



HAL
open science

Développement d'un procédé électrochimique innovant pour la dépollution d'eaux chargées en métaux lourds

Rana Choumane, Sophie Peulon

► To cite this version:

Rana Choumane, Sophie Peulon. Développement d'un procédé électrochimique innovant pour la dépollution d'eaux chargées en métaux lourds. 25^{eme} édition des Journées Information Eaux JIE 2022, APTEN, Oct 2022, Poitiers, France. hal-03858339

HAL Id: hal-03858339

<https://hal.science/hal-03858339v1>

Submitted on 21 Nov 2022

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

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

DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE ELECTROCHIMIQUE INNOVANT POUR LA DEPOLLUTION D'EAUX CHARGEES EN METAUX LOURDS

Rana Choumane¹, Sophie Peulon¹

¹Université Paris-Saclay, UMR3685 NIMBE (CNRS/CEA), Gif sur-Yvette, 01 69 08 61 17
rana.choumane@cea.fr, sophie.peulon-page@cea.fr, sophie.peulon@cnrs.fr

La gestion de l'eau devient problématique du fait d'une raréfaction de cette ressource indispensable à la vie et d'une pollution croissante liée aux activités anthropiques intenses. Parmi les très nombreux polluants, les métaux lourds sont particulièrement problématiques du fait de leur toxicité, leur absence de (bio)dégradation, et de ce fait leur accumulation dans l'environnement, *via* la faune et la flore puis dans la chaîne alimentaire, avec des conséquences importantes pour la santé humaine.

Dans ce cadre, les traitements environnementaux par des procédés électrochimiques ont suscité beaucoup d'intérêts ces dernières années, principalement grâce à leur simplicité de mise en œuvre, leur production limitée de déchets, mais surtout en raison de leur grande efficacité, et ce vis-à-vis de tous types de polluants (1) (2) (3) (4) (5) (6). Par exemple, les procédés électrochimiques sont connus pour être efficaces pour traiter des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaire (5) (7), ou encore des eaux usées pour éliminer des composés organiques (8) (9) (10), et inorganiques tels que les métaux lourds, (11) (12) (13) (14) (15). Selon les études de la littérature, les métaux lourds contenus dans les eaux usées peuvent être éliminés par des procédés électrochimiques principalement selon deux méthodes : **(i)** l'électrolyse par réduction des ions solubles des métaux lourds (11) et **(ii)** l'électrocoagulation (7) (16). Cependant, cette dernière méthode, bien qu'efficace, nécessite l'ajout conséquente de réactifs et conduit à la production de déchets secondaires qu'il faut traiter par la suite.

Dans ce contexte, cet article présente un procédé électrochimique innovant afin d'éliminer les métaux lourds tels que le Pb(II), le Cu(II) et le Ni(II) dissous en solution, sous forme d'un film mince adhérent sur un support conducteur, dans des conditions simples et peu énergivores (température ambiante et pression atmosphérique, cellule classique), sans ajout de réactifs toxiques et sans production de déchets. Cette stratégie innovante est très efficace puisque le plomb, par exemple, peut être éliminé jusqu'à 99,99 % permettant ainsi d'atteindre directement des concentrations acceptables pour l'environnement, et l'eau potable. De plus, ce procédé permet de séparer aisément plusieurs métaux lourds contenus dans une même solution. C'est pour cela, qu'au vu de tous ces nombreux avantages, ces travaux ont été brevetés (brevet français déposé par le CNRS en 2019 ; multiples extensions internationales), puis publiés récemment (17) (18) (19).

Dans un premier temps, les conditions expérimentales adéquates ont été recherchées pour chaque métal lourd, à savoir le plomb, le cuivre et le nickel, présent seul dans une solution aqueuse modèle. Pour cela, la méthodologie expérimentale générale mise en place pour ces études est la suivante : la concentration du cation métallique présent dans la solution a été déterminée en utilisant le test Spectroquant® adéquat en lien avec des mesures UV-visible à la longueur d'onde spécifique, le matériau récupéré a été caractérisé par Diffraction de Rayon X (DRX) avec des mesures classiques en $\theta/2\theta$ afin de déterminer la structure cristalline, et la morphologie du dépôt a été observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

Dans un second temps, les conditions expérimentales déterminées pour chaque métal lourd séparément ont été testées d'abord sur des solutions modèles contenant un mélange de ces métaux lourds, mais également sur des effluents réels (eaux brutes et station d'épuration), pour déterminer au mieux les réelles potentialités de ce traitement électrochimique en termes d'élimination et de séparation dans le cadre de solutions complexes pour de futures applications.

I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

I.1. Méthodologie expérimentale

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat microautolab piloté par son logiciel associé GPES (*General Purpose for Electrochemical System*). Les expériences électrochimiques ont été réalisées avec un montage conventionnel à trois électrodes : une plaque de verre commerciale recouverte de dioxyde d'étain SnO₂:F (FTO Fluorine-doped Tin Oxide, Solems, noté SnO₂) comme électrode de travail (surface délimitée à 3 cm² par un scotch adhésif), un fil de platine enroulé en spirale pour avoir une surface élevée (supérieure à celle de l'électrode de travail) comme contre-électrode, et une électrode de sulfate mercureux (E = 0,6513 V/SHE) comme électrode de référence. Toutes les valeurs de potentiel rapportées dans cette étude se réfèrent à cette électrode de référence. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, dans l'air et à pression atmosphérique, avec une agitation douce de la solution au moyen d'un agitateur magnétique.

Dans un premier temps, des mesures de voltampérométrie cyclique ($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$; cinq balayages successifs) ont été réalisées pour déterminer les plages de potentiel des réactions d'oxydation et/ou de réduction du métal soluble étudié seul en solution en fonction de la valeur du pH. Ensuite, les traitements électrochimiques d'élimination des métaux lourds ont été réalisés en imposant les potentiels adéquats déterminés précédemment par voltampérométrie cyclique en fonction de la valeur du pH, pour différentes durées.

Les expériences avec les solutions modèles ont été réalisées avec 50 ml d'eau milli-Q à différents pH ajustés par ajout de NaOH (1M) si nécessaire (pas de tampon), et contenant 6,5 μmol du métal lourd sous forme soluble (par exemple M(II), comme Pb(II), Cu(II), ou Ni(II)), correspondant à 27,0 mg. L⁻¹, 8,2 mg. L⁻¹, 7,6 mg. L⁻¹ respectivement, seuls ou en mélange. Dans tous les cas, sauf pour le cas du plomb à pH = 6 comme mentionné, aucun précipité n'a été observé, initialement dans la solution brute et à la fin du traitement. Les solutions étant toujours limpides, aucune étape de filtration n'a été nécessaire, et les analyses, pour déterminer la concentration de chaque métal lourd, ont été directement réalisées sans aucune préparation. Les tests sur les effluents réels ont été réalisés avec 50 ml d'échantillon, après un traitement selon une procédure classique de préparation d'échantillon (20).

I.2. Méthodes analytiques

Les concentrations des métaux lourds présents dans les solutions aqueuses sous forme de cation soluble (noté M(II)), ont été déterminées en utilisant le test Spectroquant® approprié pour chaque métal lourd : Pb(II) (1.09717.0001 ; 0,10 mg. L⁻¹ à 5,00 mg. L⁻¹), Cu(II) (1.14767.0001 ; 0,10 mg. L⁻¹ à 6,00 mg. L⁻¹), et Ni(II) (1.14785.0001 ; 0,10 mg. L⁻¹ à 5,00 mg. L⁻¹). Les mesures d'absorbance ont été effectuées à la longueur d'onde adéquate par un spectrophotomètre (Varian Cary® 50 UV-visible Agilent) : 520 nm pour Pb(II), 600 nm pour Cu(II), et 450 nm pour Ni(II). Les analyses ont été faites directement sans aucune étape de filtration. La quantité de chaque cation métallique éliminé ($n_{\text{M(II) éliminé}}$) a été calculée par la différence entre la quantité initiale et la quantité à temps t en utilisant l'équation 1, et le pourcentage de M(II) éliminé de la solution après le traitement électrochimique en utilisant l'équation 2. Les valeurs reportées pour chaque condition dans les figures correspondent à la valeur moyenne de plusieurs expériences, avec l'incertitude associée.

$$n_{\text{M(II) éliminé}} = n_{\text{M(II) initial}} - n_{\text{M(II)}} \text{ à } t \quad \text{Eq.1}$$

$$\text{M(II) éliminé (\%)} = (n_{\text{M(II) initial}} - n_{\text{M(II)}} \text{ à } t) / (n_{\text{M(II) initial}}) * 100 \quad \text{Eq.2}$$

Avec n en mole, et t, correspondant à un temps fixe (h).

Après chaque traitement électrochimique, dans le cas de dépôts adhérents récupérés sur l'électrode de travail, une diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée par un diffractomètre BRUKER $\theta - \theta$ équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{Cu}=1.540600 \text{ \AA}$) et d'un détecteur LYNXEYE avec des mesures classiques ($\theta/2\theta$) pour identifier la nature du solide. En complément, les films minces ont été observés par un microscope électronique à balayage (MEB-FEG MERLIN, Zeiss) pour observer la morphologie des dépôts. Toutes les caractérisations ont été réalisées directement sans aucune étape de préparation puisque les films minces étaient bien adhérents et suffisamment conducteurs.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

En lien avec les études d'élimination du plomb par des réactions de sorption-désorption par des films minces de birnessite (21), nous avons observé la possibilité de former un film mince adhérent à base de plomb par imposition d'un potentiel. Il existe dans la littérature de nombreux travaux qui portent sur la formation d'oxydes de plomb par électrochimie pour de nombreuses applications comme le photovoltaïque (22) et la catalyse notamment, (23) (24) (25), mais tous ces travaux se font avec un objectif majeur qui est l'obtention d'un matériau avec des caractéristiques bien définies. À notre connaissance, il n'existait aucune étude dans la littérature qui avait pour objectif de dépolluer des solutions chargées en plomb selon ce principe, car actuellement, les études portant sur des procédés de dépollution par électrochimie, se font par réduction (récupération sous forme métal).

C'est pour cela, que dans un premier temps, il a été indispensable d'étudier de façon détaillée la faisabilité de dépolluer des solutions aqueuses chargées en plomb, et de déterminer le principe général d'élimination du plomb par ce traitement dans de l'eau pure, avant de pouvoir ouvrir à d'autres métaux lourds, tels que le cuivre et le nickel. Les études ont d'abord été faites avec les métaux lourds présents seuls puis en mélange dans des solutions modèles. Enfin, des tests ont été réalisés sur des échantillons réels.

Les résultats détaillés concernant la détermination des capacités d'élimination, l'influence de la présence de divers sels minéraux et/ou métaux lourds en solution, l'effet de nombreux paramètres (concentrations, durées, ...), ainsi que la détermination des consommations d'énergie ont été étudiés en détail récemment (18) (19). Les résultats rapportés dans cet article ont été sélectionnés parmi les plus pertinents (18) (19), de façon à illustrer au mieux les potentialités de ce traitement d'élimination et de séparation de métaux lourds présents en solution aqueuses modèles ou complexes (effluents).

II.1. Elimination du plomb seul : Conditions expérimentales, principe général & Intérêts

II.1.1. Détermination des conditions expérimentales

Pour déterminer les paramètres optimaux permettant l'élimination totale du plomb (potentiels à appliquer en fonction du pH), des voltampérométries cycliques ont été effectuées avec une solution de Pb (II) ($6,5 \mu\text{mol}$ dans 50 ml soit 27 mg/L) à différents pH (pH libre ≈ 2 ; pH = 4,2 et pH = 6) dans une cellule électrochimique classique avec les trois électrodes citées précédemment, afin de déterminer les zones de potentiels correspondant à des réactions d'oxydation. Puis, à partir de ces mesures, des essais par chronoampérométrie ont été réalisés pour vérifier si la valeur du potentiel déterminée permettait réellement l'élimination du plomb soluble.

➤ pH = 2 :

La **figure 1-A** présente les courbes obtenues pour des balayages successifs effectués entre les potentiels positifs $E_{\text{max}} = 1,6 \text{ V}$ et $E_{\text{min}} = -1,6 \text{ V}$, à partir du potentiel libre (noté OCP ; $E_i = 0,077 \text{ V}$). En insertion (**figure 1-A**) est présentée la courbe obtenue pour un balayage effectué dans les mêmes conditions mais en absence de Pb (II) en solution. La

figure 1-B présente les courbes obtenues pour une même solution de Pb (II) à pH = 2 mais pour un balayage effectué vers les potentiels négatifs entre -1,6 V et 1,6 V, à partir du potentiel libre ($E_i = 0,078$ V). Dans les deux cas, en présence de Pb (II), un pic anodique est visible entre 1,0 V et 1,3 V qui doit correspondre à l'oxydation de Pb (II). Un pic cathodique est présent entre 0,5 V et 0,7 V qui pourrait correspondre soit à la réduction de Pb (II) en solution, soit à la réduction d'un solide à base de plomb formé sur l'électrode de travail en oxydation.

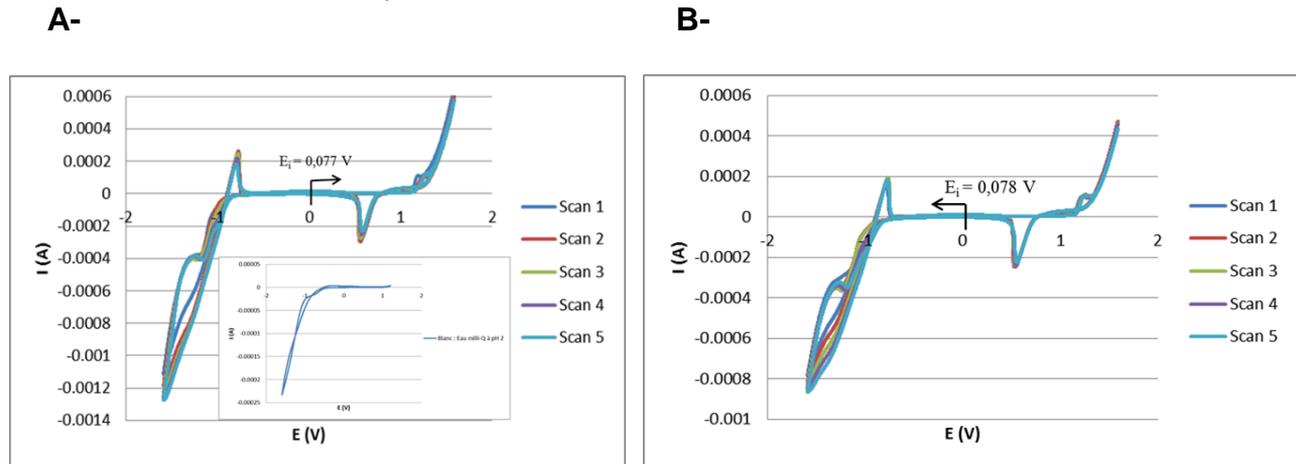


Figure 1: **A-** Balayages successifs par voltampérométrie cyclique pour une solution de $[Pb(II)] = 27$ mg/L ; $pH \approx 2$; $v_{balayage} = 10$ mV/s. Mesures à partir de l'OCP vers les potentiels positifs entre 1,6 V et -1,6 V ; **Insertion** : mesures identiques en absence de plomb. **B-** Sens inverse.

À partir de ces expériences de voltampérométrie cyclique, nous avons déterminé qu'un solide se formait sur l'électrode de travail entre 1,0 V et 1,3 V en milieu acide ($pH = 2$) dans de l'eau pure. Nous avons donc étudié l'influence de la valeur du potentiel imposé sur ce procédé d'élimination du plomb pour différentes valeurs de potentiels (0,7 V, 1,0 V et 1,2 V). La **figure 2** rapporte les pourcentages de plomb éliminé, déterminés à partir des analyses des solutions réalisées au moyen du kit Spectroquant® spécifique du plomb, pour chaque valeur de potentiel. Clairement, Pb (II) est totalement éliminé en solution sous un potentiel de 1,0 V et de 1,2 V, en lien avec la formation d'un film adhérent déposé sur l'électrode de travail, alors qu'il reste quantitativement en solution sous un potentiel de 0,7 V, sans aucun dépôt formé à l'électrode (photos présentées **figure 2**). Ces résultats sont en parfait accord avec les mesures de voltampérométrie cyclique, et confirment qu'il faut un potentiel égal ou supérieur à 1,0 V dans le cas d'une solution acide ($pH = 2$) pour récupérer quantitativement Pb (II) soluble sous forme d'un film mince adhérent.

➤ pH 4,2 :

Les mêmes études ont été réalisées pour une solution dont le pH a été ajusté à 4,2 par ajout de NaOH (1M). La **figure 3** présente les courbes obtenues pour cinq balayages successifs avec un balayage de potentiel effectué vers les potentiels positifs entre $E_{max} = 1,2$ V et $E_{min} = -1,6$ V, à partir du potentiel libre (OCP, -0,2 V). Un pic anodique est visible entre 0,5 V et 1,1 V avec une intensité qui augmente significativement pour chaque balayage. Pour vérifier l'influence éventuelle de la valeur du potentiel sur l'élimination du plomb, des expériences ont été faites par chronoampérométrie pour différentes valeurs de potentiels imposés correspondant à la zone de réaction d'oxydation relevée (entre 0,5 V et 1,1 V).

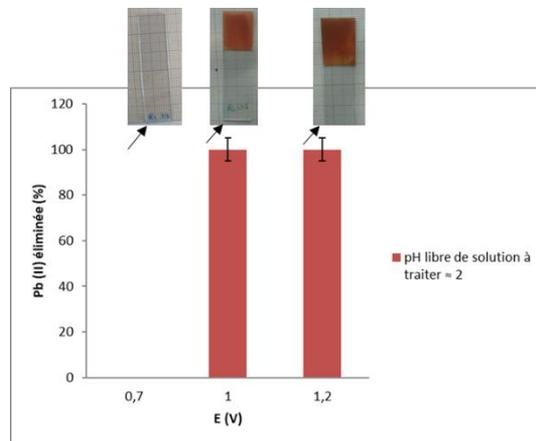


Figure 2: Pourcentage de Pb (II) éliminé en fonction du potentiel imposé pour une solution initiale de plomb ($[Pb(II)] = 27 \text{ mg/L}$, pH libre ≈ 2 , température ambiante, sous agitation, pendant 24h. avec les photographies des électrodes de travail associées après chaque traitement

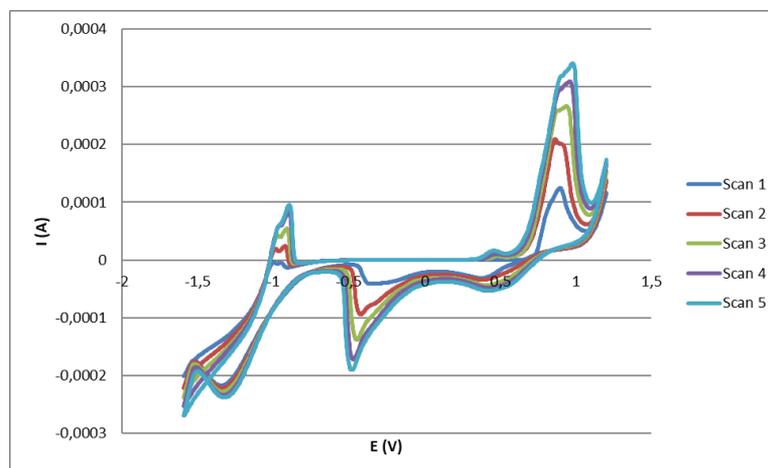


Figure 3: Balayages successifs obtenus par voltampérométrie cyclique pour une solution de plomb ($[Pb(II)] = 27 \text{ mg/L}$; pH $\approx 4,2$ ajusté par l'ajout de NaOH (1M) ; $v_{\text{balayage}} = 10 \text{ mV/s}$.

Les résultats d'élimination du plomb obtenus pour 0,6 V ; 0,7 V et 1,0 V sont rapportés dans la **figure 4**. Pour ces trois valeurs de potentiel, un dépôt adhérent est formé sur l'électrode de travail, mais l'élimination de Pb (II) soluble n'est obtenue quantitativement que pour un potentiel de 0,7 V pour cette durée, **Figure 4**. Il est important de noter qu'une légère diminution de pH a été observée dans ce cas (pH_{final} $\approx 3,9$), en lien sans doute avec la réaction électrochimique induisant la formation du dépôt à l'électrode de travail.

➤ pH 6 :

Les mêmes études ont été réalisées pour une solution dont le pH a été ajusté à 6 par ajout de NaOH (1M). Cependant, dans ce cas, il est à noter qu'une faible précipitation a été observée en solution à cette valeur du pH pour cette concentration. Malgré cela, une voltampérométrie cyclique a été effectuée avec un balayage de potentiel effectué vers les potentiels positifs entre $E_{\text{max}} = 1,6 \text{ V}$ et $E_{\text{min}} = -1,6 \text{ V}$, à partir du potentiel libre (OCP, $-0,285 \text{ V}$). La **figure 5** présente les courbes obtenues pour cinq balayages successifs avec des pics anodiques visibles entre 0,3 V et 1,1 V.

Précédemment, une décontamination totale avait été obtenue avec la formation d'un film adhérent en imposant un potentiel de 0,7 V pour une solution dont le pH avait été fixé à 4,2 (**figure 4**). Cette valeur de potentiel étant également incluse dans la zone de potentiel d'oxydation, c'est pourquoi un traitement a été effectué pour cette valeur de potentiel et valeur de pH (≈ 6), bien qu'il y ait la présence d'un léger précipité en solution. Après 24h,

un dépôt adhérent est formé sur l'électrode de travail avec une élimination totale du plomb.

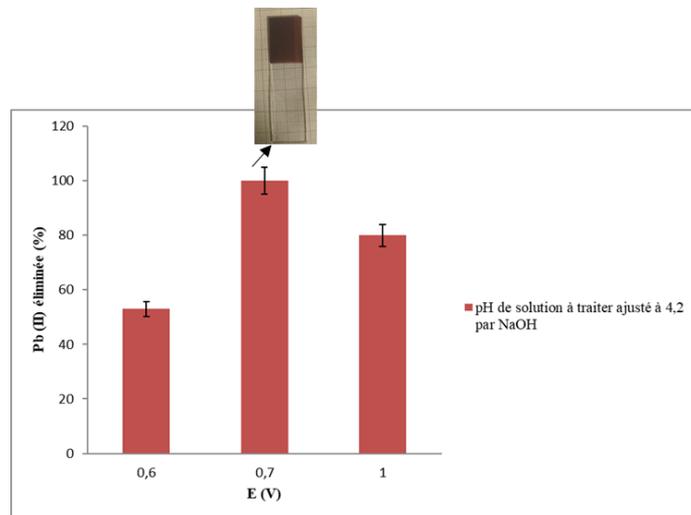


Figure 4: Pourcentages de Pb (II) éliminé en fonction du potentiel imposé pour une solution de plomb ($[Pb(II)] = 27 \text{ mg/L}$, pH ajusté à 4,2 par l'ajout de NaOH (1M)), température ambiante, sous agitation ; pendant 24 h, avec la photographie associée dans le cas d'une élimination totale.

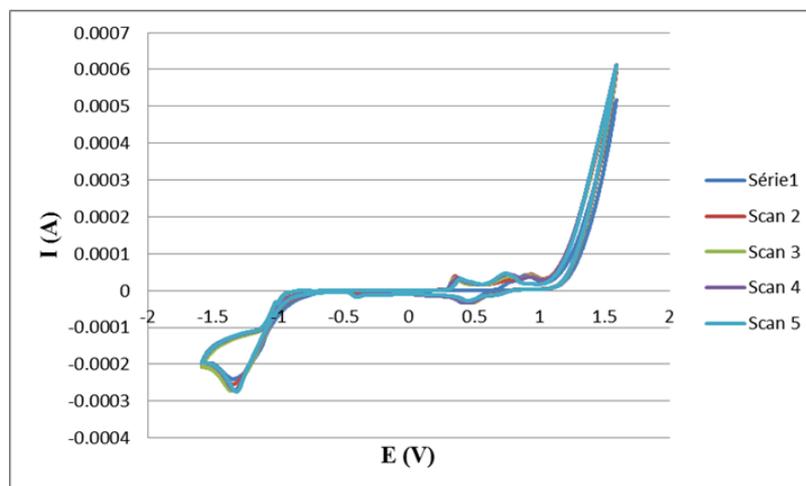


Figure 5 : Balayages successifs obtenus par voltampérométrie cyclique dans une solution de plomb ($[Pb] (II) = 27 \text{ mg/L}$; pH ≈ 6 ajusté par l'ajout de NaOH (1M) ; $v_{\text{balayage}} = 10 \text{ mV/s}$.

Au-delà de pH = 6, Pb (II) précipitera principalement en solution, et c'est pour cela que nous n'avons pas étudié la possibilité d'éliminer le plomb par ce traitement électrochimique à des pH supérieurs à cette valeur.

II.1.2. Caractérisations des solides récupérés dans le cas de l'élimination totale du plomb

Pour comprendre l'élimination totale du plomb soluble sous forme d'un film mince adhérent, il était indispensable de caractériser précisément les solides obtenus en fonction des conditions expérimentales (pH, potentiel imposé).

➤ Identification des structures cristallines par diffraction des Rayons X (DRX) :

Les dépôts formés lors du traitement électrochimique d'une solution de Pb (II) (27 mg/L) pour les différentes conditions de pH et de potentiels imposés permettant une élimination totale de Pb (II), ont été caractérisés par DRX dans l'objectif d'identifier les composés

obtenus, **figure 6**. Les trois diffractogrammes présentent de nombreux pics avec des intensités importantes signifiant que les composés électrodéposés sont très bien cristallisés, et ce quelles que soient les conditions expérimentales.

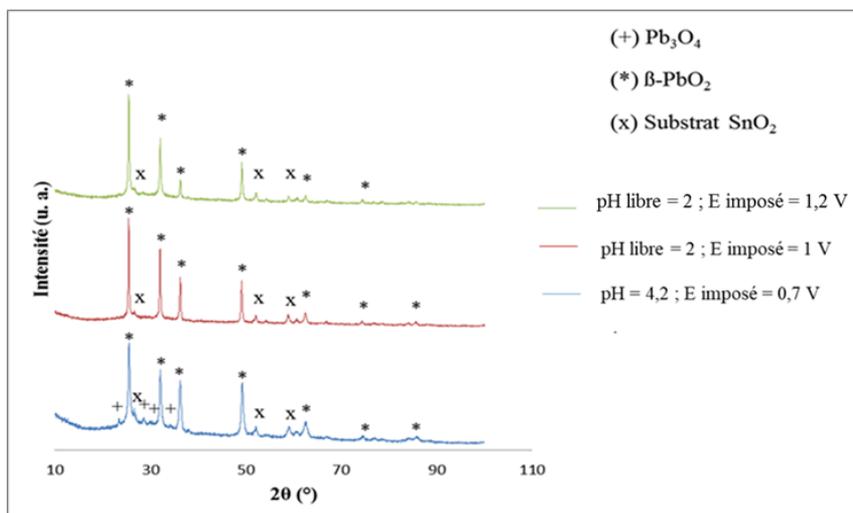


Figure 6: Diffractogrammes des Rayons X des films minces adhérents obtenus après le traitement électrochimique d'une solution de plomb ($[Pb(II)] = 27 \text{ mg/L}$, à température ambiante, pendant 24h, pour différentes valeurs de potentiels imposés et pH.

Dans le cas du traitement d'une solution de Pb (II) à $\text{pH} \approx 2$, et sous un potentiel $E = 1,0 \text{ V}$ ou $1,2 \text{ V}$ (**figure 6**, courbes en rouge et en vert), le plomb électrodéposé sur l'électrode de travail est sous forme de $\beta\text{-PbO}_2$, selon la fiche JCPDS 00-035-1222. Son nom usuel est la Plattnerite qui possède une structure cristalline tétragonale, (26) (27). Pour un traitement à $\text{pH} 4,2$ et sous un potentiel $E = 0,7 \text{ V}$, (**figure 6**, courbe en bleu), les pics attribués au film obtenu montrent que Pb (II) est électrodéposé sous forme d'un mélange composé de $\beta\text{-PbO}_2$ et de Pb_3O_4 selon la fiche 00-041-1493. Le nom usuel de Pb_3O_4 , de structure cristalline tétragonale, est le minium, (27) (28). Cependant, au vu des intensités des différents pics, on suppose que $\beta\text{-PbO}_2$ est largement majoritaire. Les solides obtenus à $\text{pH} = 6$ n'ont pas été caractérisés par DRX car la nature du solide aurait pu être modifiée du fait de la présence d'une légère précipitation en solution (dépôt électrophorétique).

➤ Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des dépôts obtenus :

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la morphologie des films obtenus après chaque traitement car dans tous les cas les films sont bien adhérents. Les **figures 7A, 7B et 7C** présentent les clichés obtenus pour ces différentes conditions permettant une élimination totale du plomb. En premier lieu, on constate des variations très nettes dans la forme et la taille des cristaux en fonction des conditions expérimentales.

Pour rappel, quand le traitement est fait à $\text{pH} = 4,2$, sous un potentiel fixé à $0,7 \text{ V}$, Pb (II) est éliminé sous forme d'un film constitué de $\beta\text{-PbO}_2$ et de Pb_3O_4 , et sous un potentiel de $1,0 \text{ V}$ à $\text{pH} = 2$, Pb (II) est récupéré sous forme de $\beta\text{-PbO}_2$ pur. Les **figures 7-A et 7-B** présentent les films récupérés pour ces deux conditions respectivement. Les dépôts sont constitués de cristaux de forme similaire dont la taille varie approximativement entre $0,5$ et $1 \mu\text{m}$. Cette forme de cristaux est la forme classique retrouvée dans la littérature pour cet oxyde de plomb (29) (30). La **figure 7-C** montre que, lorsque le traitement est fait dans le même milieu acide ($\text{pH} = 2$) mais sous un potentiel de $1,2 \text{ V}$, le dépôt de $\beta\text{-PbO}_2$ pur est électrodéposé sous forme de branches (dendrites), dont la longueur varie entre 2 et $4 \mu\text{m}$. Cette structure, très particulière pour cet oxyde de plomb, n'avait encore jamais été rapportée dans la littérature (18).

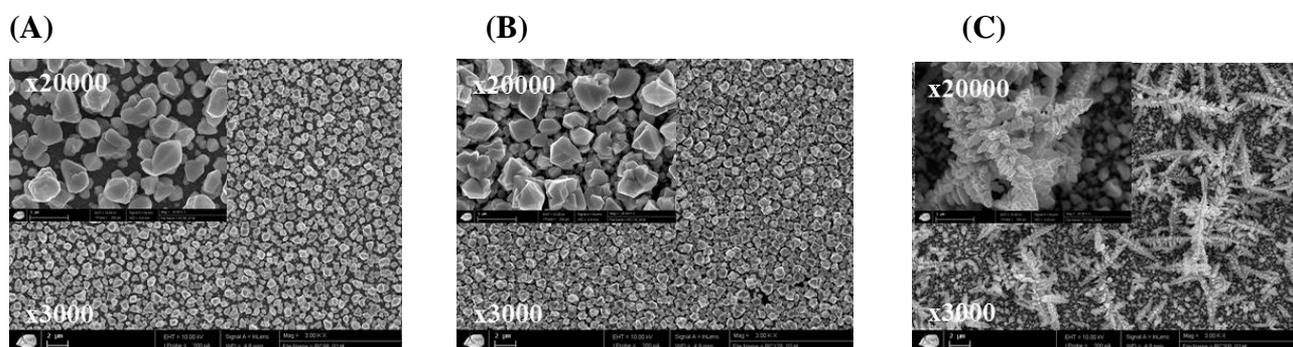


Figure 7 : Observations par MEB des films adhérents obtenus après le traitement électrochimique d'une solution de plomb ($[Pb(II)] = 27 \text{ mg/L}$), à température ambiante, pour différentes valeurs de potentiels imposés et pH. (A) $pH \approx 4,2$, $E = 0,7 \text{ V}$; (B) $pH \approx 2$, $E = 1 \text{ V}$; (C) $pH \approx 2$, $E = 1,2 \text{ V}$.

Ces différentes formes de cristaux observées en fonction des conditions expérimentales sont cohérentes avec les résultats obtenus par DRX qui rapportent une orientation préférentielle selon le plan (200) identique pour les cristaux observés dans le cas des **figures 7-A et B**, et l'absence d'une orientation préférentielle dans le cas du dépôt présentant des branches, **figure 7-C**.

II.1.3. Principe général du traitement électrochimique d'élimination du plomb

Le **tableau 1** regroupe la nature des films adhérents obtenus après l'élimination totale du plomb, initialement présent en solution dans l'eau pure, en fonction des valeurs de potentiels et de pH.

Tableau 1 : Conditions d'élimination totale de $Pb(II)$ soluble dans l'eau et nature des oxydes de plomb obtenus en fonction du pH et/ou du potentiel.

pH \ E (V)	0,7	1,0	1,2
2	-	β - PbO_2	β - PbO_2
4,2	β - PbO_2 et Pb_3O_4	-	-
6	Non caractérisé	-	-

Le principe général de ce traitement électrochimique est basé sur le changement de degrés d'oxydation du plomb. Initialement, il est soluble (**degré 1, $Pb(II)$**), et sous l'effet du potentiel, il peut s'oxyder (**degré 2**), plus ou moins, et précipiter à l'électrode sous forme d'un film adhérent de nature différente selon les conditions du milieu. Très peu d'études dans la littérature décrivent le mécanisme de formation de l'oxyde de plomb, et toutes ces études ont pour objectif de synthétiser ce composé et non d'avoir son élimination totale de la solution. Selon les études de la littérature, Velichenko et al ont proposé un mécanisme pour la formation de PbO_2 déposé sur un substrat d'or dans une solution de $HClO_4$ (1M), (31) (32). Ils ont suggéré que $Pb(OH)_2^{2+}$ pouvait être adsorbé, s'accumuler et conduire à la cristallisation de PbO_2 . Selon d'autres études de la littérature, PbO_2 peut se décomposer lentement en Pb_3O_4 (33) (34).

Dans notre cas, nous constatons que plus le potentiel imposé est important (1,0 V et 1,2 V) pour le traitement d'une solution acide contenant $Pb(II)$ dans l'eau pure, et plus la formation de β - PbO_2 est favorisée, ce qui est en bon accord avec le diagramme de Pourbaix (35).

II.1.4. Intérêts de ce traitement électrochimique d'élimination du plomb ?

L'intérêt majeur de ce procédé électrochimique est avant tout son efficacité pour éliminer de façon quantitative le plomb sous forme d'un film adhérent, et ce quelles que soient les conditions chimiques du milieu, dans des conditions très simples : à température ambiante, dans l'eau, dans un réacteur classique, avec des apports électriques faibles et largement inférieurs aux méthodes classiques d'élimination par réduction (18). De plus, des études complémentaires d'analyses de traces ont montré que le plomb était éliminé à 99,99 % permettant ainsi d'atteindre directement des concentrations acceptables pour l'environnement, et l'eau potable (18).

Nous avons caractérisé les dépôts obtenus pour chaque milieu étudié, et en fonction des conditions, nous obtenons des oxydes de plomb purs ou en mélange avec des formes de cristaux extrêmement variables, et ce même pour un même oxyde donné. Les oxydes de plomb que nous avons identifiés, majoritairement β -PbO₂ et Pb₃O₄, en faibles quantités, ont de vastes applications en raison de leurs propriétés caractéristiques. Par exemple, Pb₃O₄ possède des caractéristiques physiques intéressantes en raison de sa valence mixte. De même, β -PbO₂ et Pb₃O₄ sont couramment utilisés comme électrodes de batteries (36) (37) (38) (39). et notamment, Huynh et al (40) ont montré que les propriétés des batteries ne dépendaient pas seulement de la structure, mais aussi de la morphologie des composants de l'électrode. De plus, grâce à ces propriétés catalytiques, β -PbO₂ est largement utilisé dans le domaine du traitement électrochimique des effluents contenant divers types de polluants. PbO₂ permet notamment l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées, conduisant à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables, (41) (42) (43). Les potentialités des dépôts obtenus en fonction des conditions de milieux sont donc importantes et c'est pourquoi, ces études font actuellement l'objet de nouvelles actions de valorisation.

Au vu des avantages de ce procédé électrochimique d'élimination du plomb, il nous a paru pertinent d'élargir ces études en l'appliquant à d'autres métaux lourds, dont la chimie pourrait permettre leur élimination selon le même principe, comme le cuivre ou le nickel.

II.2. Elimination du cuivre seul : Conditions expérimentales & Intérêts

II.2.1. Détermination des conditions expérimentales

Cette méthode de traitement électrochimique a été appliquée vis-à-vis du cuivre pour étudier la possibilité de l'éliminer totalement et de le récupérer sous forme d'un film adhérent sur le support solide selon le même principe et méthodologie. Les études ont été réalisées avec des solutions modèles contenant le métal seul pour déterminer les conditions expérimentales adéquates.

Le cuivre possède trois degrés d'oxydation (0, +I et +II), et peut former différents composés solides soit sous forme métallique (Cu (0) (s)) soit sous forme oxydé (CuO et Cu₂O), d'après le diagramme de Pourbaix qui présente la répartition des composés du cuivre en solution, en absence de complexant (35). Selon la chimie du cuivre, celui-ci devait pouvoir être éliminé par ce procédé électrochimique, mais tout d'abord, il fallait déterminer la gamme de potentiels selon le pH de la solution. Pour cela, différentes voltampérométries cycliques ont été effectuées pour des solutions de Cu (II) à 6,5 μ mol dans 50 ml d'eau pure (soit 8,2 mg. L⁻¹) à différents pH, par l'ajout de NaOH (1M), dans la même cellule électrochimique avec les trois électrodes citées précédemment. Le balayage de potentiel a été effectué vers les potentiels positifs entre $E_{max} = 1,2$ V et $E_{min} = -1,6$ V, la valeur du potentiel libre (OCP) variant selon chaque cas. Dans le cas des solutions à pH \approx 2 et 4,2, aucun pic significatif n'a été observé. Dans le cas d'une solution à pH = 7, un pic

anodique est observé entre 0,5 V et 1 V, comme présenté pour illustration sur la **figure 8**, le quatrième balayage.

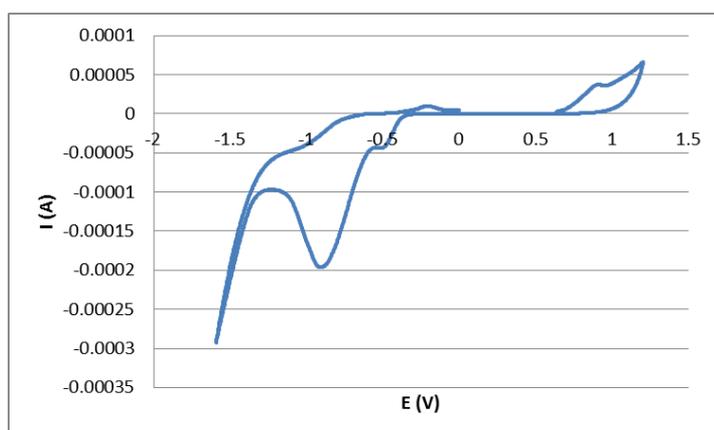


Figure 8 : Voltampérométries cycliques pour une solution non dégazée de $[Cu(II)] = 8,2 \text{ mg/L}$ à $pH = 7$ par l'ajout de $NaOH(1M)$; $v_{balayage} = 10 \text{ mV/s}$; 4^{ème} balayage.

Pour ces valeurs de pH et de potentiels, le cuivre est sous forme CuO selon le diagramme de Pourbaix, c'est-à-dire que le cuivre est toujours sous le même degré d'oxydation « +II ». Dans ce cas, il n'y a donc pas de réaction d'oxydation, et sans doute le pic observé entre 0,5 V et 1V est dû à l'oxydation du dépôt formé sur l'électrode du travail lors des réactions de réduction (potentiels entre -0,5 et -1 V). Pour vérifier ce point, des traitements ont été faits pour une solution sous un potentiel imposé de 0,55 V ou de 0,85 V, sous agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et comme attendu, aucun dépôt ne s'est formé sur l'électrode de travail, et $Cu(II)$ est resté quantitativement en solution. Pour cette même valeur de pH, un pic cathodique est observé entre -0,5 V et -1 V. Pour cela, deux traitements ont été effectués pour une solution de $Cu(II)$ à $6,5 \mu\text{mol}$ à $pH 7$ sous un potentiel imposé de -0,45 V et de -0,85 V respectivement. Dans les deux cas, un dépôt adhérent a été obtenu sur l'électrode de travail avec une élimination totale de $Cu(II)$ après 48 h sous un potentiel de -0,45 V et après 96 h sous un potentiel de -0,85 V, **Figure 9**. Il est important de noter que les intensités des courants enregistrées au cours de ces expériences de chronoampérométrie sont de l'ordre de $-8 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ ce qui demande un très faible apport d'énergie électrique pour éliminer le cuivre de la solution. De plus, il faut souligner que la limite de détection du kit étant de $0,10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ceci signifie que les concentrations finales obtenues sont largement inférieures à celles admissibles fixées par l'OMS pour l'eau potable ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (44)

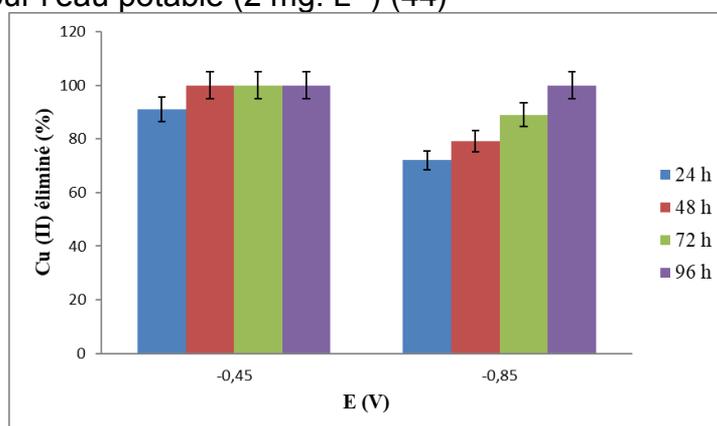


Figure 9 : Pourcentages de $Cu(II)$ éliminés après les traitements électrochimiques effectués pour une solution initiale de $Cu(II)$ à $pH \approx 7$ par ajout de $NaOH(1M)$ à $8,2 \text{ mg/l}$ traitée sous agitation de 250 tr/min , à température ambiante sous différents potentiels et durées.

II.2.2. Caractérisations des solides

Les dépôts adhérents obtenus après l'élimination totale de Cu (II) sous un potentiel imposé de -0,45 V ou de -0,85 V ont été caractérisés par DRX et MEB.

La **figure 10** présente les diffractogrammes de Rayons X de ces deux dépôts. Selon les pics observés, et en se basant sur la fiche JCPDS 00-005-0667, nous pouvons conclure que Cu (II) a été électrodéposé dans ces conditions expérimentales sous forme de Cu_2O (structure cubique). Les pics sont particulièrement intenses pour un traitement sous un potentiel de -0,45 V, comparé à -0,85 V, signifiant que l'échantillon dans ces conditions est sans doute plus cristallisé et/ou présente une taille de cristaux plus importante, puisque la quantité de matière est la même (élimination totale). La formation de Cu_2O , dans cette gamme de pH et de potentiels, est en bon accord avec le diagramme de Pourbaix, confirmant qu'il y a bien eu une réaction de réduction et de précipitation uniquement à l'électrode de travail sous forme d'un film adhérent.

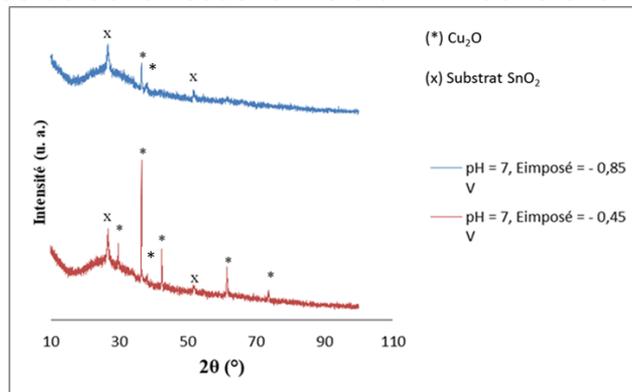
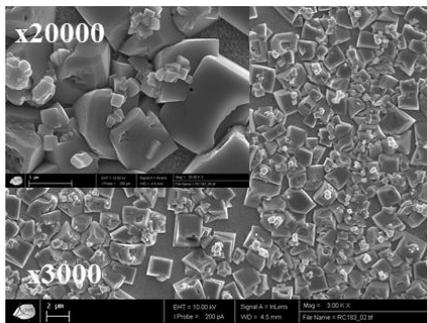


Figure 10: Diffractogrammes des Rayons X des films adhérents obtenus après le traitement électrochimique d'une solution de Cu (II) à pH = 7 pour différents potentiels imposés.

La **figure 11** présente les clichés MEB de ces deux dépôts. Ces caractérisations montrent que le cuivre est éliminé sous forme d'un dépôt composé de cristaux cubiques de différentes tailles. Ces cubes ont des tailles très importantes pour le dépôt formé à -0,45 V, qui varient entre 2 et 3 μm , comparés à ceux obtenus à -0,85 V, qui sont largement inférieurs au micromètre. Ces observations sont en bonne cohérence avec les résultats de DRX, qui rapportent des pics plus ou moins intenses pour ces deux conditions expérimentales.

A)



B)

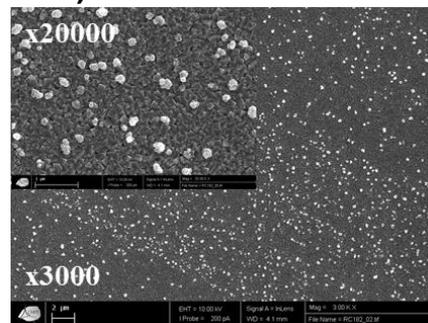


Figure 11: Observations par MEB des films adhérents obtenus après le traitement électrochimique d'une solution de Cu (II). (A) E imposé = -0,45 V ; (B) E imposé = -0,85 V.

II.2.3 Intérêts de traitement électrochimique d'élimination du cuivre ?

D'après les études de la littérature, Cu_2O est un semi-conducteur de type p, avec une résistivité rapportée variant de quelques $\Omega\cdot\text{cm}$ à $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ selon les conditions de synthèse. Les techniques de préparation de Cu_2O comprennent l'oxydation thermique, l'oxydation chimique, l'anodisation et l'évaporation sous vide, (45). Cu_2O a des applications potentielles dans la conversion de l'énergie solaire et la catalyse, (46). Ce

composé (Cu_2O) est également souvent utilisé comme une couche absorbante ou couche de transport de trous dans les cellules solaires, (47) (48) (49). Synthétiser des dépôts de Cu_2O avec des tailles de cristaux très différentes selon les conditions expérimentales peut être un atout pour des éventuelles applications de ces matériaux obtenus dans le cadre de la dépollution totale d'une solution chargée en cuivre.

II.3. Elimination du nickel seul : Recherches des conditions expérimentales

II.3.1. Détermination des conditions expérimentales

Cette même méthode de traitement électrochimique a été appliquée pour tester les possibilités d'éliminer Ni (II) soluble. Le nickel fait partie des métaux lourds qui présentent de nombreux degrés d'oxydation (0, +II, +III et +IV), avec la possibilité de former différents composés solides, comme l'illustre le diagramme de Pourbaix en absence de complexant (35).

La chimie du nickel est complexe puisqu'il y a la possibilité de former différents composés solides, et c'est pourquoi il a fallu d'abord définir les gammes de potentiels intéressantes selon le pH de la solution. Pour cela, et comme précédemment, des mesures par voltampérométrie cyclique ont été effectuées pour des solutions de Ni (II) à $6,5 \mu\text{mol}$ ($7,6 \text{ mg. L}^{-1}$) à différents pH par ajout de NaOH (1M), avec la même cellule électrochimique classique et les trois électrodes décrites précédemment. Le balayage de potentiel a été effectué vers les potentiels positifs entre $E_{\text{max}} = 1,2 \text{ V}$ et $E_{\text{min}} = -1,6 \text{ V}$, le potentiel libre (OCP) variant selon le pH.

Dans le cas d'une solution à pH libre $\approx 2,5$ et à pH ≈ 7 , aucun pic significatif n'a été observé. A l'inverse, un petit pic anodique est observé entre $0,5 \text{ V}$ et $0,8 \text{ V}$ pour une solution à pH $\approx 4,2$ (**figure 12**) qui rapporte pour illustration le 4^{ème} balayage.

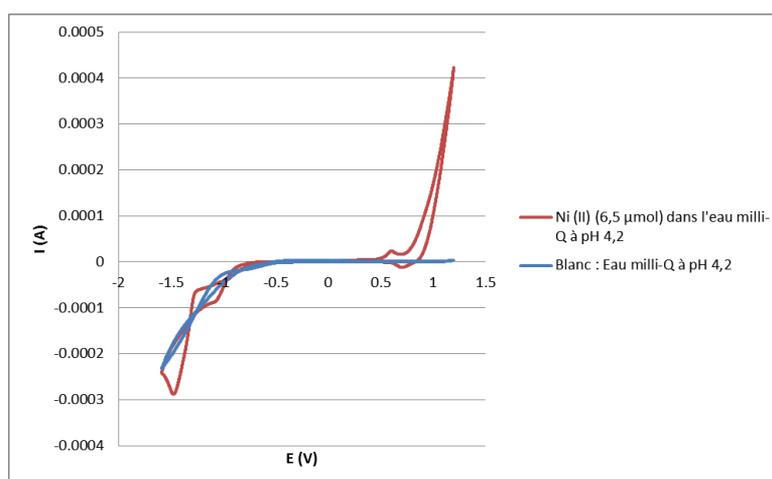


Figure 12 : Voltampérométrie cyclique pour une solution de Ni (II) ($6,5 \mu\text{mol}$) à pH = 4,2 par l'ajout de NaOH (1M); $v_{\text{balayage}}=10 \text{ mV/s}$; 4^{ème} balayage.

Un traitement électrochimique a été réalisé pour une solution de Ni (II) similaire sous un potentiel imposé de $0,7 \text{ V}$, sous agitation, à température ambiante. Après 24 h, un dépôt adhérent a été récupéré sur l'électrode de travail avec une élimination de 26 % de la quantité initiale de Ni(II), et de 100 % après 72 h.

Nous avons montré précédemment que le plomb était éliminé dans ces mêmes conditions de pH et de potentiel. De plus, dans des études précédentes, nous avons montré qu'un traitement d'une solution qui contenait un mélange de Pb (II) et de Ni (II) dans ces conditions de pH et de potentiel, permettait d'éliminer totalement Pb (II) après 24 h tandis que Ni (II) restait quantitativement en solution (18). Pour cela, un traitement équivalent a été fait pour une solution contenant Pb (II) et Ni (II) mais pendant 7 jours. Après cette

durée, Pb (II) a été totalement éliminé mais Ni (II) était toujours présent quantitativement en solution ce qui était surprenant puisqu'il pouvait être éliminé dans ces mêmes conditions. C'est pourquoi, pour cette même solution, nous avons décidé de changer l'électrode de travail recouverte du dépôt contenant du plomb par une nouvelle plaque de SnO₂. Dans ces conditions, après 72 h, le nickel est totalement éliminé sous forme d'un film adhérent.

Il apparaît donc que l'élimination du nickel est plus délicate à réaliser et qu'elle nécessite une surface spécifique, telle que le SnO₂ par exemple, pour que celui-ci puisse être éliminé totalement sous forme d'un film mince adhérent.

II.3.2. Caractérisations des solides

Le dépôt récupéré après l'élimination totale de Ni(II) a été caractérisé par XRD. Les pics observés correspondent aux pics caractéristiques du substrat mais ils peuvent aussi correspondre à un oxy(hydroxyde) de nickel, γ -NiO(OH), selon la carte JCPDS 00-006-0075, **Figure 13 (A)**. Selon le diagramme de Pourbaix, à ces valeurs de potentiel et de pH, on peut s'attendre à ce que le nickel soit plutôt sous forme de NiO₂, mais la formation de Ni₂O₃ ne peut être exclue. Cependant, il s'agit de prévision de composés attendus thermodynamiquement sans tenir compte de la cinétique. De plus, l'électrodépôt d'autres composés tels que NiO(OH), semble également possible (19).

De ce fait, nous ne pouvons pas conclure formellement sur la nature du solide électrodéposé par des mesures XRD, cependant, il est classique que les composés du nickel soient difficiles à identifier par XRD (50). Pour cela, d'autres mesures spécifiques et/ou un changement de la nature du substrat seraient nécessaires.

En complément, le film mince a été observé par MEB mais la morphologie n'est pas vraiment définie avec deux types de cristaux différents, **Figure 13 (B)**. D'autres techniques complémentaires comme la spectroscopie infrarouge ou XPS seraient intéressantes pour identifier précisément la nature du composé électrodéposé, mais cela sort du cadre de ce travail.

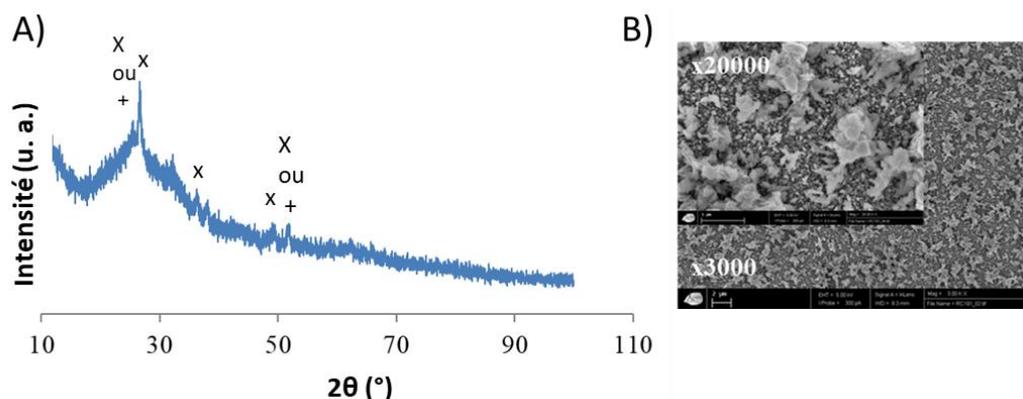


Figure 13: **(A)** Diffractogramme de rayons X du film adhérent obtenu après l'élimination totale de Ni(II) seul en solution à pH 4,2 pour un potentiel imposé de 0,7 V pendant 72 heures ((+) - NiO(OH), (x) SnO₂) ; **(B)** observation MEB associée.

II.4. Cas de mélanges : Solution modèle & Effluents réels

II.4.1. Solution modèle

Après l'optimisation de toutes les conditions nécessaires pour pouvoir faire le traitement électrochimique de chaque cation métallique en solution, et étudier l'influence éventuelle des uns sur les autres, un traitement a été effectué par chronoampérométrie pour une solution composée d'un mélange de tous ces métaux (Pb (II), Cu (II) et Ni (II)) préparée à

6,5 μmol chacun dans 50 ml d'eau milli-Q, sous agitation à 250 tr/min, et à température ambiante, en changeant le pH et le potentiel imposé. En complément, du cadmium a été ajouté sous forme soluble (Cd (II)) à la même concentration (6,5 μmol), car celui-ci est souvent présent dans les effluents chargés en métaux lourds (19). Le but de cette étude était d'éliminer les métaux séparément selon tous les résultats des études précédentes. Pour cela, le protocole suivant a été mis en place, sous forme de quatre étapes comme indiqué ci-dessous, et présenté schématiquement **Figure 14**. Après chaque étape, les matériaux ont été caractérisés ; aucune modification n'a été observée par rapport aux études réalisés séparément (pas d'interférence chimique).

- **Étape 1 :** Le traitement a d'abord été effectué à pH libre ≈ 2 , et $E = 1,2 \text{ V}$, imposé pendant 24 h afin d'éliminer dans un premier temps le plomb. Comme attendu, Pb (II) a été totalement éliminé sous forme d'un film adhérent.
- **Étape 2 :** Une nouvelle électrode de travail a été utilisée, et le pH a été ajusté à 4,2 par ajout de NaOH. Sous l'imposition d'un potentiel de 0,7 V, Ni(II) a été totalement éliminé après 72 h sous forme d'un dépôt adhérent.
- **Étape 3 :** Une nouvelle électrode de travail a été utilisée, et le pH a été ajusté à 7 par l'ajout de NaOH. Sous un potentiel de -0.45 V pendant 48 h, Cu (II) a été totalement éliminé de la solution sur cette électrode sous forme d'un film adhérent.
- **Étape 4 :** Cd(II) est resté quantitativement en solution, puisqu'il ne peut pas être éliminé par ce procédé électrochimique du fait de sa chimie intrinsèque (18) (19). Mais, il a été totalement éliminé par des procédés de sorption avec des films minces de birnessite électrodéposés et optimisés spécifiquement pour son élimination que nous développons au laboratoire (21).

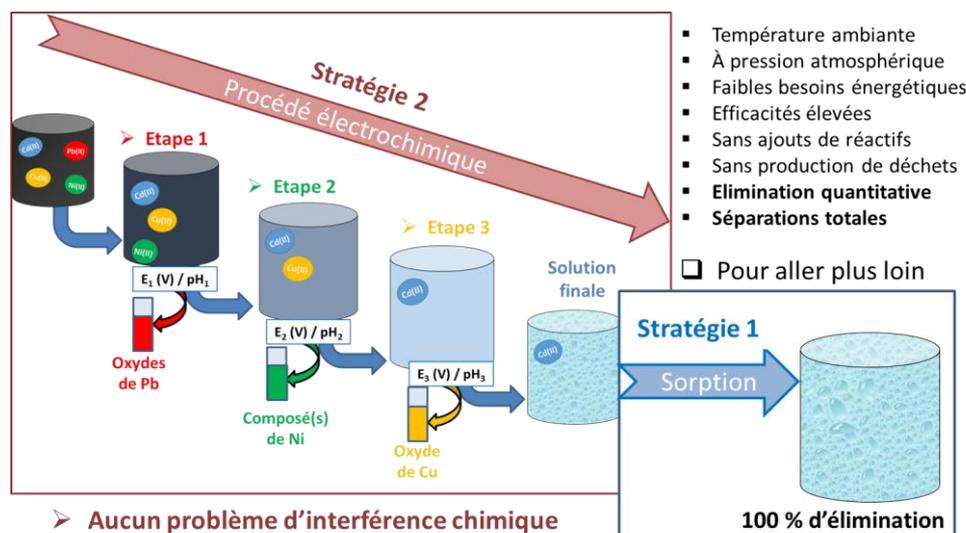


Figure 14: Représentation schématique du protocole expérimental mis en place pour traiter une solution modèle contenant Pb(II), Ni(II), Cu (II) et Cd(II) à 6.5 μmol chacun dans 50 ml d'eau pure, à température ambiante.

Après 7 jours, nous avons donc été capable d'éliminer totalement tous les métaux lourds, qui étaient présents initialement en solution à une concentration non négligeable (6,5 μmol chacun dans un volume total de 50 ml correspondant respectivement à 27,0 mg. L^{-1} , 8,2 mg. L^{-1} , 7,6 mg. L^{-1} de Pb(II), Ni(II) et Cu (II)) par un simple traitement électrochimique basé uniquement sur le changement de pH et de potentiel, avec des besoins en énergie électrique réduits. De plus, il faut rappeler que l'ensemble du traitement a toujours eu lieu dans le même réacteur classique et s'est déroulé à température ambiante et à l'air (pas de dégazage). De plus, ces résultats démontrent également qu'il a été possible de séparer

aisément tous ces métaux lourds, et notamment en présence de cadmium. Il faut savoir qu'il est difficile de séparer par exemple le plomb et le cadmium car cela nécessite des étapes complexes et souvent énergivores (18). Ces résultats sont donc très prometteurs pour des applications concrètes. Enfin, pour aller plus loin et obtenir une dépollution totale, le cadmium a pu être totalement éliminé de la solution aqueuse *via* une réaction de sorption sur des films minces d'oxyde de manganèse que nous synthétisons par électrochimie, et qui ont été spécifiquement optimisés pour l'élimination de Cd (II) (21).

II.4.2. Effluents réels

Nous avons voulu tester la possibilité d'appliquer ce même protocole sur des effluents réels, qui correspondent à des milieux complexes. Pour cela, nous avons testé deux types d'effluents différents : un issu d'une plate-forme qui produit des eaux brutes (CSTB, Nantes, non présenté), et deux autres issus d'une station d'épuration (STEP d'Évry, entrée et sortie).

Avant d'appliquer le traitement électrochimique sur de tels échantillons, une étape de prétraitement a été effectuée de façon classique : le pH a été mesuré, puis une acidification par l'ajout d'acide nitrique a été faite pour atteindre un pH \approx 2, le but étant de dissocier tous les complexes formés entre les métaux lourds et les micropolluants organiques (20). Une filtration de l'échantillon a ensuite été réalisée en utilisant des filtres (0,2 μ m) afin d'éliminer les matières en suspension. Après cette étape de prétraitement, nous avons vérifié la présence des métaux lourds (Pb(II), Cd (II), Ni (II), Cu (II)) en utilisant les tests spécifiques Spectroquant®. Il apparaît que ces échantillons sont peu chargés, **Tableau 3**.

Tableau 3 : Concentrations des métaux lourds mesurées (mg/L) en entrée et en sortie de la STEP d'Évry, avec les Normes de qualité environnementale (NQE) fixées par la directive 2008/105/CE et la circulaire du 7 mai 2007 pour les eaux de surfaces intérieures (en μ g/L) et les normes de qualité de l'eau potable selon l'organisation mondiale de la santé (OMS) (en mg/L).

	Entrée	Sortie	NQE	OMS
pH	7,3	7,9	-	-
Plomb	0,64	0,64	7,2	0,01
Cadmium	0,017	-	5	0,003
Nickel	0,65	0,65	20	0,07
Cuivre	-	-	-	2

Un traitement électrochimique a été effectué pour chacun des échantillons issus de la STEP avec deux étapes : la première a permis l'élimination totale du plomb (pH = 2 ; E = 1,2 V), et la seconde l'élimination totale du nickel ((pH = 4,2 ; E = 0,7 V). Enfin, une troisième étape a permis l'élimination du cadmium par des réactions de sorption (21).

Ces résultats indiquent donc que le traitement électrochimique est efficace pour éliminer et séparer le plomb, et le nickel, et ce même dans un milieu réel complexe, et à faibles concentrations. De plus, ils confirment une nouvelle fois que nos traitements par électrochimie et par sorption sont complémentaires et très efficaces sur des échantillons réels qui contiennent de faibles concentrations en métaux lourds, pour les éliminer et les séparer quantitativement dans des conditions expérimentales très simples.

III. Conclusion

Cette étude rapporte le développement d'un traitement électrochimique innovant et efficace, réalisé à température ambiante et sans ajout de réactifs et/ou d'agents complexants, pour décontaminer des solutions aqueuses chargées en métal soluble tels que le Pb(II), le Cu(II) et le Ni(II), basé sur la formation de films minces adhérents

d'oxyde(s) métalliques. De plus, il permet une séparation de tous ces métaux lourds lorsque ceux-ci sont présents ensemble dans une solution modèle, voire dans des effluents réels alors qu'il faut généralement des étapes complexes et souvent énergivores pour les séparer.

Des études complémentaires ont été réalisées pour déterminer l'effet de la présence d'autres espèces chimiques dans la solution et/ou de mélange de métaux lourds. Il s'avère que ce traitement reste efficace pour les éliminer et/ou les séparer quelle que soit la présence d'espèces chimiques. Enfin, la possibilité de pouvoir éliminer le cadmium *via* des réactions de sorption complémentaires est très intéressante. Au vu de tous ces avantages, nos procédés apparaissent prometteurs pour éliminer et séparer des métaux lourds, à la source de pollution et/ou au niveau de stations d'épuration, comme traitement principal et/ou complémentaire de traitements déjà existants.

Références

1. Vinh Ya, Natacha Martin et al. 2018, J. Taiwan Institute Chem. Eng., 83, 107.
2. Asad Mahmood, Fatih Tezcan et al. 2017, Inter J. hydrogen energy, 42, 23268.
3. Eduardo Arevalo, Wolfgang Calmano. 2007, J. Hazard. Mater. 146, 540.
4. Pengfei Ma, Hongrui Ma et al. 2018, Chem. Eng. J., 336, 133.
5. Oumar Dia, Patrick Drogui et al. 2016, Revue des sciences de l'eau , 29, 63.
6. D. Rajkumar, K. Palanivelu. 2004, J. Hazard. Mater., 113, 123.
7. V. Ya, N. Martin et al. 2018, J. Taiwan Institute Chem. Eng., 83, 107.
8. Panizza, C. Alberto Martínez-Huitle, 2018, Current Opinion in Electrochemistry. 11, 62.
9. Geneste, F. 2018, Current Opinion in Electrochemistry, 11, 1-150.
10. P. Ma, H. Ma, et al. 2018, Chem. Eng. J., Vol. 336, pp. 133-140.
11. Thien-Khanh Tran, Kuo-Feng Chiu, et al. 2017, Inter. J. Hydrogen Energy, 42, 277141.
12. Ch. Oh, S. Ji, et al. 2018, J. Hazard Mater., 351, 108.
13. A. Giwa, A. Dindi et al. 2018, J. Hazard. Mater., 370, 172.
14. V. Ya, N. Martin, et al. 2018, J.Taiwan Institute Chem. Eng., 83, 107.
15. M. A. Rosa, J. A. Egido, et al. 2017, J.Taiwan Institute Chem. Eng. 78, 409.
16. M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, et al. 2015, Chem. Eng. J., 260, 749.
17. R. Choumane, S. Peulon. Method for decontaminating heavy metals in an aqueous solution . WO 2020/002683 A1 France, 2020. International patent.
18. R. Choumane, S. Peulon. 2021, Chem. Eng. J., 423, 130161.
19. R. Choumane, S. Peulon. En cours de révision 2022, JECE.
20. L. Fischer, T. Falta, et al. 2011, Water Research, 45, 4601.
21. R. Choumane, S. Peulon. 2019, Colloids and Surfaces A:577, 594.
22. L.M. Droessler, H.E. Assender, et al. 2012, Materials Letters, 71, n°15, 51.
23. M. Xu, Y. Mao, et al. 2018, J. Electroanal. Chem., 823, 193.
24. K. Irikura, N. Bocchi, et al. 2016, J. Environ. Management, 183, 306.
25. Q. Zhang, X. Guo, et al. 2015, Chinese J. Catal., 36, 975.
26. J. Leciejewicz, I. Padlo. Naturwiss, 49, 373.
27. J. Baltrusaitis, H. Chen, et al. 2012, Environ Sci Technol., 46, 12806.
28. M. K. Fayek, J. Leciejewicz, Z. Anorg. 1965, Allg. Chem., 336, 104.
29. C.G. Poll, D.J. Payne. 2015, Electrochim. Acta, 156, 283.
30. S. Filatov, N. Bendeliani, et al. 2005, Solid State Science, 7,1363.
31. A. B. Velichenko, D. V. Girenko, et al. 1996, J. Electroanal. Chem., 405, 127.
32. In-Hyeong Yeo, Yoon Sun Lee, et al. 1992, Electrochim. Acta, 37, 1811.
33. M. Cao, Ch. Hu, et al. 2003, J. Am. Chem. Soc. 125, 4982.
34. G. Xi, Y. Peng, et al. 2004, Inorganic Chemistry Communications, 7, 607.
35. Pourbaix, M. New York : s.n., 1966, Pergamon.
36. Donglan Zhou, Lijun Gao. 2007, Electrochem. Acta, 53, 2060.
37. Nengfei Yu, Lijun Gao. 2009, Electrochem. Comm., 11, 220.
38. D.R.P. Egan, C.T.J. Low, et al. 2011, J. Power Sources, 196, 5725.
39. Industrial Electrochemistry; Chapman and Hall: London . Pletcher, D. and Walsh, F. C. 1990.
40. Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. et al. Science 2002, 295, 2425.
41. Gandini D., C. Comninellis, et al. 1998, Actualité Chimique, 10, 68.
42. C. Comninellis. 1992, Trans. Inst.Chem. Eng., Vol. 70, pp. 219-224.
43. Ibanez, Rajeshwar K. and J. 1997, Academic Press, San Diego, CA, USA.
44. World Health Organization Guidelines (WHO) for Drinking-water Quality, (2008) and (2011). .

45. T. Golden, M.G. Shumsky, et al. 1996, Chem. Mater., 8, 2499.
46. R. Liu, F. Oba, et al.. 2003, Chem. Mater., 15, 4882.
47. T. Yang, Y. Ding, et al. 2017, J. Alloys Compounds, 727, 14.
48. A. Mahmood, F. Tezan, et al. 2017, Int. J. Hydrogen energy, 42, 23268.
49. S. Haller, J. Jung, et al. 2012, Electrochim. Acta, 82, 402.
50. Greenwood, N. Norman. s.l. : Oxford: Pergamon Press, 1984, Chemistry of the Elements, 336.