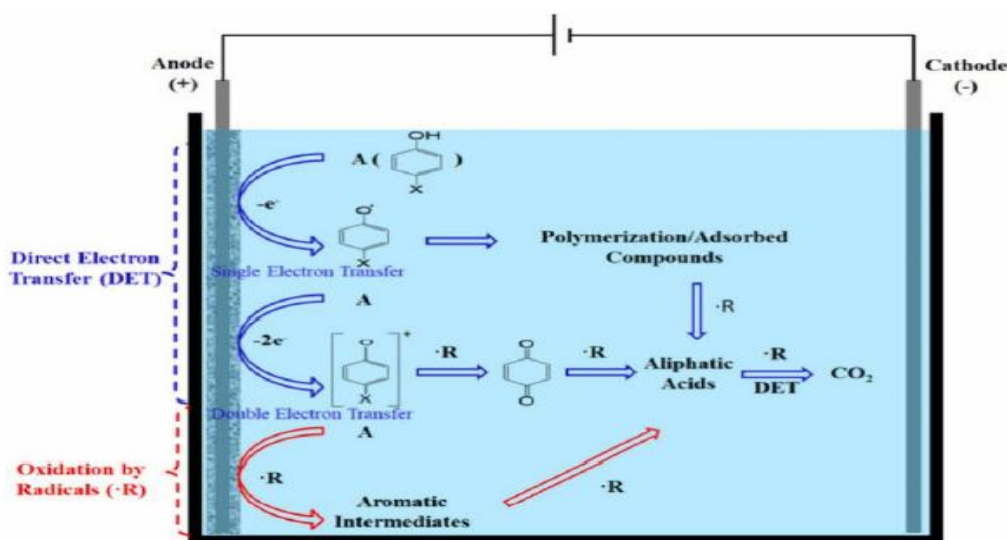


Figure II.2 : Oxydation anodique directe et indirecte des composés organiques.

II.4.1. Matériaux d'électrodes

Dans ces procédés, l'oxydation des molécules polluantes a lieu dans le compartiment anodique d'une cellule électrochimique où la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO₂, SnO₂ ou film de diamant dopé au bore (DDB) (Ben Osman, 2023) matériaux à forte surtension de dégagement d'oxygène. Le potentiel des réactions de dégagement d'oxygène pour différentes électrodes en milieu acide est représenté sur la Figure II.3.

Les anodes ayant une faible surtension de réactions de dégagement d'oxygène ont de fortes interactions des radicaux hydroxyles adsorbés avec le matériau de l'électrode. De telles anodes (carbone, Pt, IrO₂ et RuO₂) constituent les anodes dites « actives ». Les anodes non actives telles que PbO₂, SnO₂-Sb₂O₅ et DDB ont un potentiel élevé vis-à-vis de l'oxydation de l'eau et peuvent par conséquent fournir des rendements élevés de minéralisation des composés organiques (Ben Osman, 2023).

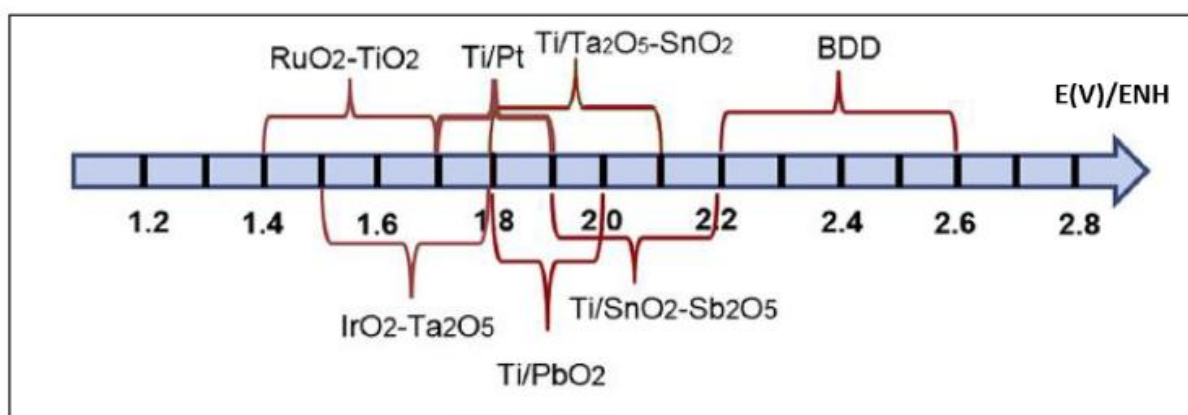


Figure II.3 : Le potentiel $E(V)$ d'apparition de réactions d'évolution de l'oxygène pour différents matériaux d'anode en milieu acide (Ben Osman, 2023).

II.4.2. Manganèse et oxydes de manganèse

Le manganèse (Mn) est un élément chimique réactif, de numéro atomique 25 et d'une masse atomique de 54,938 g / mol, le manganèse est le 12^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une teneur d'environ 0,1 %. De la configuration électronique externe $3d^5 5s^2$, il possède différents états de valence variant de 0 à +7. Le manganèse existe sous plusieurs états d'oxydation, dont les plus répandus sont : +II, +III et +IV. Mn(II) est en général le degré d'oxydation favorisé thermodynamiquement en absence d'oxygène et à pH faible alors que les degrés d'oxydation Mn(III) et Mn(IV) prédominent en présence d'oxygène et à pH élevé (Benabdelhak, 2017).

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre : gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte Mn(OH)_2 (couleur variable, vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandite (roses) (en général des composés du Mn(II)) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le Mn(V) colore fortement certains minéraux en bleu comme l'apatite. La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de MnO_2 est due aux possibilités d'intercroissance entre structures voisines, à la faible cristallinité des minéraux et aux compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier (*Adrar et Dris, 2014*).

La minéralogie est rendue complexe par le grand nombre d'oxydes et d'hydroxydes qui forment les ions Mn(II) , Mn(III) et Mn(IV) , et le peu de caractérisations chimiques et structurales permettant de les classer de façon univoque. Les oxydes de Mn(IV) existent donc sous quatre formes principales, qui sont les structures compactes ($\epsilon\text{-MnO}_2$), spinelles ($\lambda\text{-MnO}_2$), les structures tunnel (α -, β - et $\gamma\text{-MnO}_2$) et structures lamellaires ($\delta\text{-MnO}_2$) seules les structures tunnel et lamellaire sont abondantes dans l'environnement. La nomenclature des phyllomanganates est encore plus confuse car il y a peu de données structurales disponibles (*Benboudjema et Nedjma, 2016*).

II.4.3. Propriétés du dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse est utilisé à l'heure actuelle pour ses propriétés spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent du mode de préparation et par conséquent de la structure du dioxyde de manganèse (*Cherchour, 2012*).

➤ Propriétés physiques

L'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique de manière exponentielle selon la relation (II.3) suivante :

$$\delta = A \exp[-B/T] \quad (\text{II.3})$$

Avec : A : est une constante, B : induction magnétique (Tesla), δ : conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), T : température ($^{\circ}\text{C}$).

La conductivité électrique augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline de MnO_2 diminue (Hebbache, 2023).

➤ **Propriétés chimiques**

Le dioxyde de manganèse chauffé lentement en présence d'air, se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxyde de manganèse ou oxyde manganique (Mn_2O_3). Ce composé est très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant et il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides. Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse (Hebbache, 2023).

➤ **Propriétés électrochimiques**

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en du carbone qui augmente la conductivité électrique. Il se présente comme un matériau ayant des bonnes propriétés électrochimiques et une capacité spécifique théorique élevée (Hebbache, 2023).

➤ **Propriétés d'adsorption**

Le dioxyde de manganèse a une forte capacité d'adsorber les ions métalliques. Cette propriété est un phénomène important car elle est très fréquente dans l'environnement. Elle conduit à l'enrichissement des gisements de manganèse riches en métaux lourds. La birnessite possède une grande capacité d'adsorption des métaux lourds tel que Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , etc. par rapport à d'autres dioxydes de manganèse en raison de la présence de lacunes et de cations hétérovalents de Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} dans sa structure, et de sa nature microporeuse et/ou d'une irrégularité de l'empilement de ces feuillets.

Le dioxyde de manganèse peut également être utilisé comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses substances organiques naturelles ou synthétiques. L'adsorption des matières organiques est la première étape menant à la réduction des oxydes de manganèse en ions manganoux. La formation de composés organiques carbonylés de faible poids moléculaire tels que l'acide pyruvique ($\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$), et l'acide formique (HCOOH), etc. accompagne souvent cette opération de transfert d'électrons. L'oxydation des matières organiques par MnO_2 est un facteur très important dans les processus de dégradation des composés organiques (Hebbache, 2023).

➤ Propriétés d'échange d'ion

Le dioxyde de manganèse présente des propriétés d'échange d'ion. Les surfaces des particules de MnO_2 peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de MnO_2 favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogène est libéré. Un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre les groupements OH^- et les ions en solution (*Cherchour, 2012*).

➤ Propriétés catalytiques

Le dioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. De nombreuses études ont montré une bonne activité catalytique pour l'oxydation des polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique. MnO_2 est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau de filtration catalytique pour l'élimination du fer et du manganèse dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine (*Benboudjemaa et Nedjma, 2016*).

II.4.4. Procédé de synthèse des dioxydes de manganèse

II.4.4.1. Synthèse thermique

La pyrolusite $\beta\text{-MnO}_2$ est préparée par décomposition thermique des nitrates de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, la méthode consiste à chauffer dans four à 180°C le nitrate de manganèse pendant 48 heures. $\gamma\text{-MnO}_2$ a synthétisé par décomposition du $\text{Mn}[\text{NO}_3]_2$ dans un courant d'air chauffé à la température située entre $150\text{-}200^\circ\text{C}$. En présence de petite quantité de nitrate de Li, Cr, V, Mo, etc. on peut obtenir du MnO_2 dopé par des cations tels que Li^+ , Cr^{3+} , V^{5+} par décomposition thermique des nitrates de manganèse (*Benabdelhak, 2017*).

II.4.4.1. Synthèse chimique

Le dioxyde de manganèse peut être synthétisé par oxydation des sels de manganèse comme la synthèse de $\beta\text{-MnO}_2$ par oxydation de nitrate de manganèse en présence de chlorate de potassium dans un milieu nitrique ou par oxydation de sels de manganèse en présence de HNO_3 à la température $60\text{-}80^\circ\text{C}$. $\gamma\text{-MnO}_2$ est synthétisé en ajoutant des petites quantités du persulfate d'ammonium à un mélange de 100 g de MnSO_4 , 4 litres d'eau et 2 litres de HNO_3 à 2N (*Benabdelhak, 2017*).

II.4.4.2. Synthèse hydrothermale

Le dioxyde de manganèse ($\gamma\text{-MnO}_2$) peut être synthétisé par voie hydrothermale Par un mélange de solution de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 120 °C pendant 24-46 h. Les poudres obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée afin d'enlever les sulfates d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou de sodium (NaSO_4), produits par la réaction et séchés à 60 °C pendant 24h (Benabdelhak, 2017).

II.4.4.3. Synthèse électrochimique

Cette méthode consiste à synthétiser le dioxyde de manganèse par l'oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide (H_2SO_4) selon la réaction globale suivante (Adrar et Dris, 2014) :



La réaction de formation de MnO_2 est contrôlée par diffusion des ions Mn^{2+} à travers la couche de MnOOH . Une faible couche conductrice est formée sur la partie active de l'électrode de travail.

La réduction du dépôt de MnO_2 est donnée par les réactions suivantes :



Donc la réaction globale de réduction est donnée par :



La méthode de synthèse par voie électrochimique a fait l'objet de plusieurs travaux. Le MnO_2 est obtenu par oxydation anodique des sels de manganèse en utilisant différents substrats tels que : le carbone vitreux, le platine, l'or et le titane (Cherchour, 2012 ; Adrar et Dris, 2014).

Dans notre travail, le titane a été choisi comme substrat de dépôt de MnO_2 en raison de ses propriétés remarquables comme matériau résistant à la corrosion et ses nombreuses applications dans des différents domaines tels que biomédicale, l'industrie chimique, l'aérospatial, et surtout dans le domaine de l'aéronautique (Ziani et Araoui, 2015).

II.4.4.4. Amélioration de la performance de l'anode MnO_2

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 (*Ben Osman, 2023*).

Le dopage de la couche active représente une des stratégies employées pour améliorer les performances électrocatalytiques des électrodes à base de MnO_2 vis-à-vis de la dégradation des polluants organiques, on trouve différents dopants tels que Ar, Bi, Cu, Ni, Cl, F, Sb, P, Fe, Ce, Co (*Ben Osman, 2023*). Dans notre étude, nous avons choisi Cu, Ni et le mélange des deux d'après une étude a été réalisée par Nagita *et al.*, sur l'électro-oxydation de l'ammoniac (*Nagita et al., 2021*).

II.5. Conclusion

Les limites de l'efficacité des techniques traditionnelles de traitement des eaux usées et de potabilisation de l'eau sont révélées par la présence de résidus pharmaceutiques dans l'eau. Cette pollution accrue due aux médicaments au centre des préoccupations environnementales. Les efforts de recherche sont en développement croissant pour remédier à ce problème. Parmi les procédés utilisés les procédés électrochimiques permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimique sans générer aucune pollution secondaire. L'efficacité de ces procédés dépend fortement des matériaux d'électrodes utilisés.

Dans cette étude, l'électrode à base de films de dioxyde de manganèse électrodéposé sur une électrode de titane (Ti/MnO_2) servira comme électrode de travail pour la dégradation de l'amoxicilline. Afin d'améliorer ses performances des dopants de nature métallique (Cu, Ni et le mélange des deux Cu et Ni) seront incorporés dans les films de Ti/MnO_2 . Les résultats de cette étude sont développés dans le Chapitre IV.

CHAPITRE III

Chapitre III : Techniques et conditions expérimentales

III.1. Introduction

Ce chapitre développe les techniques et conditions expérimentales. La première partie décrit les techniques électrochimiques et de caractérisation utilisées. La seconde partie se penche sur la mise en œuvre pratique, comprenant une description du dispositif expérimental et des protocoles expérimentaux de synthèse de dioxyde de manganèse et dégradation électrochimique du polluant pharmaceutique étudié à savoir de l'amoxicilline (AMX).

III.2. Techniques de synthèse et de caractérisation électrochimiques

III.2.1. Voltampérométrie cyclique

Le principe de la voltampérométrie consiste à tracer des courbes courant-potentiel avec une variation continue du potentiel d'électrode selon une vitesse de balayage en potentiel constant et un domaine de potentiel à explorer programmer, allant d'une valeur de départ à une valeur finale de potentiel. On peut distinguer trois modes opératoires suivant le programme de variation imposé au potentiel :

- La voltampérométrie linéaire qui correspond à un balayage «aller» ;
- La voltampérométrie triangulaire simple qui correspond à un balayage «aller» suivi d'un balayage «retour» ;
- La voltampérométrie triangulaire cyclique qui correspond à plusieurs balayages «aller» et «retour».

L'intérêt de cette technique repose sur le fait qu'elle fournit rapidement des informations sur la thermodynamique des processus redox, la cinétique de réactions hétérogènes de transfert d'électrons et les réactions chimiques couplées. Dans une étude électrochimique, cette technique est la première à être utilisée, car elle permet rapidement l'évaluation du potentiel redox des espèces électroactives et de l'effet du milieu sur les processus redox ayant lieu dans un système spécifique (*Benboudjema et Ndjma, 2016*).

La Figure III.1, illustre un voltammogramme cyclique type, formé par deux courbes de polarisation : anodique et cathodique (Boulares, 2020).

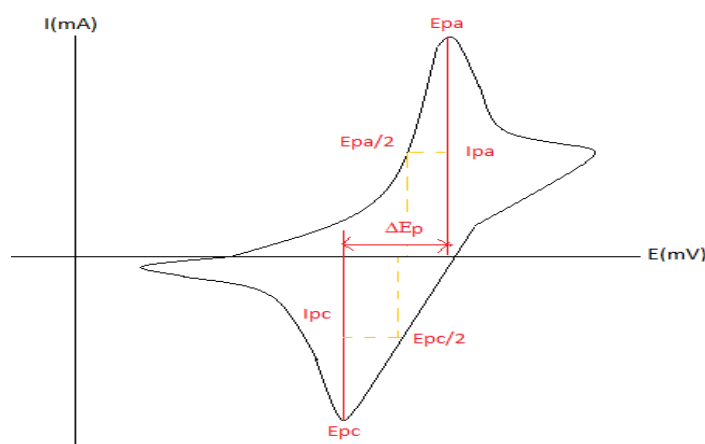


Figure III.1 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique (Boulares, 2020).

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants des pics anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels des pics anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

III.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps pour un potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions Mn^{2+} pour la synthèse électrochimique des films de MnO_2 et ces dopants à une température ambiante. Cette technique a été utilisée pour la synthèse électrochimique des films de dioxyde de manganèse (MnO_2) ainsi que ces dopants sur un substrat de titane (Ti) par oxydation des ions Mn (II). Elle est également utilisée pour la dégradation électrochimique de l'AMX.

La courbe densité de courant en fonction du temps résultant de cette oxydation donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface électrode/électrolyte. En effet, une décroissance rapide du courant jusqu'à sa stabilisation peut indiquer la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant (isolant) que la valeur du courant est faible. En revanche, une augmentation de la densité de courant aurait laissé penser que le film électrodéposé est

conducteur. La courbe de chronoampérométrie permet également de déterminer la charge utilisée pour former le film. Cette dernière s'obtient par l'intégration de la courbe $I = f(t)$ (Adrar et Dris, 2014).

III.3. Méthodes d'analyses

III.3.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de faire passer de la lumière blanche (toutes les longueurs d'onde) à travers une solution et de mesurer l'intensité de lumière transmise en fonction de la longueur d'onde. La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration,

$$A = \text{Log}(I_0/I) = \epsilon l C \quad (\text{III.1})$$

I : Intensité après passage à travers la cuve ;

I_0 : Intensité de la lumière incidente ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

l : Distance traversée par la lumière (cm) ;

C : Concentration des espèces absorbantes (mol.L^{-1}).

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre (SpectroScan 50) piloté par ordinateur pour la mémorisation et le traitement des spectres (Figure III.2). Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm (Benboudjema et Nedjma, 2016).



Figure III.2 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (SpectroScan 50).

III.3.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases. Il existe trois grands types d'application :

- ❖ Détermination très précise de structures cristallines à partir des diffractogrammes : Les positions atomiques à l'intérieur de la maille cristallographique peuvent ainsi être obtenues avec une précision de l'ordre de 10^{-3} nm.
- ❖ Détermination des constituants cristallisés d'un mélange : Le diffractogramme d'un mélange est le résultat de la superposition des diffractogrammes de chacune des phases en présence, la comparaison avec la base de données permet de mettre en évidence la présence de chacun des constituants du mélange.
- ❖ Suivi de l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements (thermique, chimique, etc.), lorsque ces traitements influent sur la structure (*Adrar et Dris, 2014*).

Le diffractomètre utilisé de cette étude est de marque Panalytical Empyrean, équipé d'une anode en cuivre Cu ($K\alpha$) de rayonnement ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et $P = 9 \text{ kW}$.

III.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode physique d'analyse structurale basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Cette technique permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul. Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons

adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques (Gueye, 2016).

Dans cette étude, l'analyse infrarouge a été effectuée sur un échantillon de poudre MnO_2 finement broyée, tamisée et ensuite mélangée avec du KBr (1/300 en poids) sous forme de pastille et analysé par un spectromètre de type Shimadzu IR Affinity-1 (Figure III.3).



Figure III.3 : Spectromètre FTIR.

III.3.4. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance, souvent désignée par son abréviation CLHP ou HPLC (high performance liquid chromatography) en anglais, est une technique de séparation de constituants d'un mélange en solution, basée sur le partage des composés entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles, et une phase dite fixe ou stationnaire, qui exerce sur eux un effet retardateur. Ainsi, la séparation des composés repose sur les différences d'affinité et d'interaction d'un composé vis-à-vis de la phase mobile et de la phase stationnaire (Mansour, 2015).

III.4. Dispositif expérimental

III.4.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est constituée de trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre électrode) immergées dans la solution à analyser dans laquelle s'effectue une réaction d'oxydation ou de réduction, les essais électrochimiques sont effectués à température ambiante et en milieu aéré.

- **Electrode de travail (ET)**

L'électrode de travail utilisée pour la synthèse électrochimique de dioxyde de manganèse est une plaque de titane (Ti).

- **Electrode de référence (ER)**

Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurieux, saturée en sulfate de potassium (ESS) de type Radiomètre dont le potentiel est égal à 0,655 V/ENH.

- **Contre électrode (CE)**

Appelée également électrode auxiliaire une plaque de platine (Pt), son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule.

III.4.2. Produits chimiques

Les solutions électrolytiques utilisées sont préparées en utilisant l'eau distillée. Les produits chimiques utilisés sont :

- Sulfate de manganèse (II) monohydraté $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM Chemopharma), de masse molaire égale à $169,02 \text{ g.mol}^{-1}$ et de degré de pureté de l'ordre de 98 %.
- Acide sulfurique H_2SO_4 (Sigma Aldrich) de masse molaire égale à $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$ de masse molaire, de degré de pureté de l'ordre de 98 % et de pureté et de densité égale à 1,84.
- Amoxicilline (AMX) $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$, de masse moléculaire égale à $365,4 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) de masse molaire égale à $262,85 \text{ g.mol}^{-1}$ et de degré de pureté de l'ordre 98,5%.
- Sulfate de cuivre pentahydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) de masse molaire égale à $249,68 \text{ g.mol}^{-1}$ et de degré de pureté de l'ordre 99%.

III.4.3. Montage électrochimique

Les techniques électrochimiques utilisées ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental représenté sur la Figure III.2 composés d'une cellule électrochimique à trois électrodes (ET, Ref et CE) reliées à un Potentiostat/Galvanostat de marque AutoLab (PGSTAT 302N).

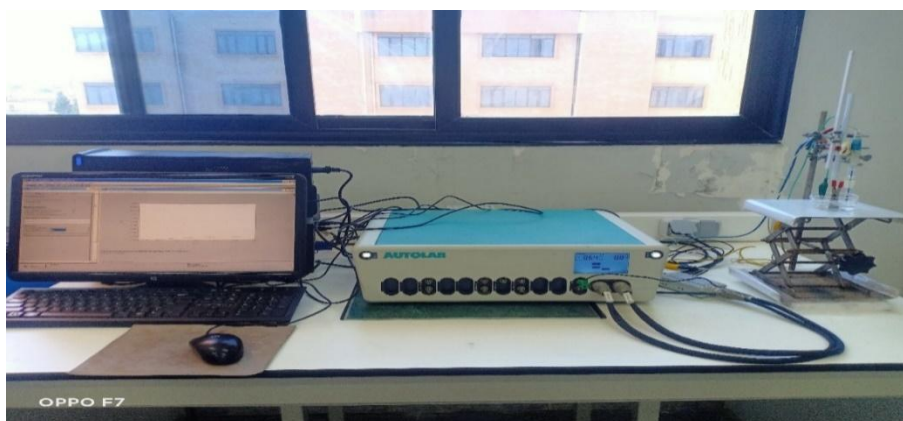


Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.

III.5. Protocole expérimental

III.5.1. Synthèse des matériaux d'électrodes

- Synthèse des films Ti/MnO_2

Les films Ti/MnO_2 a été préparés par chronoampérométrie à potentiel imposé par oxydation électrochimique des ions Mn^{2+} contenus dans la solution acide de sulfate de manganèse (II) monohydraté sur une électrode de titane (Ti).

- Synthèse des films $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$

Les électrodes à base de MnO_2 : $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ ont été préparées par dopage électrochimique des ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et le mélange Cu^{2+} et Ni^{2+} à différentes concentrations.

III.5.2. Dégradation électrochimique de l'amoxicilline

La dégradation de l'amoxicilline (AMX) est réalisée par voie électrochimique en milieu acide en utilisant les électrodes Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$. Les solutions sont agitées continuellement durant les expériences en utilisant un agitateur magnétique (VELP). Des prélèvements des solutions traitées ont été effectués durant l'électrolyse pour analyse.

CHAPITRE IV

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Ce dernier chapitre expose les résultats expérimentaux de notre étude. Dans un premier temps, nous discuterons les résultats relatifs à la synthèse électrochimique des films de dioxyde de manganèse en absence et en présence des dopants sur une électrode de titane. Dans un second temps, nous discuterons les résultats de l'application de ces films pour la dégradation électrochimique de l'Amoxicilline.

IV.2. Synthèse et caractérisation des matériaux d'électrodes

IV.2.1. Caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique

IV.2.1.1. Electrode Ti en milieu Mn^{2+}

Le comportement électrochimique du substrat Ti en milieu acide contenant les ions Mn^{2+} a été étudié par voltampérométrie cyclique illustrée sur la Figure IV.1. Un pic anodique observé à environ 2,2 V/ESS est attribué à l'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 selon la réaction globale (IV.1) (Benboudjemaa et Nedjma, 2016 ; Cherchour, 2012).

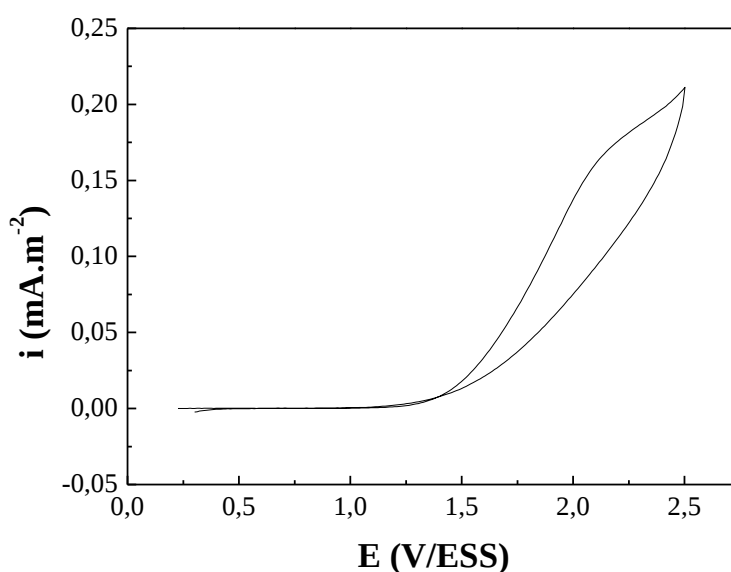


Figure IV.1 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane.

IV.2.1.2. Electrode Ti en présence de Ni^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} - Cu^{2+}

La Figure IV.2 (a) représente les voltampérogrammes enregistrés sur un substrat de titane en milieu acide en absence et en présence des ions Ni^{2+} à différentes concentrations. En absence de ces ions, aucun pic n'est observé, néanmoins une branche ascendante aux potentiels plus anodiques indique le mur du solvant lié à la réaction d'oxydation de l'eau. En présence des ions Ni^{2+} , un pic est observé à 1,8 V/ESS dû à la formation de NiO_2 suivant la réaction (IV.2). Par ailleurs aucun pic n'est observé sur les voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode de Ti en absence et en présence des ions de Cu^{2+} comme montré sur la Figure IV.2 (b).

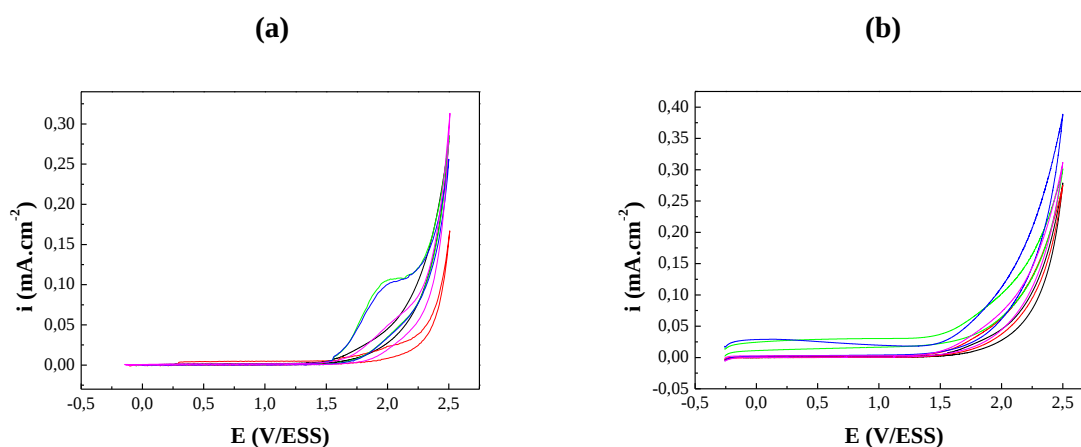


Figure IV.2 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en présence et en absence de : (a) Ni^{2+} et (b) Cu^{2+} .

La Figure IV.3 montre les voltampérogrammes enregistrés sur le substrat de titane en présence des mélanges (1, 2, 3, 4 et 5) des ions Ni^{2+} et Cu^{2+}

Les courbes de voltampérométrie cyclique présentent un pic pour les mélanges 2, 3 et 4 lié à la formation de NiO_2 suivant la réaction (IV.2). L'intensité du pic la plus élevée est obtenue pour le mélange 2.

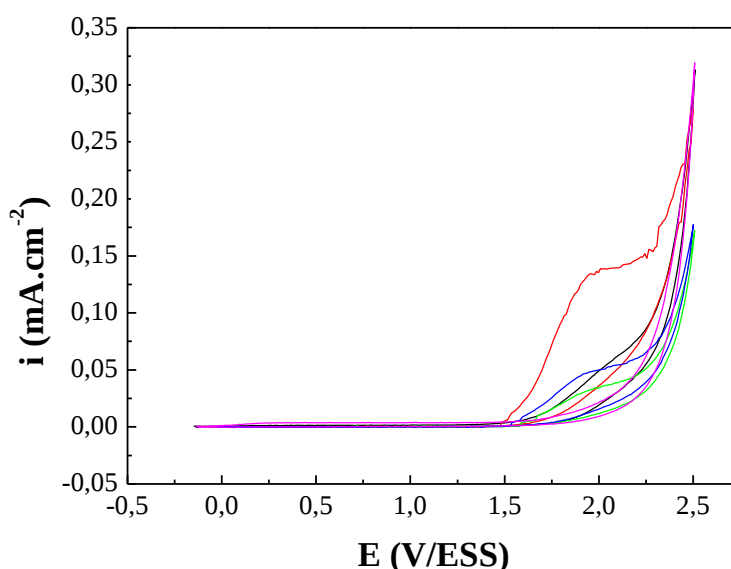


Figure IV.3 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur Ti en milieu acide contenant les mélanges Ni^{2+} et Cu^{2+} .

IV.2.1.3. Electrode Ti en présence de Mn^{2+} avec l'ajout de Ni^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} - Cu^{2+}

La Figure IV.4 montre les voltampérogrammes enregistrés sur le substrat de titane en présence des ions Mn^{2+} à différentes concentrations de Ni^{2+} et Cu^{2+} . Ces voltampérogrammes présente la même allure. En présence des ions Mn^{2+} et Ni^{2+} (Figure IV.4 (a)) on observe un pic anodique correspondant à l'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 suivant la réaction (IV.1). L'augmentation de l'intensité du courant de pic suggère un dépôt de MnO_2 plus important.

L'allure des voltampérogrammes cycliques est similaire en absence et en présence des ions Cu^{2+} dans la solution acide de sulfate de manganèse comme montré sur la Figure IV.4 (b). Une augmentation du courant de pic anodique est observée en présence des ions Cu^{2+} plus significative que celle observé en présence des ions Ni^{2+} (Figure IV.4 (a)) indiquant un dépôt plus important de MnO_2 .

La Figure IV.4 (c) montre les voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode Ti en présence des ions Mn^{2+} et des mélanges d'ions Ni^{2+} - Cu^{2+} de différentes compositions (mélange 2, mélange 3 et mélange 4). D'après l'allure des voltampérogrammes cyclique, la réaction d'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 n'est pas altérée en présence des mélange Ni^{2+} - Cu^{2+} toutefois, une augmentation du courant anodique est observée en présence du mélange 2.

A l'issue de cette étude, des concentrations optimales de Ni^{2+} et de Cu^{2+} ont été choisies pour la synthèse de films $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ respectivement. Quant à la synthèse des

films $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$, le mélange optimal correspondant au mélange 2 a été sélectionnée pour la suite de notre étude. Ces résultats sont illustrés sur la Figure IV.4 (d).

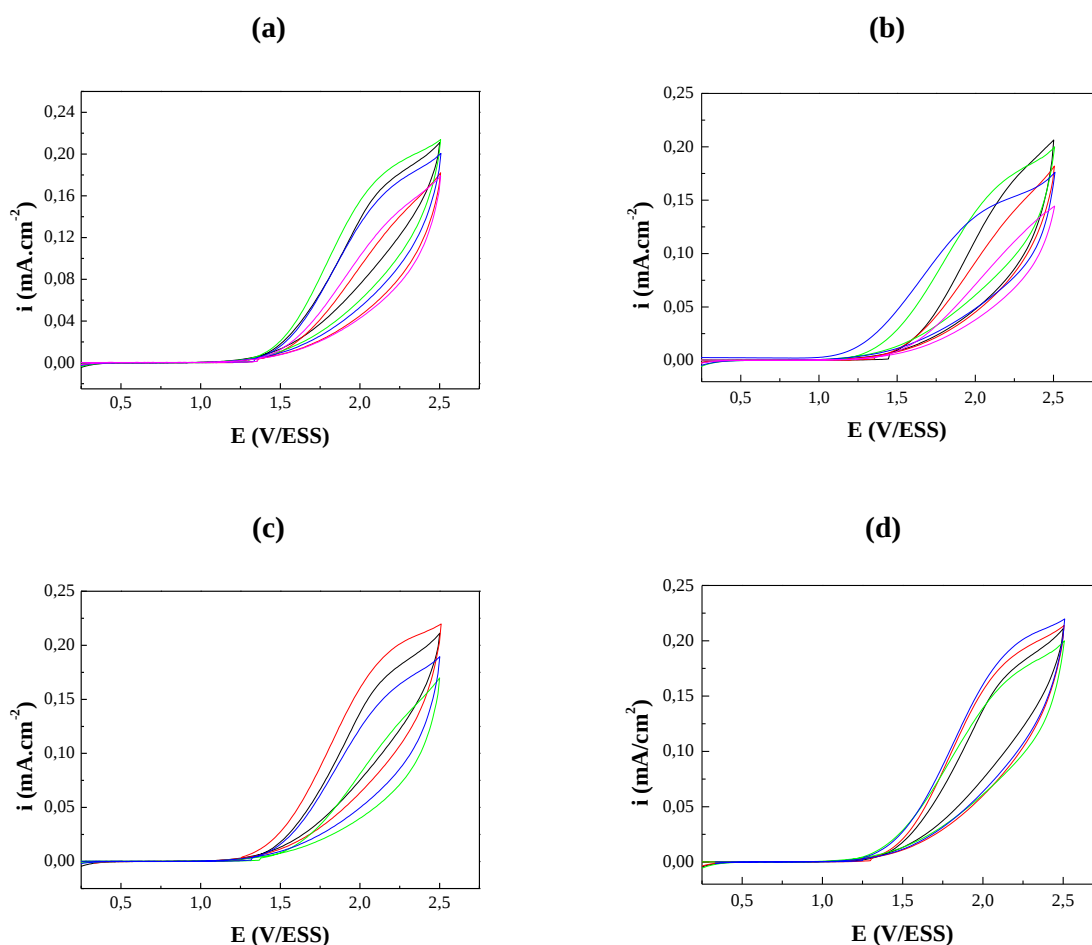


Figure IV.4: Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en présence des ions Mn^{2+} et de (a) : Ni^{2+} , (b) : Cu^{2+} , (c) : mélange Ni^{2+} - Cu^{2+} et (d) : Courbes optimales des Figures (a), (b) et (c).

IV.2.2. Synthèse des films Ti/MnO_2

Parmi les différentes techniques électrochimiques permettant l'électrodépôt de films minces de MnO_2 , la chronopotentiométrie mais cette méthode ne permet pas un dépôt très adhérent pour cela l'électrolyse à un potentiel constant a été choisie pour son utilisation facile, rapide, reproductible et un film très adhérent. La variation de courant en fonction du temps observée pour un potentiel imposé durant 2250 s. Après électrolyse, l'électrode de travail est recouverte d'un film mince noir très adhérent.

Les chronoampérogrammes correspondant à l'électrodépôt des films minces Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ sont représentés sur la Figure IV.5. Le courant augmente et atteint un maximum avant de baisser rapide. Ce comportement correspond au chargement de la double couche et aux processus simultanés de nucléation / croissance du film mince de dioxyde de manganèse illustré sur le zoom de cette région, puis l'intensité du courant se stabilise. Ce comportement est aussi observé lors de l'électrodépôt des films MnO_2 en présence des dopants étudiés. Par ailleurs, les films $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ sont formés plus rapidement par rapport aux électrodes Ti/MnO_2 et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et ce en raison de changement de coloration du substrat dû à l'amélioration de la conductivité électrique du matériau d'électrode caractérisé par des courant plus élevés observé dans la zone allant de 250 s à 1250 s. Après électrolyse, les films obtenus sont très adhérents et de couleur noir.

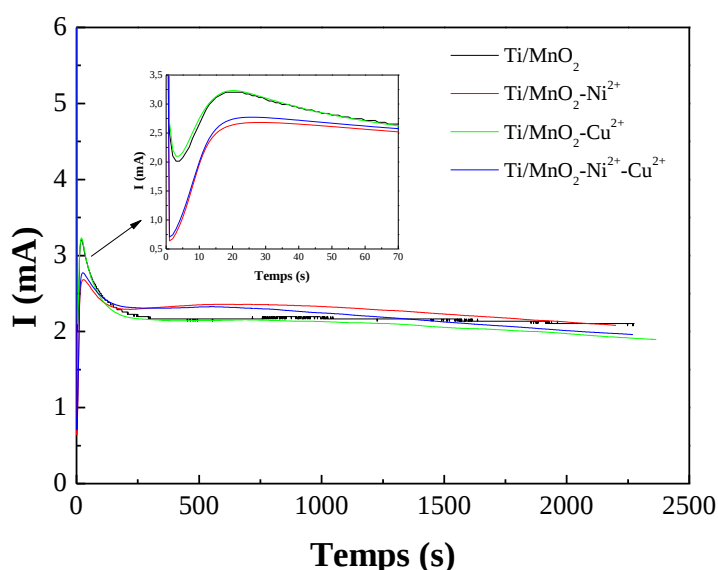


Figure IV.5 : Chronoampérogrammes correspondant à l'électrodépôt des films minces Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$.

L'épaisseur des films Ti/MnO_2 formés en absence et en présence d'ions métalliques Ni^{2+} et Cu^{2+} est calculée en utilisant la loi de Faraday en considérant les films compacts :

$$e = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F \cdot s \cdot \rho} \quad (\text{IV. 3})$$

Dans cette équation, e est l'épaisseur du film ; Q , la charge (C) mesurée; M , la masse molaire de MnO_2 ($86,94 \text{ g.mol}^{-1}$) ; ρ , la masse volumique du MnO_2 ($5,026 \text{ g.cm}^{-3}$) ; F , la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}) ; s , la surface de l'électrode de travail de Ti et n , le nombre d'électrons échangés dans la réaction redox.

Les résultats regroupés dans le Tableau IV.1, montrent les films sont très minces de même ordre de grandeur. Il est important de souligner que l'ajout des dopants métalliques Ni^{2+} , Cu^{2+} et $\text{Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ à la solution électrolytique acide de Mn^{2+} permet d'obtenir des films légèrement plus épais.

Tableau IV.1 : L'épaisseur des films déposés sur les électrodes.

L'électrode de travail	L'épaisseur du film (nm)
Ti/ MnO_2	790
Ti/ $\text{MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$	837,96
Ti/ $\text{MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$	818,11
Ti/ $\text{MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$	857,86

IV.2.4. Caractérisations structurales des films MnO_2

IV.2.4.1. Diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X de l'électrodépôt de film Ti/ MnO_2 est représentée sur la Figure IV.6. Le diffractogramme enregistré présente des pics situés à $2\theta \approx 20,27^\circ$; $36,99^\circ$; $41,38^\circ$; $56,51^\circ$; $66,39^\circ$ caractéristiques de la variété cristallographique $\gamma\text{-MnO}_2$. Le pic intense à $2\theta \approx 20,27^\circ$ indique que la structure de $\gamma\text{-MnO}_2$ est constituée majoritairement de la ramsdellite. Par ailleurs la présence du pic à $2\theta \approx 10,10^\circ$ suggère la présence de la birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) (Cherchour, 2012 ; Cremonezzi et al., 2020).

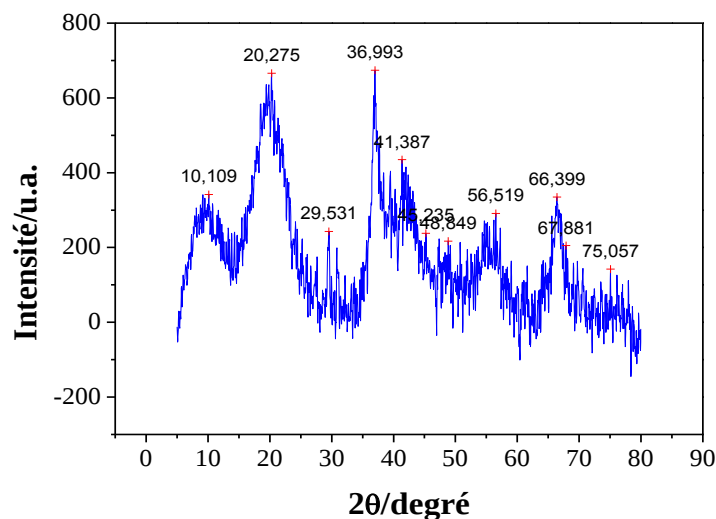


Figure IV.6 : Spectre DRX du dépôt Ti/ MnO_2 .

IV.2.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de l'échantillon de poudre Ti/MnO₂ enregistré dans la gamme de 400 – 4000 cm⁻¹ est illustrée sur présenté sur la Figure IV.7. Plusieurs bandes d'absorption situées à 536,21, 698,23, 1070,49, 1446,61, 1600,91, 2920,22 et 3380,87 cm⁻¹.

La bande à environ 536,05 et 698,23 cm⁻¹ inférieure à 750 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'étirement (ou stretching) Mn-O and Mn-O-Mn des couches octaédriques [MnO₆], ce qui confirme la formation de la phase MnO₂. Les bandes d'absorption de 1070,49, 1446,61 et 1600,91cm⁻¹ correspondent au mode de vibration de déformation (ou bending) des groupes hydroxyles liés aux atomes Mn (Mn-OH). Tandis que la bande d'absorption à 2920,22 cm⁻¹ peut être due à un degré complètement différent de liaison hydrogène au sein de l'échantillon (Mylarappa *et al.*, 2016). Une large bande autour de 3380,87 cm⁻¹ résulte de la vibration d'étirement O-H de l'eau de surface. Ces résultats sont cohérents avec la littérature (Cremonezzi *et al.*, 2020; Hebbache, 2023) et indiquent la réussite de la synthèse de ce matériau et la présence de groupes fonctionnels à la surface de MnO₂.

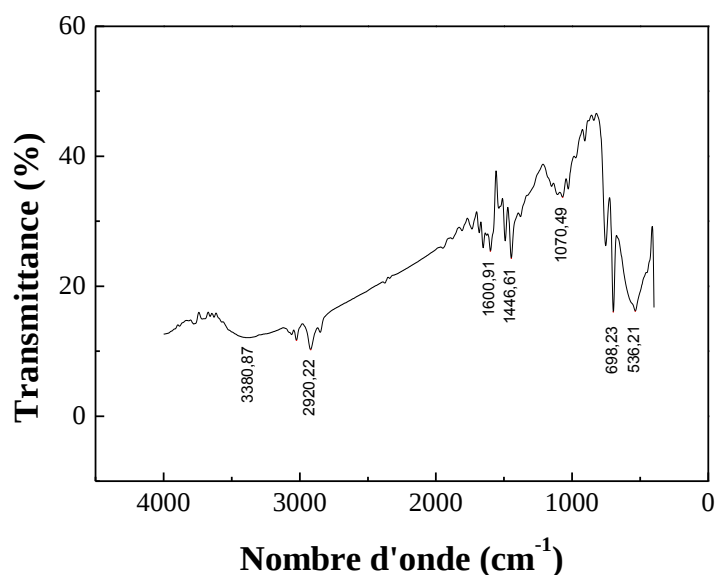


Figure IV.7 : Spectre FTIR du film Ti/MnO₂.

IV.3. Application des matériaux d'électrode élaborés pour la dégradation de l'AMX

IV.3.1. Comportement électrochimique des matériaux d'électrode élaborés

Afin d'étudier le procédé de dégradation électrochimique de l'amoxicilline (AMX), les différentes électrodes préparées : Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique en milieu acide H_2SO_4 en absence et en présence de ce composé pharmaceutique. Les profils voltampérométriques représentés sur la Figure IV.8 montrent qu'en absence de l'AMX, la courbe présente un large pic pouvant être attribué à l'oxydation de traces d'ions Mn^{2+} , contenus dans le matériau d'électrode, en MnO_2 .

En présence de l'AMX, la densité de courant augmente fortement avec des pics anodiques bien définis dont le potentiel de pic $E_{pa} = 1,77 \text{ V/ESS}$ pour l'électrode Ti/MnO_2 , $E_{pa} = 1,74 \text{ V/ESS}$ pour l'électrode $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, pour l'électrode $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ $E_{pa} = 1,65 \text{ V/ESS}$ et pour l'électrode $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ $E_{pa} = 1,7 \text{ V/ESS}$. L'augmentation et le déplacement du courant de pic anodique indique la fonction électrocatalytique du matériau d'électrode à base de film MnO_2 avec les différents dopants. D'après les résultats obtenus, l'électrode $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ présente une propriété électrocatalytique un peu plus forte par rapport aux autres matériaux électrodes pour l'oxydation de l'AMX.

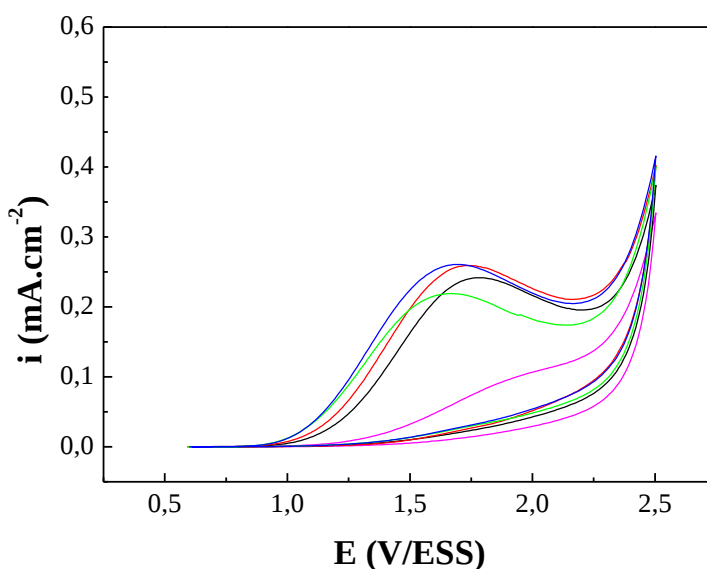


Figure IV.8 : Courbes de voltampérométrie cycliques enregistrées sur Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ en absence et en présence de AMX.

D'après la littérature, le mécanisme d'électro-oxydation de l'AMX suit deux brèves voies de dégradation de l'AMX (A_1) illustré sur la Figure IV.9. La première voie implique l'ouverture du cycle b-lactame qui est attaqué par les radicaux hydroxyles en solution et donne le produit

acide amoxicilline pénicilloïque (A_1 , $C_{16}H_{21}N_3O_6S$). Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, l'acide amoxicilline pénicilloïque se dégrade en intermédiaire Acétohexamide (A_5 , $C_{15}H_{20}N_2O_4S$) avec la perte de $-COOH$ et $-NH_2$. Simultanément, l'Acétohexamide forme facilement l'intermédiaire 4-hydroxyphenylacetyl glycine (A_7 , $C_{10}H_{11}NO_4$) sans cycle β -lactame. La deuxième voie commence par la désamination pour former l'intermédiaire phenoxy méthylpénicilline (A_2 , $C_{16}H_{18}N_2O_5S$) suivi de l'intermédiaire A_4 (A_4 , $C_9H_{14}NO_6S$). Par la suite, le composé A_4 catalysé par l'oxygène actif sous forme de radicaux hydroxyles génère un autre intermédiaire S-Allylcysteine (A_6 , $C_6H_{11}NO_2S$). Enfin, les A_6 et A_7 des deux voies sont oxydés en acides aliphatiques, CO_2 et H_2O (Bian et al., 2019 ; Ghauch et al., 2009 ; Kaur et al., 2019).

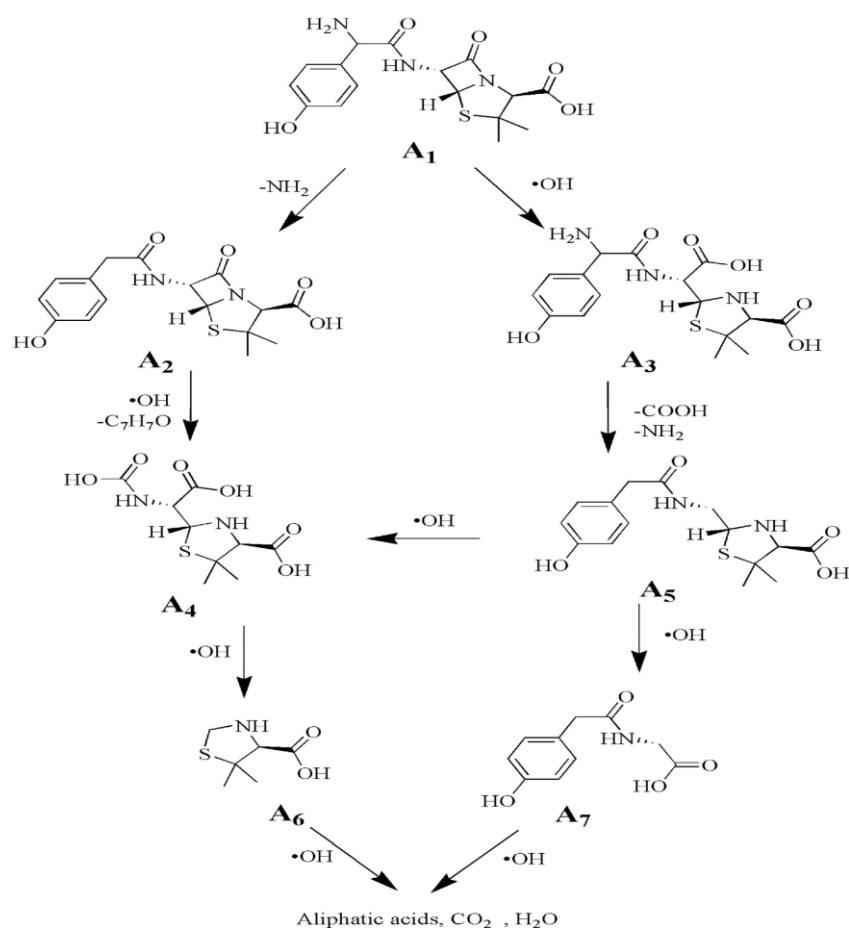


Figure IV.9 : Mécanisme de dégradation de l'AMX (Bian et al, 2019).

IV.3.2. Dégradation électrochimique de l'AMX

Les expériences préliminaires de dégradation électrochimique de l'AMX ont été réalisées par chronoampérométrie à potentiel imposé sur les quatre matériaux d'une électrode à base de MnO_2 : Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$. Des prélèvements sont effectués au cours de l'oxydation puis analysés par chromatographie HPLC.

Le taux de dégradation des polluants a été calculé à partir de l'équation (IV.4) :

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV. 4})$$

Avec : C_0 : concentration initiale en AMX (M) à $t = 0$ et à $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$ et C : concentration en AMX (M) à la même longueur d'onde à l'instant t (h).

L'analyse chromatographique HPLC utilisée repose sur une détection par spectroscopie UV-visible. Le spectre d'absorbance ainsi que la courbe d'étalonnage de l'AMX sont illustrés sur la Figure IV.10.

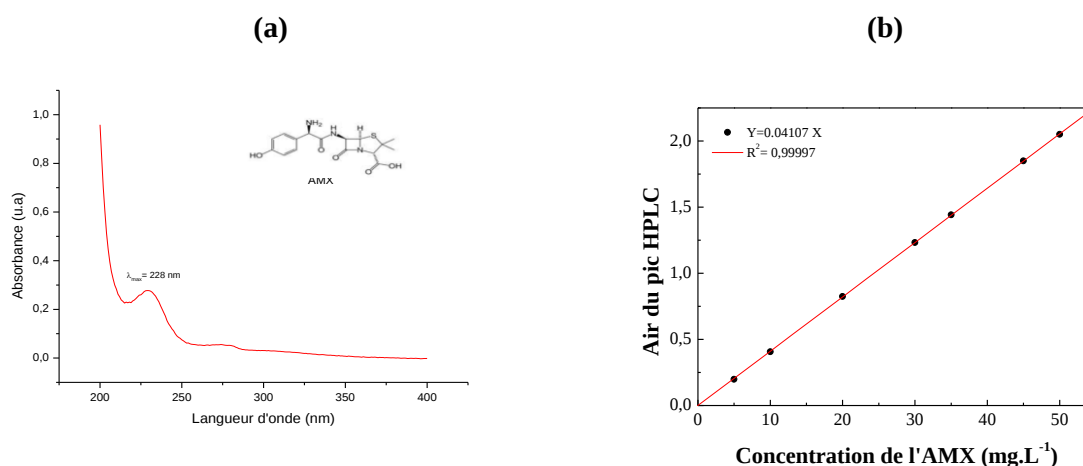


Figure IV.10 : (a) Spectre d'absorbance et (b) Courbe d'étalonnage de l'AMX.

Le taux de dégradation de l'AMX en fonction du temps en utilisant les différents matériaux d'électrode est illustré sur la Figure IV.11 (a), (c), (e) et (f) correspondant aux électrodes Ti/MnO_2 , $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ respectivement. Les résultats de cette étude montrent que la dégradation électrochimique de l'AMX est quasi-totale quelle que soit l'électrode utilisée. En effet, des taux de dégradation de 99,30 % et de 98,55 % sont atteints en utilisant les électrodes Ti/MnO_2 et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$ au bout de 3,5 h de traitement. En outre, un taux de 100 % est atteint en utilisant les électrodes $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ durant 2,5 h et 3,5 h de traitement respectivement. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau IV.2.

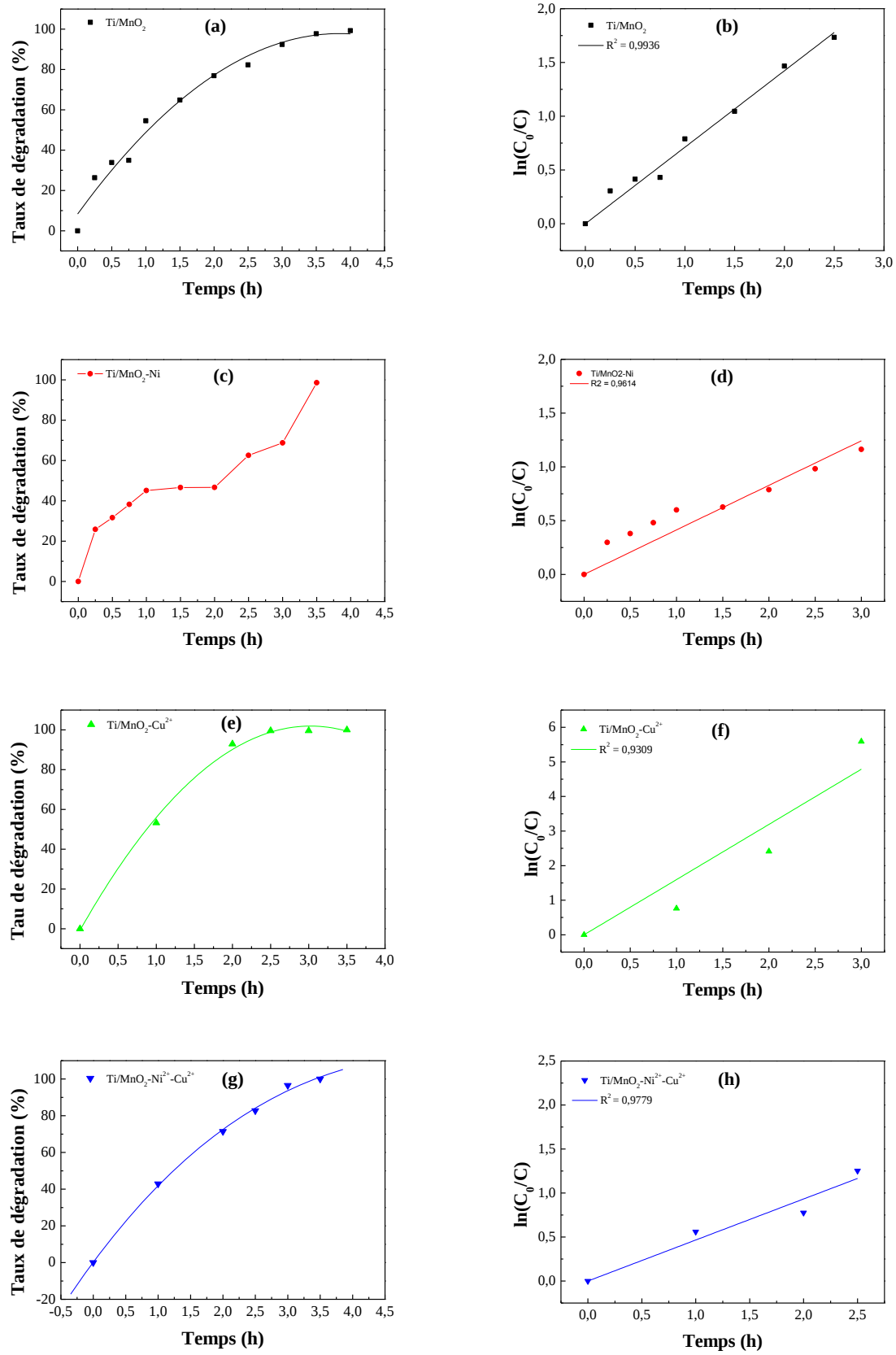


Figure IV.11 : Taux de dégradation de l'AMX avec : (a) Ti/MnO_2 , (c) $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$, (e) $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ et (g) $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$. (b), (d), (f) et (h) : tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps des courbes (a), (c), (e) et (g) respectivement.

Les tracés du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps sont représentés sur les Figure IV.11 (b), (d), (f) et (h). L'allure des courbes est une droite indiquant une cinétique d'ordre 1. Les valeurs des pentes correspondant à la constante de vitesse K_{app} sont regroupées dans le Tableau IV.2. Les résultats montrent que la cinétique de dégradation électrochimique de l'AMX est très rapide dans le cas de l'utilisation de l'électrode $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ suivie de Ti/MnO_2 . Des cinétiques plus lentes sont observées pour $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ et $\text{Ti/MnO}_2\text{-Ni}^{2+}$.

Tableau IV.2 : Taux de dégradation de l'AMX et les valeurs de la constante de vitesse apparente (k_{app}).

Type d'électrode	Taux de dégradation (%)	k_{app} (h^{-1})	R^2
Ti/MnO ₂	99,30	0,7152	0,9936
Ti/MnO ₂ -Ni ²⁺	98,55	0,4142	0,9614
Ti/MnO ₂ -Cu ²⁺	100	1,5964	0,9309
Ti/MnO ₂ -Ni ²⁺ -Cu ²⁺	100	0,4661	0,9779

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude réalisée dans ce mémoire a permis d'atteindre les objectifs recherchés à savoir l'élaboration la caractérisation de matériaux d'électrode constitués de dioxyde de manganèse dopé électrodéposé sur un substrat de titane en vue de leur application comme matériau de dépollution électrochimique des substances pharmaceutiques. L'amoxicilline a été utilisée comme polluant modèle au cours de cette étude.

Les résultats de cette étude ont montré que le procédé de synthèse électrochimique par chronoampérométrie a permis d'obtenir des films minces très adhérents (Ti/MnO₂) de variétés cristallographiques constitués majoritairement de γ -MnO₂ et de la birnessite (δ -MnO₂). La synthèse des films de Ti/MnO₂ dopés en Ni²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺-Cu²⁺ favorise la formation de film de films d'épaisseur nanométrique très adhérent et un peu plus épais que le film Ti/MnO₂, indiquant une amélioration des propriétés du dioxyde de manganèse.

Le comportement électrochimique, par voltampérométrie cyclique, des électrodes élaborées en milieu acide en présence de l'AMX a montré une capacité d'électro-oxydation de cette molécule organique par ces matériaux d'électrode.

L'application de ces matériaux comme matériau de dépollution électrochimique pour la dégradation de l'amoxicilline a montré des résultats très encourageants. Des taux de dégradation de 99,30 % et 98,55 % ont été atteints en utilisant les électrodes Ti/MnO₂ et Ti/MnO₂-Ni²⁺ respectivement, après 3,5 h de traitement. Tandis que, l'utilisation des électrodes Ti/MnO₂-Cu²⁺ et Ti/MnO₂-Ni²⁺-Cu²⁺ ont permis d'atteindre un taux de dégradation de 100 % en 2,5 h et 3,5 h de traitement respectivement. Par conséquent, les différentes électrodes à base de dioxyde de manganèse sont efficaces pour la dégradation de AMX notamment l'électrode de Ti/MnO₂-Cu²⁺.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude en :

- ✓ Effectuant des expériences supplémentaires pour confirmer les résultats obtenus ;
- ✓ Complétant la partie caractérisation par les analyses MEB et BET avec et sans dopants de même pour la caractérisation DRX et FTIR.
- ✓ Testant d'autres polluants organiques tels que les colorants, phénols, pesticides, etc.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

A

Abdellouche N., Aklouch. R., Kenioua A., 2020. Enquête épidémiologique sur l'automédication dans la wilaya de Jijel. Mémoire de Master, Université de Jijel.

Adrar A., Dris M., 2014. Elaboration d'un capteur pH potentiométrique à base de dioxyde demanganèse nanostructuré électrodéposé sur une électrode de platine, Mémoire de Master, Université de Bejaia.

Aguemoune N., Abdemeziem C., 2022. Dosage de l'amoxicilline dans les eaux de rejets. Mémoire de Master, Université de Bejaia.

Antri-Bouzar C., 2018. La gestion juridique des risques liés à la pollution médicamenteuse. Thèse de Doctorat, Université Cote d'Azur, France.

Arslan I., Bacioglou I.A., Tuhkanen T., Bahnemann D., 2000. H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye wastewater. J. Environ. Eng., Vol. 126 : 903-911.

B

Benabdelhak N., 2017. Etude cinétique et modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode de MnO₂/Ti. Mémoire de Master, Université de Bejaia.

Benboudjamaa Z., Nedjma K., 2016. Contribution à la dépollution d'effluents organiques (bleu de méthylène, méthyle orange et jaune brillant) par voie électrochimique. Mémoire de Master, Université de Bejaia.

Ben Osman Y., 2023. Traitement électrochimique des eaux usées chargées en polluants émergents utilisant des anodes innovantes à coût maîtrisé. Thèse de Doctorat, Université de Carthage, Tunisie.

Bensacia N., Aroun I., 2021. Elaboration d'un adsorbant magnétique macroporeux à base d'alginate chimiquement modifié et de cobalt ferrites, Application à l'élimination des polluants émergents. Mémoire de Master, Université de Blida.

Bensalah F., 2021. Contribution à la valorisation d'une boue biologique dans l'épuration des eaux chargées en colorants industriels. Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem.

Bethi B., Sonawane S.H., Bhanvase B.A., Gumfekar S.P., 2016. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, Chem. Eng. Process. Process Intensif. Vol. 109: 178–189.

Bian X., Xia Y., Zhan T., Wang L., Zhou W., Dai Q., Chen J., 2019. Electrochemical removal of amoxicillin using a Cu doped PbO₂ electrode: Electrode characterization, operational parameters optimization and degradation mechanism. *Chemosphere*, Vol.223 : 762-770.

Boudrahem F., Aissani-Benissada F., Soualah A., 2015. Removal of basic yellow dye from aqueous solutions by sorption onto reed as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, Vol.54 : 1727–1734.

Boukhalfa N., 2014. Synthèses et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac, Mémoire Magister, Université de Sétif.

Boulares A., 2020. Elaboration électrochimique des films composites à base d'oxyhydroxyde de titane et d'oxyde de manganèse TiO(OH)₂/MnO₂ sur le cuivre. : Caractérisation, propriétés et application anticorrosion en milieu chloruré. Thèse de Doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté; Université Tunis El Manar, Tunisie.

C

Cherchour N., 2012. Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH. Thèse de doctorat en cotutelle entre l'Université de Bejaia et l'Université pierre et Marie Curie, paris VI.

Cremonezzi J.M.O., Tiba D.Y., Domingues S.H., 2020. Fast synthesis of δ - MnO₂ for a high- performance supercapacitor electrode. *SN Applied Sciences*., Vol. 2 : 1689.

D

Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., 2004. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 198 : 39-45.

Deng Y., 2009. Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: A review, *Int. J. Environ. Waste Manag.* Vol. 4: 366–384.

Dia O., Drogui P., Dubé R., 2016. 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.* Vol.29 : 63-89.

Dos Santos A.J., Kronka M.S., Fortunato G.V., Lanza M.R.V., 2021. Recent advances in electrochemical water technologies for the treatment of antibiotics: A short review, *Curr. Opin. Electrochem.* Vol.26: 100674.

F

Feng L., Van Hullebusch E.D., Rodrigo M.A.G. Esposito M.A. Oturan M.A., 2013. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, Chem. Eng. J. Vol. 228: 944–964.

Fu R., Zhang P.S., Jiang Y.X., Sun L., Sun X.H., 2023. Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods. Chemosphere, Vol. 311 : 136993.

G

Gagnault G.A., 1982. Principe de la recherche du médicament. Edition Masson. Paris. Page 75.

Ganiyu S.O., Van Hullebusch E.D., Cretin M., Esposito G., Oturan M.A., 2015. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. Separation and Purification Technology, Vol.156 : 891–914.

Gaw S., Thomas K.V., Hutchinson T.H., 2014. Review of the fate and effects of selected pharmaceuticals in the aquatic environment. Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 33: 1021-1034.

Ghauch A., Tuqan A., Assi H.A., 2009. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. Environ. Pollut. Vol.157 : 1626-1635.

Ghersallah K., 2015. Détection des micropolluants organiques (phénol et dérivés). Mémoire de Magister, Université de Bordj Bou Arreridj.

Gil A., Galeano A.L., Vicente M.Á., 2019. Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. Springer.Vol.67 : 53-68.

Gueye M., 2016. Caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier des réactions chimiques entre post décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France.

H

Hebbache H., 2023. Etude d'un procédé électrochimique de dégradation de polluants d'origine pharmaceutique. Mémoire de Master, Université de Bejaia.

Homem V.L., Santos L., 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, J. Environ. Manage. Vol. 92 : 2304–2347.

K

Kacha S., Ouali M.S., Elmaleh S., 1997. Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *Rev des Sci l'eau J Water Sci*, vol.10(2) : 233–248.

Kamel R., 2016. Les polluants émergents : les techniques nouvelles de dépollution. Mémoire de Master, Ecole Nationale Polytechnique Alger.

Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemöller M ,2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *J. Environ. Manage.* Vol. 219 : 189–207.

Kaur R., Kushwaha J.P., Singh N., 2019. Amoxicillin electro-catalytic oxidation using Ti/RuO₂ anode: mechanism, oxidation products and degradation pathway. *Electrochim. Acta* Vol.296 : 856-866.

L

Lechasseur M.H., 2010. Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO₂) pour application dans une supercapacité électrochimique. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université de Québec.

M

Mansour D., 2015. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton-Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels. Thèse de doctorat, Universités de Carthage, Tunisie.

Mebirouk H., Boubendir Mebirouk F., 2019. La pollution à Annaba : Sources, conséquences et mesures préventives. *Sciences et Technologies, Revue semestrielle de l'Université Mentouri-Constantine*, Vol. 50 : 61-70.

Monteiro S.C., Boxall B.A., 2010. Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 202: 53-154.

Mourdi W., 2011. Pollution urbaine, impact sur l'homme et l'environnement. Cas de l'agglomération d'Annaba et ses environs. Mémoire Magister, Université de Badji Mokhtar Annaba.

Mylarappa M., Venkata Lakshmi V., Vishnu Mahesh K.R., Nagaswarupa H.P., and Raghavendra N., 2016. A facile hydrothermal recovery of nano sealed MnO₂ particle from waste batteries: An advanced material for electrochemical and environmental applications. *Materials Science and Engineering*. Vol. 149 : 012178.

O

Oliveira S.C., M.E. Osugi M.E., Ferreira V.S., Quina F.H., Dantas R.F., Oliveira S.L., Casagrande G.A., Anaissi F.J., Silva V.O., Cavalcante R.P., Gozzi F., Ramos D.D., Da Rosa A.P.P., Santos A.P.F., De Castro D.C., Nogueira J.A., 2013. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, in: M.N. Rashed (Ed.), *Org. Pollut.*, IntechOpen, Rijeka.

Ouchene F., 2014. Etude de la dégradation d'un polluant pharmaceutique (Amoxicilline) par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de Master, Université de Tizi Ouzou.

P

Palma R.A., 2016. High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water, *Ultrason. Sonochem.* Vol. 31 : 276–283.

Pavithra K.G., Kumar P.S., Jaikumar V., Rajan P.S., 2019. Removal of colorants from wastewater :A review on sources and treatment strategies. *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 75 : 1–19.

R

Ramdani S., Saidane I., 2019. Dégradation de l'Amoxicilline par le procédé Electro Fenton hétérogène. Mémoire de Master, Université de Bejaia.

S

Seibert D., Zorzo C.F., Borba C.F., De Souza R.M., Quesada H.B., Bergamasco R., Baptista A.T., Inticher J.J., 2020. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review, *Sci. Total Environ.* Vol. 748: 141527.

Serna-Galvis E.A., Silva-Agreto J., Giraldo-Aguirre A.L., Flórez-Acosta O.A., Torres-Palma R.A., 2016. High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water. *Ultrason. Sonochem.* Vol. 31: 276–283.

Simate G.S., Cluett J., Iyuke S.E., Musapatika E.T., Ndlovu S., Walubita L.F., Alvarez A.E., 2011. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination*, vol. 273 : 235–247.

Soufan M., 2011. Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.

T

Talbert M., Willoquet G., Labayle D., 2001. Guide pharmaco. Edition Lamare. France. Pages 25-44.

Tiwari B., Sellamuthu B., Ouarda Y., Drogui P. Tyagi R.D., Buelna G., 2017. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, Vol. 224: 1-12.

Tufail A., Price W.E., Hai F.I., 2020. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes. *Chemosphere*. Vol. 206: 127460.

V

Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L., 2006. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation. *Environ. Technol.* Vol. 27: 183–192.

W

Wang J., Zhuan R., 2020. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, *Sci. Total Environ.* Vol.701, page 135023.

Y

Yahiaoui I., 2013. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia.

Z

Zidani I., Araoui N., 2015. Sensibilité au pH d'un capteur à base de films mince de MnO₂électrodéposés sur une électrode de titane. Mémoire de Master, Université de Bejaia.

Résumé

L'électrosynthèse de films minces du MnO_2 sur une électrode de titane à partir de solutions aqueuses de MnSO_4 et H_2SO_4 par chronoampérométrie en absence et en présence des dopants (Ni^{2+} , Cu^{2+} et $\text{Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$) a permis d'obtenir des films très adhérents sur cette électrode et conduisent à des électrodes modifiées stables dans le milieu acide. L'application de ces électrodes pour la dégradation de l'Amoxicilline a prouvé leurs efficacités. Les résultats de cette étude montrent que la dégradation électrochimique de l'AMX est quasi-totale quelle que soit l'électrode utilisée avec une cinétique d'ordre 1. Par ailleurs, la cinétique de dégradation électrochimique de l'AMX est plus rapide dans le cas de l'électrode $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$.

Mots clés : films MnO_2 , dopage électrochimique, dégradation électrochimique, Amoxicilline.

Abstract

The electrosynthesis of thin films of MnO_2 on a titanium electrode from aqueous solutions of MnSO_4 and H_2SO_4 by chronoamperometry in the presence and absence of dopants (Ni^{2+} , Cu^{2+} et $\text{Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$) yielded highly adherent films on the electrode and lead to modified electrodes stable in acidic media. The application of these electrodes to the degradation of Amoxicillin (AMX) has proved their effectiveness. The results of this study show that the electrochemical degradation of AMX is almost complete whatever the electrode used, with kinetics of order 1. Moreover, the electrochemical degradation kinetics of AMX is faster in the case of the $\text{Ti/MnO}_2\text{-Cu}^{2+}$ electrode.

Keywords: MnO_2 films, electrochemical doping, electrochemical degradation, Amoxicillin.