



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE  
Faculté des Sciences et Techniques  
Béni-Mellal



*Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques*

*Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement ET Santé*

**THÈSE**

Présentée par

**MOUTCINE ABDELAZIZ**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

*Discipline : **Chimie***

*Spécialité : **Electrochimie analytique***

---

---

***Contribution à l'élaboration de capteurs électrochimiques pour la  
détection de quelques métaux lourds et produits organiques  
toxiques***

---

---

**Soutenu le Samedi 17 Décembre 2022 à 10h devant la commission d'examen :**

Pr. Hassan OULFAJRITE	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc	Président/ Rapporteur
Pr. Mohammed BERKANI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc	Rapporteur
Pr. Abdelilah CHTAINI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc	Directeur de Thèse
Pr.Salah Eddine EL QOUATLI	Professeur, Université Moulay Ismail, F.S.T. Errachidia, Maroc	Co- Directeur de Thèse

## **Dédicace**

*A la mémoire de mes très chers parents.*

*A mes sœurs, A mes frère, mes neveux mes nièces.*

*A ma chère Soumia*

*A mes chères amies, a toutes personnes qui m'aident pour améliorer  
la qualité de ce travail.*

*A tout ceux qui j'aime et m'aiment*

*Je dédie ce modeste travail*

## Remerciements

« *Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ;  
elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries.* »  
*Marcel Proust*

Ce travail a été effectué sous la direction du **Pr. Abdelilah CHTAINI** au Laboratoire « Equipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques (LEMMI) » de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal.

Ma première pensée va naturellement à mon encadrant, le **Professeur Abdelilah CHTAINI** qui m'a accueilli au sein de l'Equipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques et guidé tout au long de mes recherches. Ses précieux conseils m'ont éclairé durant ces trois années de thèse. Je le remercie sincèrement pour son soutien et pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche. Nos discussions, même dans les moments les plus critiques m'ont beaucoup apporté. Il a été à mon écoute et, lorsque physiquement cela lui était impossible, il a toujours trouvé un moyen d'être présent et disponible pour moi. Si ce travail de thèse a pu aboutir et que j'ai pu lui « offrir » des résultats c'est avant tout parce qu'il a su réunir pour moi les conditions idéales tant matérielles qu'intellectuelles. Pour tout cela et plus, je lui suis extrêmement reconnaissant.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **Pr. Salah Eddine EL QOUATLI**, Co-encadrant, pour ses différents conseils et sa disponibilité et pour son intérêt constant pour mes travaux. Je le remercie pour toutes nos discussions, son aide et pour m'avoir fait partager son expérience. Il a su m'aider à évoluer tant pour me préparer à une carrière professionnelle que dans ma vie personnelle. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée et pour toutes les opportunités qu'il a su me créer.

Je ne peux manquer de remercier toute l'équipe dirigeante de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal en l'occurrence le Pr. **Said MELIANI** Doyen Directeur du centre d'études Doctorales de la dite FST Béni Mellal; le Pr. **Abderafia HAFID** vice doyen, le Pr. **Abdelmajid ZYAD**, Responsable de la Formation doctorale.

J'aimerais remercier le Professeur **Mohammed BERKANI** et le Professeur **Hassan OULFAJRITE** pour avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des enseignants du Centre d'Études Doctorales qui m'ont apporté un soutien incommensurable dans ma formation académique et qui m'ont également fait bénéficier de leurs expériences.

Je suis extrêmement reconnaissant à ma famille, ma chère Soumia et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé à tout moment.

Je sais que j'oublie certainement des gens. Mais un fait est certain. Bien que je sois le principal artisan de cette thèse de Doctorat, je ne peux ignorer que la réalisation de celle-ci n'aurait jamais été possible sans la contribution de toutes les personnes que j'ai croisées durant ce travail. Merci à toutes et à tous.

### Publications scientifiques

- ✓ **Moutcine, A.**, & Chtaini, A. (2018). Electrochemical determination of trace mercury in water sample using EDTA-CPE modified electrode. *Sensing and bio-sensing research*, 17, 30-35.
- ✓ **Moutcine, A.**, Laghlimi, C., Ifguis, O., Smaini, M. A., El Qouatli, S. E., Hammi, M., & Chtaini, A. (2020). A novel carbon paste electrode modified by NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the electrochemical simultaneous detection of Pb (II) and Hg (II). *Diamond and Related Materials*, 104, 107747.
- ✓ **Moutcine, A.**, Laghlimi, C., Ziat, Y., Smaini, M. A., El Qouatli, S. E., Hammi, M., & Chtaini, A. (2020). Preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection toward Cd (II) and Hg (II) of a phosphate/zinc oxide modified carbon paste electrode. *Inorganic Chemistry Communications*, 107911.
- ✓ **Moutcine, A.**, IFGUIS, O., Samaini, M. A., Ennachete, M., Sâadane, H., Laghlimi, C., & Chtaini, A. (2022). Simultaneous electrochemical determination of heavy metals by an electrode modified CPE-NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Today: Proceedings*, 53, 404-407.
- ✓ Maallah, R., **Moutcine, A.**, Laghlimi, C., Smaini, M. A., & Chtaini, A. (2019). Electrochemical bio-sensor for degradation of phenol in the environment. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 24, 100279.
- ✓ Laghlimi, C., Ziat, Y., **Moutcine, A.**, Hammi, M., Zarhri, Z., Maallah, R., ... & Chtaini, A. (2020). Analysis of Pb (II), Cu (II) and Co (II) in drinking water by a new carbon paste electrode modified with an organic molecule. *Chemical Data Collections*, 29, 100496.
- ✓ **Moutcine, A.**, Laghlimi, & Chtaini, A. Cu-NiO nanoparticuls for electroanalytical activity toward 4-nitrophenol. **En cours de préparation**

### Communications par affiches

- Belkhanchi, H., Ziat, Y., Hammi, M., Laghlimi, C., **Moutcine, A.**, Benyounes, A., & Kzaiber, F. (2020). Synthesis of N-CNT/TiO<sub>2</sub> composites thin films: surface analysis and optoelectronic properties. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 183, p. 05002). EDP Sciences.

### Communications orales

- 1<sup>st</sup> International Scientific Day "Environment and Climate": Electrochemical determination of Pb (II) and Hg (II) by an electrode modified CPE-NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. EST Beni Mellal
- The 10<sup>th</sup> National Electrochemistry Meeting (RNE'10), at Al-Akhawayn Conference Center – IFRANE' Under the theme Electrochemistry Environment and sustainable development.
- Physics of bacteria Bad Honnef –Allemand (Ecole d'été) "Bio-Electrochemical determination of Pb (II) and Hg (II) by an electrode modified CPE-NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>".

# Sommaire

<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABREVIATIONS.....</b>	<b>XVII</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIX</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Revue de la littérature.....</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Origine de la pollution de l'eau.....</b>	<b>4</b>
I.1.1 Pollution industrielle .....	4
I.1.2 Pollution agricole .....	5
I.1.3 Pollution urbaine.....	5
<b>I.2 Qualité de l'eau .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3 Effets de la pollution de l'eau .....</b>	<b>6</b>
<b>I.4 Généralités sur les métaux lourds.....</b>	<b>6</b>
I.4.1 Introduction .....	6
I.4.2 Cadmium .....	7
I.4.2.1 Source .....	7
I.4.2.2 Utilisation .....	7
I.4.2.3 Toxicité .....	7
I.4.3 Mercure.....	8
I.4.3.1 Principal minéral.....	8
I.4.3.2 Utilisation .....	8
I.4.3.3 Toxicité .....	8
I.4.4 Plomb .....	8
I.4.4.1 Source de minéral.....	8
I.4.4.2 Utilisation .....	8
I.4.4.3 Toxicité .....	9
<b>I.5 Impact des métaux lourds sur l'environnement.....</b>	<b>9</b>
<b>I.6 Méthodes d'analyses des métaux lourds .....</b>	<b>9</b>
<b>I.7 Généralités sur les produits organiques toxiques .....</b>	<b>11</b>
I.7.1 Généralité sur le phénol.....	11
I.7.1.1 Introduction.....	11
I.7.1.2 Propriétés physico-chimique du phénol.....	11
I.7.1.3 Toxicité du phénol .....	11
I.7.1.4 Méthodes d'analyse du phénol .....	12
I.7.2 4-nitrophénol .....	12
I.7.2.1 Introduction.....	12
I.7.2.2 Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol .....	12
I.7.2.3 Toxicité .....	12
I.7.3 Capteurs électrochimiques .....	13
I.7.3.1 Introduction.....	13
I.7.3.2 Différents types de capteurs électrochimiques.....	14
I.7.3.2.1 Capteurs conductimétriques .....	14
I.7.3.2.2 Capteurs potentiométriques.....	14
I.7.3.2.3 Capteurs ampérométriques.....	15

<b>I.8</b>	<b>Généralités et historique sur les électrodes modifiées</b>	<b>15</b>
I.8.1	Modification de la surface des électrodes solides	17
I.8.1.1	Modification covalente	17
I.8.1.1.1	Oxydation d'amine	17
I.8.1.1.2	Réduction des cations diazonium	17
I.8.1.2	Modification par adsorption	18
I.8.1.2.1	Adsorption physique	19
I.8.1.2.2	Adsorption Chimique	19
I.8.1.3	Modification par film polymérique ou modification multicouche	19
I.8.1.4	Modification directe : les électrodes à pâte de carbone	21
I.8.1.4.1	Electrodes à pâte de carbone à liaison non conductrice	21
I.8.1.4.2	Électrode à pâte de carbone à liant conducteur	22
I.8.2	Application des électrodes modifiées	22
I.8.2.1	Électrodes métalliques	22
I.8.2.1.1	Electrodes à base des métaux purs	23
I.8.2.1.2	Électrodes à base des métaux supportés ou additionnés	23
I.8.2.2	Électrodes non métalliques	23
<b>I.9</b>	<b>Généralités sur les phosphates et les nanoparticules métalliques</b>	<b>23</b>
I.9.1	Phosphates naturels	23
I.9.1.1	Introduction	23
I.9.1.2	Utilisation des phosphates naturels	24
I.9.2	Nanoparticules métalliques	25
I.9.2.1	Introduction	25
I.9.2.2	Propriétés des nanoparticules métalliques	25
I.9.2.2.1	Propriétés structurales	25
I.9.2.2.2	Propriétés de surface	25
	<b>CONCLUSION</b>	<b>26</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>27</b>
	<b>Chapitre II : Techniques expérimentales</b>	<b>34</b>
	<b>INTRODUCTION</b>	<b>35</b>
	<b>I. TECHNIQUES VOLTAMMETRIQUES</b>	<b>35</b>
I.1	Voltammétrie cyclique	36
I.2	Voltammétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry)	37
I.3	Mesure de l'impédance électrochimique	39
	<b>II. TECHNIQUES D'ANALYSE PHYSIQUE</b>	<b>41</b>
II.1	Spectrométrie infrarouge	41
II.2	Diffraction des rayons X	42
II.3	Microscopie électronique à balayage	43
	<b>III. MONTAGE ET APPAREILLAGE ELECTROCHIMIQUE</b>	<b>43</b>
	<b>IV. PREPARATION DES ECHANTILLONS</b>	<b>46</b>
IV.1	Réactifs	46
IV.2	Synthèse des nanoparticules	46
IV.3	Préparation des électrodes de travail	48
IV.4	Procédure	49

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 51**

**Chapitre III : Préparation et caractérisation des électrodes de type CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CPE/NP-ZnO pour la détection et le dosage des ions Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> ..... 52**

**INTRODUCTION ..... 53**

**I. RESULTATS ET DISCUSSION ..... 53**

**I.1 Étude du phosphate naturel (NP) dopé par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 53**

I.1.1 Caractérisation de la poudre synthétisée NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 53

I.1.2 Analyse électrochimique des métaux lourds étudiés ..... 55

I.1.2.1 Détection du mercure..... 55

I.1.2.1.1 Analyses préliminaires électrochimiques des électrodes ..... 55

I.1.2.1.2 Optimisation des conditions expérimentales ..... 56

A. Effet du pH ..... 57

B. Effet de la composition de la matrice minérale ..... 58

C. Influence du temps d'accumulation ou de pré-concentration ..... 58

D. Effet de la vitesse de balayage ..... 59

E. Courbe de calibration ..... 61

I.1.2.2 Détection du plomb..... 63

I.1.2.2.1 Comportement électrochimique du Pb(II) sur CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 63

I.1.2.2.2 Optimisation des conditions expérimentales ..... 65

A. Influence du temps d'accumulation ..... 65

B. Influences de pH ..... 66

C. Effet de vitesse de balayage ..... 68

D. Influence de la concentration ..... 69

E. Influence de la concentration des ions Pb(II) sur les diagrammes de spectroscopie d'impédance..... 71

I.1.2.2.3 Isotherme d'adsorption ..... 72

I.1.2.2.4 Etude de l'interférence ..... 74

I.1.3 Application analytique sur les eaux de distribution ..... 74

I.1.3.1 Protocole de manipulations ..... 75

I.1.3.2 Résultats et discussions ..... 76

**I.2 Etude du phosphate naturel dopé par ZnO ..... 78**

I.2.1 Caractérisation de la poudre synthétisée NP-ZnO ..... 78

I.2.2 Détection du cadmium par CPE/NP-ZnO..... 80

I.2.2.1 Comportement électrochimique de l'électrode modifiée (CPE) ..... 80

I.2.2.2 Etude électrochimique ..... 80

I.2.2.2.1 Optimisation des conditions expérimentales ..... 81

A. Influence du pH..... 81

B. Influence du temps d'accumulation ..... 83

C. Effet de la vitesse de balayage..... 83

D. Détection du cadmium ..... 84

I.2.2.3 Etude morphologique ..... 86

I.2.3 Application analytique du capteur : Eau de distribution. .... 88

**CONCLUSION..... 89**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 91**

**CHAPITRE IV : DEGRADATION DU PHENOL PAR UN BIOCAPTEUR DE CUIVRE MODIFIE PAR LE POLY (CAPROLACTONE). ..... 93**

**INTRODUCTION ..... 94**

**I. RESULTATS ET DISCUSSION ..... 94**

**I.1 Analyse électrochimique du phénol..... 94**

I.1.1 Oxydation du phénol sur électrode de cuivre nu..... 94

I.1.2	Caractérisation électrochimique de l'immobilisation des bactéries à la surface de l'électrode de cuivre	96
I.1.2.1	Caractérisation par la voltammétrie cyclique	96
I.1.2.2	Oxydation du phénol sur l'électrode de cuivre en présence des bactéries	96
I.1.2.3	Électro-oxydation du phénol	99
I.1.3	La modification de la surface de l'électrode de cuivre par un polymère	100
I.1.3.1	Oxydation du phénol à la surface de cuivre modifié par un polymère	103
I.1.4	Elaboration et caractérisation des bio-électrodes	104
I.1.4.1	Caractérisation par voltammétrie	104
I.1.4.2	Électro-oxydation du phénol à la surface de l'électrode Cu-polymère-bactérie	105
I.1.4.2.1	Courbe d'étalonnage	108
<b>I.2</b>	<b>Discussion</b>	<b>110</b>
	<b>CONCLUSION</b>	<b>110</b>
<b>Chapitre V : Détection du 4-nitrophénol dans l'eau de distribution par l'électrode à pâte de carbone modifiée par Cu-NiO</b>		
	<b>INTRODUCTION</b>	<b>113</b>
<b>I.</b>	<b>CARACTERISATION DU COMPOSE SYNTHETISE CU-NIO</b>	<b>114</b>
I.1	Analyse par spectroscopie infrarouge	114
I.2	Analyse structurale par DRX	115
I.3	Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	116
<b>II.</b>	<b>ANALYSE ELECTROCHIMIQUE DES PRODUITS TOXIQUES</b>	<b>117</b>
II.1	Détection du 4-nitrophénol	117
II.1.1	Comportement électrochimique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par la matrice Cu-NiO (Cu-NiO/CPE)	117
II.1.2	Eletro-analyse du 4-nitrophénol	118
II.1.3	Optimisation des paramètres expérimentaux	120
II.1.3.1	Effet de pH	120
II.1.3.2	Vitesse de balayage	121
II.1.3.3	Influence du temps d'accumulation	123
II.1.3.4	Effet de concentration de 4-nitrophenol	124
II.1.3.4.1	Influence de la concentration	124
II.1.3.4.2	Courbe de calibration	125
II.1.3.5	Etude de l'effet de concentration par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	126
	<b>CONCLUSION</b>	<b>129</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>131</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>133</b>

## Liste des figures

Figure 1: Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique. ....	14
Figure 2: Principe de greffage par oxydation électrochimique d'une amine aliphatique. ..	17
Figure 3: Processus de modification de la surface du carbone par réduction électrochimique d'un sel de phényle diazonium substitué : .....	18
Figure 4: Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution ...	36
Figure 5: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps.....	38
Figure 6: Voltamogramme résultant de la voltammétrie à ondes carrée. ....	38
Figure 7: Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale ..	40
Figure 8: Circuit équivalent de Randles, diagramme de Nyquist.....	40
Figure 9: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation $\omega$ . Cas idéal où les pulsations $\omega_c$ , $\omega_a$ , $\omega_d$ sont suffisamment différentes les unes des autres.....	41
Figure 10: Schéma de principe de la diffraction de rayons X. ....	43
Figure 11: Représentation schématique du montage. ....	44
Figure 12: Montage utilisée .....	44
Figure 13: Cellule électrochimique .....	45
Figure 14: Électrodes utilisées.....	45
Figure 15: Schéma récapitulatif de la procédure de synthèse de Cu-NiO.....	48
Figure 16: Électrode avec la pâte de carbone .....	48
Figure 17: Électrode de travail (plaque de cuivre). ....	49
Figure 18: Images obtenues par MEB (A) NP et (B) NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .(C) EDX de NP.....	54
Figure 19: Spectre FT-IR de NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
Figure 20: Micrographie de diffraction des rayons X pour CPE et NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
Figure 21: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-NP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en absence (A) et en présence (B) de 0,33 mmol/l du mercure dans 0,1M de NaCl avec une vitesse de balayage de 100 mV.s <sup>-1</sup> .....	56
Figure 22: Voltamogrammes a ondes carrée obtenus par CPE-NP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en absence (A) et en présence (B) de 0,33 mmol/l du mercure dans 0,1M de NaCl.....	56
Figure 23: Influence du pH sur la réponse électrochimique du mercure sur NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CPE en présence de 0,33 mmol l <sup>-1</sup> de Hg <sup>2+</sup> .....	57
Figure 24: Diagramme de Pourbaix du mercure (10 mmol/l). ....	57

Figure 25: Influence du pourcentage de NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur l'intensité des pics d'oxydation du Hg (II) obtenus par la voltammétrie à ondes carrées sur CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	58
Figure 26: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du mercure (0,33 mmol l <sup>-1</sup> ) dans NaCl (0,1M), pour l'électrode NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CPE.	59
Figure 27: Voltamogrammes Cycliques enregistrés, dans une solution de NaCl (0,1 M) contenant Hg <sup>2+</sup> (0,33 mmol.l <sup>-1</sup> ), à différentes vitesses de balayage, pour l'électrode CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	60
Figure 28: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du mercure obtenus par VC à la surface de CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	60
Figure 29: Voltamogrammes cycliques enregistrés à la surface de CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à différentes concentration de Hg <sub>2+</sub> dans une solution NaCl à 0,1M et à la vitesse de balayage de 100 mV.s <sup>-1</sup> .	61
Figure 30: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées pour CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> chargées de différentes concentrations de mercure dans 0,1M de NaCl.	62
Figure 31: Variation de l'intensité du pic d'oxydation du mercure en fonction de la concentration dans les conditions optimisées.	62
Figure 32: Voltamogrammes cycliques obtenus par l'électrode CPE-NP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en absence (A) et en présence (B) de 0,3 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl avec une vitesse de balayage de 100 mV.s <sup>-1</sup> .	64
Figure 33: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrées pour CPE-NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en absence (A) et en présence (B) de 0,3 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl.	65
Figure 34: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du plomb (0,3 mmol.l <sup>-1</sup> ) dans NaCl (0,1M), pour CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	66
Figure 35: Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur l'électrode CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -en présence de (0,3 mmol/l) Pb <sup>2+</sup> , à pH compris entre 3 et 7 dans 0,1M NaCl.	67
Figure 36: Influence du pH sur la réponse électrochimique du plomb sur CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en présence de 0,3 mmol l <sup>-1</sup> de Pb <sup>2+</sup> .	68
Figure 37: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en présence d'ions Pb <sup>2+</sup> a 0,30 mmol.l <sup>-1</sup> dans une solution de NaCl a 0,1M (pH=3) à différentes vitesses de balayage.	68
Figure 38: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréductions et du plomb obtenus par VC à la surface de CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	69
Figure 39: Voltamogrammes cycliques enregistrées pour CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> chargées de différentes concentrations du plomb dans 0,1 M de NaCl à V= 100 mV.s <sup>-1</sup> .	70

Figure 40: Voltamogrammes à ondes carrées de différentes concentrations du plomb dans 0,1 M de NaCl sur l'électrode CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	70
Figure 41: Courbe de calibration.	71
Figure 42: Diagramme d'impédance Nyquist enregistré à différentes concentrations du plomb sur l'électrode CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	72
Figure 43: (A) Courbe d'adsorption de Langmuir (B) Courbe d'adsorption de Temkin pour CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans une solution de NaCl 1,0 M contenant différentes concentrations des ions Pb <sup>2+</sup> .	74
Figure 44: Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu NaCl, sous les conditions optimales.	75
Figure 45: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en milieu électrolytique, en présence des ions Pb <sup>2+</sup> dans l'eau de robinet dans le milieu.	76
Figure 46: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur CPE/NP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en milieu électrolytique, en présence des ions Hg <sup>2+</sup> dans l'eau de robinet dans le milieu.	76
Figure 47: Représentation graphique de l'intensité du courant en fonction de la concentration ajoutée du plomb.	77
Figure 48: Représentation graphique de l'intensité du courant en fonction de la concentration ajoutée de mercure.	77
Figure 49 : Image de DRX du phosphate naturel avant et après le dopage de ZnO.	79
Figure 50 : Spectre FT-IR du NP-ZnO.	79
Figure 51: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE (A) et CPE/NP-ZnO (B) dans 0,1M de NaCl, avec une vitesse de balayage de 100 mV.s <sup>-1</sup> .	80
Figure 52: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE/NP-ZnO en absence (A) et en présence (B) de 0,42 mmol/l de Cd(II) dans 0,1M de NaCl, V= 100 mV.s <sup>-1</sup> .	81
Figure 53: SWV enregistrées pour CPE- NP-ZnO dans une solution de 0,1 M NaCl après préconcentration dans une solution chargée d'ions Cd <sup>2+</sup> (0,42 mmol. l <sup>-1</sup> ), à différentes valeurs de pH.	82
Figure 54: Influence du pH sur la réponse électrochimique du cadmium sur CPE/NP-ZnO, dans une solution de NaCl 0,1 M contenant 0,42 mmol.l <sup>-1</sup> de Cd <sup>2+</sup> .	82
Figure 55: Influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation du cadmium (0,42 mmol l <sup>-1</sup> ) dans 0,1M NaCl, V= 100 mV.s <sup>-1</sup> sur CPE/NP-ZnO.	83
Figure 56: Voltamogrammes cycliques enregistrés par CPE/NP-ZnO avec 5 mM du cadmium dans 0.1M de NaCl à différentes vitesses de balayage de 30 à 150 mV.s <sup>-1</sup> .	84

Figure 57: la variation du courant de pic anodique en fonction de la vitesse de balayage. .....	84
Figure 58: Voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de $Cd^{2+}$ (0,42 à 2,1 mM) dans 0,1 M de NaCl (pH = 3) sur CPE/NP-ZnO, $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	85
Figure 59: Voltamogrammes à onde carrée de différentes concentrations de Cd(II) (de 0,42 à 1,68 mmol/l) dans 0,1 M de NaCl, pH = 3 sur CPE/NP-ZnO. ....	85
Figure 60: Influence de la concentration du cadmium sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par VC sur CPE/NP-ZnO. ....	86
Figure 61: La caractérisation morphologique de la surface de CPE/NP-ZnO observée par le MEB : avant (A), après (B) et EDX : avant (C), après (D) leur utilisation pour la détection du cadmium. ....	87
Figure 62: La réaction de réduction électrochimique des métaux lourds à la surface des électrodes NP-MO. ....	87
Figure 63: Voltamogrammes à onde carrée de différentes concentrations du cadmium (de 0,42 à 2,1 mmol/l) dans 0,1 M de NaCl, sur CPE/NP-ZnO. ....	88
Figure 64: Courbe de calibration du cadmium, dans la gamme de 0,42 à 2,1 $\text{mmol.l}^{-1}$ ....	88
Figure 65: Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre (A) en absence du phénol (B) en présence du phénol 0,01 M ;(C) 0,02 M phénol dans 1M de NaCl (pH=5) avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	94
Figure 66: Voltamogrammes à ondes carrée obtenus par électrode de cuivre (a) en absence du phénol et (b) en présence du phénol 0,01 M ;(c) 0,02 M. ....	95
Figure 67: Diagrammes d'impédance du cuivre : (a) en absence du phénol (b) (c) (d) en présence du phénol 0,01 M ; 0,02 M ; 0,03M. ....	96
Figure 68: Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de (a) cuivre seul Cu (b) Cu-bactéries, dans NaCl de 1M (pH=5), $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....	96
Figure 69: Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre (a) et par l'électrode de Cu-bactéries, (b) en présence du phénol dans NaCl de 1M (pH=5), $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ....	97
Figure 70: Voltamogrammes à ondes carrées obtenus par l'électrode de cuivre (a) par l'électrode de Cu-bactéries (b), en présence du phénol dans NaCl de 1M (pH=5), $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ....	98
Figure 71: Diagrammes d'impédance de l'électrode de cuivre (a) et l'électrode Cu-bactéries (b), en présence de phénol. ....	99

Figure 72: Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de Cu-bactéries (A) absence du phénol (B) présence du phénol dans NaCl de 1M (pH=5), 100 mV.s <sup>-1</sup> . .....	100
Figure 73: Voltamogrammes cycliques de l'électro polymérisation de monomère et la formation d'un film à la surface de cuivre dans 1 M de NaCl (pH = 5), 100 mV.s <sup>-1</sup> .....	101
Figure 74: Voltamogrammes cycliques obtenus par l'électrode Cu avant (A) et après (B) la polymérisation du monomère ε- caprolactone dans 1M de NaCl, à une vitesse de balayage de 100 mV.s <sup>-1</sup> .....	102
Figure 75: Diagramme d'impédance obtenue par l'électrode Cu avant (A) et après (B) la polymérisation du monomère ε-caprolactone dans 1M de NaCl.....	102
Figure 76: Voltamogrammes cycliques de l'effet de concentrations du phénol (de 0,05M - 0,07M) dans 1 M de NaCl (pH = 5) sur l'électrode Cu modifier par poly- ε- caprolactone, V= 100 mV.s <sup>-1</sup> . .....	103
Figure 77: Influence de la concentration du phénol sur les diagrammes d'impédance du cuivre modifiée par polymère : 0,01 (a), 0,01 (b), 0,03 (c), 0,04 (d).....	104
Figure 78: Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre-polymère (a) et Cu-polymère-bactéries (b), dans 1M de NaCl (pH=5) , 100 mV.s <sup>-1</sup> . .....	104
Figure 79: Voltamogrammes à ondes carrée obtenus par électrode de cuivre-polymère (a) et Cu-polymère-bactéries (b), dans 1M de NaCl (pH=5). .....	105
Figure 80: Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre modifie par le polymère (a) et Cu-polymère-bactéries (b) en présence du phénol dans 1M de NaCl (pH=5) , 100 mV.s <sup>-1</sup> .....	105
Figure 81: Voltamogrammes a onde carrées obtenus par électrode de cuivre-polymère (a) Cu-polymère-bactéries (b) en présence du phénol dans 1M de NaCl (pH=5), 100 mV.s <sup>-1</sup> . .....	106
Figure 82: Influence de la concentration de phénol sur les diagrammes d'impédance du cuivre modifie par polymère encapsule les bactéries ; 0.01 (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0.05 (d). .....	107
Figure 83: Diagrammes d'impédance de cuivre modifie par polymère (a) en présence de phénol (b) les bactéries en présence de phénol.....	107
Figure 84: Voltamogrammes à ondes carrée enregistré pour l'électrode de cuivre modifie par poly- ε- caprolactone encapsule les bactéries. Effet de la concentration du phénol, 0.01 M ; 0.02 M ; 0.03 M ; 0.04 M - 100 mV.s <sup>-1</sup> .....	109

Figure 85: Influence de la concentration du phénol sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par SWV à la surface de l'électrode de Cuivre modifiée par poly- $\epsilon$ - caprolactone encapsule les bactéries.....	109
Figure 86: Spectre Infrarouge de nanoparticule d'alliage Cu-NiO en pastille de KBr. ..	115
Figure 87: Spectre de Diffractions des Rayons X de nanoparticule : spectre de Cu-NiO. ....	116
Figure 88: Image MEB et Spectres EDX de Cu-NiO.....	117
Figure 89: Voltammogrammes cycliques enregistrés par : (1) CPE et (2) Cu-NiO/CPE dans 0,1 M de PBS (pH=5) à une vitesse de balayage de 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	117
Figure 90: Voltammogrammes cycliques obtenus par Cu-NiO/CPE en absence (a) et en présence (b) de 4 mmol.l <sup>-1</sup> du 4-nitrophénol dans 0,1 M de PBS (pH=5) à une vitesse de balayage de 50 mV.s <sup>-1</sup> . ....	118
Figure 91 : Mécanisme d'oxydo-réduction de 4-nitrophenol par l'électrode CPE/Cu-NiO [8].....	119
Figure 92: Voltammogrammes à ondes carré obtenus par Cu-NiO/CPE en absence (a) et en présence (b) de 4 mmol.l <sup>-1</sup> de 4-nitrophénol dans 0,1 M de PBS (pH=5) à une vitesse de balayage de 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	120
Figure 93: (A) Courbes voltammogrammes cycliques de l'électrode Cu-NiO/CPE dans le milieu électrolytique PBS 0,1M contenant le 4-NP à différentes valeurs de pH (3,0 - 9,0). ....	121
Figure 94: Influence du pH sur la réponse électrochimique du 4-nitrophenol (P2 pic de réduction) sur l'électrode Cu-NiO/CPE. ....	121
Figure 95: Voltammogrammes enregistrés par Cu-NiO/CPE avec 1,83 mM de 4-nitrophénol dans 0.1M de PBS à différentes vitesses de balayage de 20 à 200 mV.s <sup>-1</sup> .....	122
Figure 96: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydo-réduction du 4-nitrophénol obtenus par VC à la surface de Cu-NiO/CPE.....	122
Figure 97: Voltammogrammes cycliques enregistrées sur Cu-NiO/CPE, dans une solution de PBS (0.1 mol.l <sup>-1</sup> ), après l'accumulation dans une solution contenant 3,39 mmol.l <sup>-1</sup> du 4-nitrophenol, à différents temps de préconcentration. ....	123
Figure 98: Influence de temps de pré-concentration sur l'intensité du pic d'oxydation du 4-nitrophenol (3,39 mmol.l <sup>-1</sup> ) dans PBS (0.1 mol.l <sup>-1</sup> ), pour Cu-NiO/CPE.....	124
Figure 99: Voltammogrammes à onde carrée dans 0.1 M PBS, sur Cu-NiO/CPE. Effet de la concentration du 4-NP. ....	125

Figure 100: Effet de la concentration du 4-NP sur l'intensité des pics redox du 4-NP obtenus par voltammétrie à ondes carrée sur Cu-NiO/CPE, en milieu électrolytique PBS .....	126
Figure 101: Diagrammes d'impédance a différentes concentrations de 4-nitrophénol : 0.01 (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0.05 (d) sur Cu-NiO/CPE dans 0.1M PBS, .....	127
Figure 102: Diagramme d'adsorption de Langmuir pour Cu-NiO/CPE dans PBS 1,0 M à différentes concentrations de 4-nitrphenol .....	128

## Liste des tableaux

Tableau 1: Composition chimique du NP traité. ....	53
Tableau 2: Densités de courants obtenu par P1 de CV en fonction de concentration .....	63
Tableau 3: Résultats pour la mesure du $Pb^{2+}$ et $Hg^{2+}$ dans l'eau du robinet obtenue dans des conditions optimales.....	78
Tableau 4: Aperçu des limites de détection et des limites de quantification du Cd (II) par CPE/NP-ZnO. ....	86
Tableau 5: Paramètres analytiques .....	89
Tableau 6: Étude comparative de la réponse électrochimique du CPE/NP-ZnO pour le Cd (II) avec différentes électrodes modifiées.....	89
Tableau 7: Paramètres électrochimiques d'impédance (R1 étant la résistance de l'électrolyte et R2 la résistance de transfert, et C la capacité du double couche).....	102
Tableau 8: Paramètres électrochimiques d'impédance (R1 étant la résistance de l'électrolyte et R2 la résistance de transfert, et C la capacité du double couche).....	108
Tableau 9: les densités de courants obtenu par SWV en fonction de concentration .....	110

## Abréviations

CPE :	Electrode à pâte de carbone graphite
ECS :	Electrode à calomel saturée
CE :	Electrophorèse capillaire
HPLC :	Chromatographie liquide à haute performance
GC-MS :	Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectroscopie de masse
HPLC-MS :	Chromatographie liquide à haute performance couplé à la spectroscopie de Masse.
FAAS :	Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.
AAS :	Spectrométrie d'adsorption atomique
AES :	Spectrométrie d'émission atomique
ICP-MS :	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
ICP-AES :	Spectrométrie d'émission atomique – plasma à couplage inductif
CVAAS :	Spectrométrie d'adsorption atomique en phase vapeur à froid
SWV :	Voltamétrie à onde carrée
VC :	Voltamétrie cyclique
DPASV :	Voltamétrie par redissolution anodique à onde carrée.
DPP :	Polarographie pulsionnelle différentielle
ASV :	Voltamétrie par redissolution anodique
DPV :	Voltamétrie pulsionnelle différentielle
MEB :	Microscopie électronique à balayage
UV :	Ultraviolet
LD :	Limite de détection
LQ :	Limite de quantification
PN :	Phosphate naturel
XRF :	Fluorescence des rayons X
4-NP :	4-Nitrophénol
PBS :	Solution tampon phosphate salin
EDX :	Spectroscopie de rayon X a dispersion d'énergie
DRX :	Diffraction des Rayons X
WE :	Electrode de travail
AE :	Electrode auxiliaire
EC :	Contre électrode
E :	Potentiel
V :	Volt
$\Delta i$ :	Variation de densité de courant
$K_{Ox}$ :	Constant de vitesse de l'oxydant
$K_{red}$ :	Constant de vitesse du réducteur

## Résumé

Le développement d'une nouvelle génération d'électrodes à base de phosphate naturel dopé aux oxydes, d'alliages synthétiques, notamment Cu-NiO, et de l'électrode métallique est l'objectif principal de ce travail. Afin d'évaluer le pouvoir électro-analytique de ces capteurs, ils ont été utilisés pour la détection et le dosage de micropolluants cationiques (métaux lourds) et organiques (phénol, 4-nitrophénol).

En utilisant les méthodes électrochimiques de voltamétrie cyclique et de voltamétrie à onde carrée, l'activité électrochimique intrinsèque et l'efficacité des électrodes développées ont été évaluées.

Les techniques de MEB, de spectroscopie infrarouge et de diffraction des rayons X ont été utilisées pour étudier la structure et la morphologie des matériaux qui composent ces capteurs. En conséquence, nous avons pu les utiliser comme capteurs électrochimiques pour la détection de divers micropolluants.

Les électrodes modifiées développées dans ce travail ont montré d'excellentes performances pour la détection de composés organiques toxiques tels que le 4-nitrophénol et le phénol ainsi que des traces de métaux lourds.

L'utilisation de ces capteurs pour la détection et la quantification de micropolluants dans l'eau du robinet a montré que le type et la concentration des analytes influencent significativement la sensibilité des électrodes proposées.

## Abstract

The development of a new generation of electrodes based on oxide-doped natural phosphate, synthetic alloys, notably Cu-NiO, and the metal electrode is the main objective of this work. In order to evaluate the electroanalytical power of these sensors, they were used for the detection and determination of cationic (heavy metals) and organic (phenol, 4-nitrophenol) micropollutants.

Using the electrochemical methods of cyclic voltametry and square wave voltametry, the intrinsic electrochemical activity and efficiency of the developed electrodes were evaluated.

SEM, infrared spectroscopy and X-ray diffraction techniques were used to study the structure and morphology of the materials that make up these sensors. As a result, we were able to use them as electrochemical sensors for the detection of various micropollutants.

The modified electrodes developed in this work showed excellent performance for the detection of toxic organic compounds such as 4-nitrophenol and phenol as well as trace amounts of heavy metals.

The use of these sensors for the detection and quantification of micropollutants in tap water has shown that the type and concentration of the analytes significantly influence the sensitivity of the proposed electrodes.

## المخلص

الهدف الرئيسي لهذا العمل هو تطوير جيل جديد من الأقطاب الكهربية على أساس الفوسفات الطبيعي المشبع بالأكسيد، والسبائك الاصطناعية، ولا سيما Cu-NiO ، والقطب الكهربي المعدني. من أجل تقييم قوة التحليل الكهربي لهذه المستشعرات ، تم استخدامها لاكتشاف وتحديد الملوثات الدقيقة الموجبة (المعادن الثقيلة) والعضوية (الفينول ، 4-نيتروفينول). باستخدام الطرق الكهروكيميائية لقياس الجهد الدوري وقياس الجهد بالموجة المربعة، تم تقييم النشاط الكهروكيميائي الجوهري وكفاءة الأقطاب الكهربية المطورة. تم استخدام تقنيات SEM والتحليل الطيفي للأشعة السينية وحيود الأشعة السينية لدراسة بنية وتشكل المواد التي تشكل هذه المستشعرات. ونتيجة لذلك ، تمكنا من استخدامها كمستشعرات كهروكيميائية لاكتشاف الملوثات الدقيقة المختلفة. أظهرت الأقطاب الكهربية المعدلة المطورة في هذا العمل أداءً ممتازاً في الكشف عن المركبات العضوية السامة مثل 4-نيتروفينول والفينول وكذلك كميات ضئيلة من المعادن الثقيلة. أظهر استخدام هذه المستشعرات للكشف عن الملوثات الدقيقة وتقديرها في ماء الصنبور أن نوع وتركيز المواد التحليلية يؤثران بشكل كبير على حساسية الأقطاب الكهربية المقترحة.

## Introduction Générale

Les métaux lourds et les molécules organiques toxiques sont libérés dans l'environnement principalement par les activités industrielles et ils sont connus pour être un poison métabolique général et un inhibiteur d'enzymes. Beaucoup de ces polluants sont cancérigènes et sont impliqués dans de nombreuses maladies, notamment la maladie de Parkinson, la maladie d'Alzheimer, la sclérose, les troubles du développement et la défaillance de nombreux organes, même à l'état de traces [1].

La demande croissante de métaux lourds et de molécules organiques (phénol et p-nitrophénol) dans des applications telles que l'exploitation minière, les cellules photovoltaïques, l'industrie pharmaceutique et l'industrie chimique rend nécessaire la mise au point de nouveaux outils analytiques pour leur détection et leur quantification.

De nombreuses techniques connues basées principalement sur des principes spectroscopiques, telles que la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), la spectroscopie d'émission atomique (AES) et la spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) ont été exploitées avec succès pour la détection des métaux lourds et des polluants organiques [2]. Cependant, ces méthodes ne sont pas adaptées à une application sur le terrain en raison de la complexité du prétraitement des échantillons, des procédures longues, des besoins en personnel spécialisé et de la complexité des équipements. Dans ce sens les capteurs portables permettant une détection sensible, rapide et efficace [3].

La conception, l'élaboration, la mise au point et les applications de nouveaux capteurs électrochimiques, particulièrement ceux à détection voltammétrique, ont fait l'objet d'une intense recherche au cours de ces dernières années. Bien que les applications industrielles de tels outils analytiques restent limitées, les travaux de recherche actuels visent toujours à améliorer leurs performances analytiques, notamment en termes de spécificité et de sensibilité, en tirant parti des avantages liés au concept et au procédé de modification des surfaces d'électrodes.

La présente étude s'inscrit dans le cadre général des travaux à développer au sein du Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques (LEMMI), de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal sur de nouvelles générations d'électrodes solides à faible coût et à forte activité telles que les matériaux à base de

phosphate naturel dopé par des oxydes, des alliages bi-métalliques et des électrodes métalliques. Ces derniers peuvent être très prometteurs pour la détection des polluants organiques et inorganiques contenus dans les effluents industriels etc....

L'objectif principale de cette thèse de doctorat est le développement d'une nouvelle génération d'électrodes à base de phosphate naturel dopé par des oxydes, d'alliages synthétiques et de l'électrode métallique (Cu), ainsi que leur utilisation pour la détection et l'électroanalyse de quelques micropolluants spécifiques, issus de la synthèse organique, tels que le phénol, p-nitrophénol, et des métaux lourds.

L'activité électrochimique intrinsèque de ces électrodes et l'effet de la cinétique de l'incorporation des composites ont été évalués principalement par voltammétrie cyclique (VC) et voltammétrie à onde carrée (SQW). La structure et la morphologie des surfaces ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB) et rayons X.

Le présent mémoire comporte cinq chapitres :

- Le **premier chapitre** présente une synthèse bibliographique sur les différents aspects de la pollution et les caractéristiques physicochimiques des substances polluantes étudiées. Nous rappellerons aussi les différents modes de modifications des électrodes solides et à pâte de carbone.
- Le **deuxième chapitre** est consacré à l'étude des principes des techniques utilisées au cours de la réalisation de ce travail.
- Le **troisième chapitre** est réservé à la caractérisation électrochimique des électrodes modifiées par le phosphate naturel dopé par des oxydes métalliques tel que CPE/NP-ZnO et CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en utilisant la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à onde carrée ainsi que l'optimisation des principaux paramètres. Ce chapitre aborde également l'utilisation des capteurs élaborés pour le dosage des métaux lourds dans l'eau.
- Le **quatrième chapitre**, fera l'objet d'une électroanalyse d'un polluant organique à savoir le phénol en solution aqueuse par un biocapteur métallique en immobilisant les bactéries à la surface de l'électrode par un film de polycaprolactone, ce qui permettra d'obtenir des résultats significatifs et une performance satisfaisante.
- Le **cinquième chapitre**, est dédié à la présentation et la discussion des résultats de l'analyse et la détection de 4-nitrophenol par une électrode à pâte de carbone modifiée par une nanoparticule bimétallique (CPE/Cu-NiO) réalisée par les différentes méthodes physicochimiques.

---

*Chapitre I : Revue de la littérature*

---

# Introduction

Le rôle qu'occupe l'eau dans la santé publique constitue un important et vaste sujet. Pour cette thématique, il a fallu se limiter aux éléments qui ont une fonction plus essentielle dans le maintien de la santé humaine, soit principalement ceux relatifs à l'eau potable, aux activités de contact avec l'eau et à la consommation des produits halieutiques.

L'eau est essentielle à la vie humaine parce qu'elle est le solvant naturel d'un grand nombre de substances inorganiques, comme les sels minéraux, et de substances organiques, comme la plupart des vitamines et des glucides. L'eau joue également un rôle important comme transporteur des aliments et des déchets dans l'organisme humain. Elle est aussi un régulateur de la température du corps. L'être humain est donc dépendant de l'environnement dans lequel il s'approvisionne en eau et il a tout avantage à disposer d'une eau de qualité.

Malheureusement, les populations et les industries s'installent très souvent à proximité des cours d'eau pour des raisons utilitaires ou par choix de ce mode de vie. Les réseaux hydrographiques des pays industrialisés reçoivent donc les rejets agricoles, industriels et municipaux, résultats des activités anthropiques liées à la productivité économique ou à la nécessité de combler les besoins des habitants.

Ces activités humaines conduisent ainsi à la pollution de l'eau par une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles. Elles perturbent ainsi les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques et compromettent les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique.

## **I.1 Origine de la pollution de l'eau**

L'origine de la pollution de système aquatique cause par différentes activités qui lui sont associées sont également des critères de classification de la détérioration de l'environnement aquatique. Les sources de pollution sont en effet nombreuses : on distingue généralement la pollution industrielle, agricole et urbaine.

### **I.1.1 Pollution industrielle**

Les résidences privées ne sont pas les seuls bâtiments qui ont besoin d'eau : le secteur industriel et les usines en ont des demandes élevées en eau aussi pour leur

différent activité, tel que le nettoyage, méthodes de refroidissement etc. La contamination des eaux souterraines se résultat lorsque l'eau usée est fait partie au cycle hydrologique. Les rejets des procédés industriels des usines qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [4] peuvent être facilement identifiables par leur très grande diversité.

Aujourd'hui le terme micropolluants regroupe l'ensemble des pesticides utilisés dans diverses activités, quelques polluants phénoliques ainsi que les métaux lourds qui par leur accumulation dans l'environnement peuvent porter préjudice au milieu naturel et par la suite aux êtres vivants [5].

### **I.1.2 Pollution agricole**

La contamination agricole résultant des applications sur le terrain des fertilisants, des pesticides et des produits chimiques de traitement agricole, ainsi que des déchets animaux [6] qui pénètrent dans le sol ce qui rend l'eau impropre à la l'utilisation et à la consommation. L'origine des différentes formes de contamination agricole sont nombreux :

- Déversements d'engrais et d'autres fertilisants appliqués pendant l'utilisation dans les zones de culture.
- Les déchets animaliers non recyclables les bétails de pâturage.
- Le stockage de produits fertilisants chimiques près de canaux d'eaux souterraines, telles que les puits, ou bien entreposés dans des endroits ouverts, non surveillés par le vent et la pluie [7].

### **I.1.3 Pollution urbaine**

Elle provient des usages quotidiens de l'eau à domestique En outre, les effluents rejetés par les établissements collectifs (hôpitaux, écoles, magasins, hôtels, etc.) [8] sont également concernés. Ces rejets sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines- urines et fèces (eaux vannes)- et d'eau de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères) [9].

Les eaux issues des ordures ménagères se caractérisent par leur richesse en matières organiques, notamment en graisses (eau de cuisine), en déchets minéraux (eau de salle de bains), en phosphore, en azote, et contiennent encore des métaux lourds et des sels minéraux. Les eaux urbaines résiduaires peuvent également comporter des eaux usées

artisanales ou industrielles, mais celles-ci doivent normalement avoir subi un traitement préalable leur donnant des caractéristiques comparables à celles des eaux usées ménagères pour permettre une dépollution commune.

## **I.2 Qualité de l'eau**

La qualité des environnements en milieu aquatique est vulnérable et se détériore facilement sous l'effet de la présence de multiples polluants tels que les rejets déchargements d'effluents liquides, le ruissellement des eaux de pluie sur des superficies contaminées, la lixiviation de sols contaminés et plusieurs autres activités humaines entraînant des rejets de substances toxiques et la libération dans l'environnement [10].

A ces principaux facteurs de pollution, il en résulte des causes chroniques et accidentelles de pollution, qu'il faut donc associer aux infrastructures de tous les modes de transport, tels que réseaux routiers, ferrures, canalisations... Les décharges techniques, les sites d'incinération, les décharges techniques, les centres de tri, de décomposition ou de méthanisation, les sources secondaires de rejets dans les milieux aquatiques, devraient également être pris en compte. Enfin, ces pollutions locales former des cocktails chimiques dont l'origine précise est souvent difficile à identifier.

## **I.3 Effets de la pollution de l'eau**

La pollution de l'eau perturbe la chaîne alimentaire naturelle, modifie et détruit l'environnement. Le rejet d'effluents chargés de matières organiques/inorganiques de sources domestiques et industrielles va provoquer une consommation de l'oxygène des eaux [11]. Cet épuisement en oxygène est à l'origine d'asphyxie des espèces animales aquatiques et la disparition de la faune. Chez l'homme par exemple les infections gastro-intestinales, épidémiques et endémiques (fièvre, typhoïde, choléra), l'intoxication par les métaux sont dues à la consommation d'eaux polluées. D'autre part les troubles digestifs, gastro-entérites sont les effets d'une consommation d'une eau chargée en nitrates [12].

## **I.4 Généralités sur les métaux lourds**

### **I.4.1 Introduction**

Les métaux lourds présentent un large éventail de caractéristiques que ce soit, biologiques, écologiques ou économiques, dont certaines sont également toxiques pour l'être humain et/ou son environnement la faune et la flore notamment.

Les métaux les plus divers sont très abondants dans les milieux naturels. A l'état de traces, ils sont nécessaires, parfois même essentiels, pour les êtres vivants [13], dont la plupart se situent dans la famille chimique des métaux et des métalloïdes. Cependant, à

des niveaux de concentration élevés, ils ont une toxicité plus ou moins grande [14]. Ces polluants cationiques se diffusent dans l'environnement grâce à des actions humaines et à des facteurs climatiques. Elle cause un grave problème parce que les métaux lourds ne se dégradent pas dans l'environnement et ne sont pas recyclables.

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variée et leur influence sur l'écosystème est très importante.

Ce premier chapitre traite la source de quelques métaux lourds, leur impact sur l'environnement, des méthodes de détection des métaux lourds et de l'effet des métaux lourds sur les organismes vivants et les bactéries en particulier.

## **I.4.2 Cadmium**

### **I.4.2.1 Source**

Le cadmium est un élément relativement rare dans l'environnement naturel, le cadmium est un métal fortement chalcophile, que l'on trouve principalement en combinaison avec le soufre. La greenockite minérale, le CdS, est rare, et la plupart du cadmium se trouve en faibles concentrations dans les minerais de zinc et est obtenu comme sous-produit de leur traitement.

### **I.4.2.2 Utilisation**

L'élément est utilisé comme revêtement anticorrosion pour les métaux et dans les batteries, mais la plupart du cadmium anthropique dans l'environnement ne provient pas de ces applications mais de l'extraction et du traitement du zinc et d'autres métaux chalcophiles.

### **I.4.2.3 Toxicité**

Le cadmium n'est pas considéré comme essentiel à la vie et il est très toxique [15]. Il est fortement piégé par les organismes marins, ce qui explique ses concentrations beaucoup plus faibles dans les eaux de surface. On trouve des concentrations anormalement élevées dans les rivières et les estuaires côtiers près des centres miniers et industriels, ainsi que dans les sols. Les niveaux élevés de contamination que l'on trouve dans certaines boues d'épuration posent un grave problème d'élimination [16].

### **I.4.3 Mercure**

#### **I.4.3.1 Principal minerais**

C'est le seul métal liquide dans des conditions normales de température et de pression. Il existe trois formes de mercure : le mercure élémentaire ou métallique, le mercure inorganique et le mercure organique. Le mercure est un métal blanc argenté, brillant, très dense et très mobile. Le mercure élémentaire ou le métal-mercure est volatil à des températures ambiantes normales et pratiquement insolubles dans l'eau. Le plus connu est le cinabre HgS [17].

#### **I.4.3.2 Utilisation**

Le mercure, en raison de ses caractéristiques physiques importantes (état liquide, conductivité électrique élevée, haute densité, basse pression de vapeur, etc.), a été très couramment utilisé dans les baromètres, thermomètres, manomètres, pompes à diffusion pour très haut vide, interrupteurs électriques.

#### **I.4.3.3 Toxicité**

La toxicité pour l'homme varie selon la dose, le taux d'exposition et la forme de mercure. L'organe cible des vapeurs inhalées de mercure est surtout le cerveau. Les sels mercuriques endommagent principalement la paroi intestinale et les reins [17].

Le méthyl-mercure est aisément absorbé par les intestins et se fixe dans de nombreux tissus [18].

### **I.4.4 Plomb**

#### **I.4.4.1 Source de minerais**

Le plomb est relativement riche dans la croûte terrestre où sa teneur moyenne se situe entre 10 et 20 mg/kg. Les minerais principaux sont la cérussite (carbonate), la galène (PbS) et l'anglesite (sulfate). Dans le cas du minerai, le plomb est souvent lié à l'argent et au zinc. Les autres éléments que l'on retrouve fréquemment dans les minerais de plomb sont l'antimoine, le cuivre, l'arsenic et le bismuth. Les rejets volcaniques constituent la principale source de ces minerais [19].

#### **I.4.4.2 Utilisation**

Le plomb a plusieurs possibilités d'applications industrielles telles que la fabrication de batteries. En raison de ses qualités mécaniques, le plomb a été ou est couramment utilisé dans la fabrication de tuyaux de drainage d'eau, d'éléments de

couverture, de terrasses, de balcons, de lignes téléphoniques..., aussi un matériau de fabrication de la verrerie.

#### **I.4.4.3 Toxicité**

Le plomb est l'élément lourd le plus toxique de l'environnement [19]. En raison de ses caractéristiques physico-chimiques importantes. Le plomb est un métal très toxique qui affecte presque tous les organes du corps [20]. Le système nerveux est l'organe le plus touché par la toxicité du plomb chez les petits et les grands. Cependant, la toxicité chez les enfants est plus élevée que chez les adultes. Cela est dû au fait que leurs tissus, internes et externes, sont plus souples que ceux des adultes [21].

### **I.5 Impact des métaux lourds sur l'environnement**

La croissance rapide de la consommation, l'augmentation des besoins en énergie, et les rejets inconscients de déchets industriels sont à l'origine de la pollution. Parmi ces polluants, les métaux lourds qui ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans des compartiments tels que l'eau, le sol et les plantes, menaçant ainsi la santé humaine et détruit l'environnement. Ce paragraphe traite de l'effet des métaux lourds sur l'environnement aquatique [22].

Il est nécessaire de prendre des mesures préventives pour réduire les effets des métaux lourds. L'utilisation de composés solubles non toxiques dans les processus industriels et l'utilisation de sources d'énergie renouvelables font partie des mesures prioritaires pour réduire les concentrations de métaux lourds dans l'environnement. En tant qu'approche de remédiation, l'élimination des déchets toxiques de l'environnement par les différentes méthodes analytiques a un avantage très important.

### **I.6 Méthodes d'analyses des métaux lourds**

Les exigences croissantes en matière d'analyse des métaux traces sont liées à de nombreuses applications pratiques. Il est nécessaire notamment de définir des limites de tolérance importantes pour la contamination par les métaux traces. Une bonne compréhension des effets des métaux traces dépend largement de la disponibilité de techniques analytiques sensibles et fiables [23].

Il y a plusieurs méthodes et appareils d'analyse qui peuvent déterminer les teneurs en d'oligo-éléments dans différents échantillons comme l'eau et le sol avec une précision d'un milligramme par litre (mg/l). En voici des exemples :

- Spectrométrie atomique : L'analyse des métaux lourds est actuellement dominée par un certain nombre de techniques que l'on peut classer sous le titre général de spectrométrie atomique [24]. Les différentes méthodes sont :

- Spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS) : parmi les techniques les plus utilisées pour la détection des métaux lourds [25]. Cette technique consiste à transporter l'échantillon dans une chambre de pulvérisation à l'aide d'air comprimé, où il forme un aérosol avant d'être introduit dans la flamme.

- Spectrométrie d'absorption atomique sans flamme ou spectrométrie en four au graphite (GFAAS) ;

- Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) ; et la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) [26,27].

La relation précise entre l'absorbance et la concentration de la solution de l'analyte est établie par l'analyse d'une série de solutions étalons dont les concentrations connues couvrent la plage requise ou, dans certains cas, par la méthode des additions étalons. Les limites de détection se situent entre 0,05 et 1 mg/l pour la plupart des métaux [28].

Fluorescence des rayons X (XRF) : Les méthodes de fluorescence X, se basent sur l'émission de rayons X qui provoquent l'ionisation des couches profondes de l'atome, avant que ce dernier ne retourne à son état fondamental. Cette dernière étape engendre l'émission radiative de photons de longueur d'onde caractéristique qui est ensuite analysée [29].

De nombreux facteurs, tels que les limites de détection, le coût de la technique, le temps requis pour le traitement et la préparation ou la sélectivité des échantillons, sont des facteurs à prendre en compte pour évaluer si une technique spécifique convient à un problème pratique en analyse de traces.

La technique spectrométrie de masse qui connaît à l'heure actuelle une très forte popularité, notamment depuis l'apparition de technologies permettant d'éliminer simplement de nombreuses interférences poly atomiques. Son caractère multi-élémentaire allié à sa grande sensibilité de détection en fait une technique majeure en analyses de traces de métaux lourds [30].

Leur inconvénient est leur mobilité réduite. En effet, les analyses sont souvent réalisées en laboratoire à partir de prélèvements effectués sur le terrain, sont plus coûteuses, les charges de fonctionnement élevés [31]. Le stockage et le transport des échantillons sont deux facteurs supplémentaires qui peut entrainé des mesures incorrectes et augment l'incertitude des analyses. En outre, l'analyse continue d'un effluent n'est pas

possible et la mesure dynamique des concentrations maximales ne peut être effectuée. D'autres procédés doivent donc être envisagés pour prendre en compte la détection des métaux lourds en temps réel. Dans cette perspective, l'électrochimie est l'une des méthodes les plus prometteuses [32]. Les différentes techniques électrochimiques sont détaillées dans les paragraphes suivants.

## **I.7 Généralités sur les produits organiques toxiques**

### **I.7.1 Généralité sur le phénol**

#### **I.7.1.1 Introduction**

Le phénol, aussi connu sous le nom d'hydroxy-benzène, est un composé organique aromatique composé de l'hydroxyle qui y est fixé à un groupe hydrocarboné aromatique. C'est une substance couramment utilisée dans les différentes industries. L'utilisation industrielle des phénols est très répandue puisqu'ils peuvent être utilisés comme intermédiaires. De plus, lorsque la concentration de phénol est supérieure à 5 ppm, les procédés biologiques sont inefficaces et en dessous de 4000 ppm, il ne peut être extrait de manière économique par extraction liquide-liquide [33].

#### **I.7.1.2 Propriétés physico-chimique du phénol**

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre [34].

En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge. A 25 °C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g/l), il l'est en toute proportion à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle [35].

#### **I.7.1.3 Toxicité du phénol**

Le phénol est un produit chimique toxique qui pénètre aisément dans la peau et dans le système respiratoire et digestif. Il peut avoir des effets sur le système nerveux central et peut causer des lésions hépatiques et rénales [36]. L'inhalation de vapeurs ou de poussières de phénol peut également causer un empoisonnement [37]. Le réchauffement du phénol libère des vapeurs nocives et augmente le risque d'incendie. Le phénol doit être entreposé à l'écart des oxydants forts dans un endroit frais et bien ventilé, à l'abri de la

lumière et de toute source d'inflammation. La réactivité entre le phénol et le formaldéhyde doit impérativement être évitée en raison de son caractère violent et même explosif [38].

#### **I.7.1.4 Méthodes d'analyse du phénol**

Plusieurs techniques ont été décrites pour la détermination des phénols, telles que, l'extraction membranaire [39], extraction liquide-liquide [40] et chromatographie en phase gazeuse [41] et des techniques plus sophistiquées, telles que, l'extraction assistée par micro-ondes [42], l'extraction par fluide supercritique [43].

Les électrodes modifiées sont largement utilisées en analyse de traces des polluants chimiques [44].

### **I.7.2 4-nitrophénol**

#### **I.7.2.1 Introduction**

Le 4-nitrophénol (aussi connu sous le nom de p-nitrophénol ou 4-hydroxynitrobenzène) est un produit phénolique qui possède un groupe nitro en position opposée au groupe hydroxyle sur le cycle benzénique.

Le p-nitrophénol est un intermédiaire dans la synthèse du paracétamol [45]. Il est utilisé aussi comme précurseur pour la préparation de la phénétidine et de l'acétophénétidine, des indicateurs et des matières premières pour les fongicides [46]. Il est utilisé aussi comme indicateur de pH.

#### **I.7.2.2 Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol**

Le 4-nitrophénol possède deux polymorphes à l'état cristallin. La forme alpha est constituée de piliers incolores, instables à température ambiante et stables à la lumière du soleil. La forme bêta est constituée de piliers jaunes, stables à température ambiante, et devient progressivement rouge sous l'effet de la lumière du soleil.

Une solution de 4-nitrophénol semble incolore en dessous de pH 5,4, et jaune au-dessus de pH 7,5 [47]. Cette propriété de changement de couleur rend ce composé utile comme indicateur de pH. La couleur jaune de la forme 4-nitrophénolate est due à une absorbance maximale à 405 nm ( $\epsilon = 18,3$  à  $18,4 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans un alcali fort) [48].

#### **I.7.2.3 Toxicité**

Le 4-nitrophénol cause une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires [49]. Il peut également entraîner une inflammation de ces organes. Il a une interaction retardée avec le sang et forme de la méthémoglobine qui est responsable de la

méthémoglobinémie, pouvant causer la cyanose, la confusion et l'inconscience. Lorsqu'elle est ingérée, elle provoque des douleurs abdominales et des vomissements.

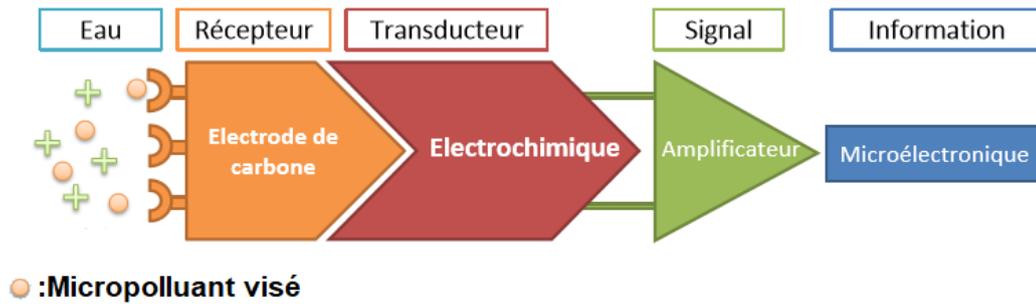
### **I.7.3 Capteurs électrochimiques**

#### **I.7.3.1 Introduction**

Différentes techniques de détection électrochimique existent, et leurs propriétés sont étudiées afin de différencier leurs atouts [50]. Il est très intéressant de réduire la limite de détection pour déterminer les concentrations minimales des substances cibles. Les domaines de la santé et de l'environnement visent à repousser cette barrière et ont pour objectif de rendre les capteurs plus efficaces afin de répondre aux besoins différents de l'analyse des échantillons. Le paramètre de sensibilité des capteurs joue également un rôle important dans les applications analytiques et constitue une variation importante du message correspondant à la variation de concentration d'une substance détectée. En présence d'un groupe de substances, c'est la sélectivité qui est importante pour déterminer une espèce cible.

Ces dispositifs sont souvent simples et efficaces et permettent de détecter quantitativement la présence de substances biologiques ou chimiques en transformant leur signal chimique ou biochimique en un signal électrique facilement utilisable. Ils consistent généralement en une partie sélective, appelée couche sensible, qui peut être une espèce chimique électro-active, une substance enzymatique, un groupement fonctionnel, etc., fixée sur une chaîne de transducteurs correspondant au mode de détection en traduisant en un signal électrique les modifications physico-chimiques dues à la reconnaissance dans la couche sensible. Ils possèdent également un milieu de fonctionnement qui permet l'amplification et le traitement des signaux électriques.

Les capteurs électrochimiques ont pour principe de combiner une électrode et une méthode d'analyse électrochimique. Le schéma de la figure 1 illustre le principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique qui permet d'obtenir, à partir de l'espèce à détecter dans un échantillon, toute information utile à son évaluation.



**Figure 1: Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique.**

### I.7.3.2 Différents types de capteurs électrochimiques

#### I.7.3.2.1 Capteurs conductimétriques

La conductimétrie est une méthode permettant de mesurer la conductivité d'une solution entre deux électrodes. Friedrich Kohlrausch a observé en 1874 que, dans un électrolyte, il y avait une résistance électrique liée à sa composition.

La conductance mesurée dépend de la surface immergée des deux électrodes utilisées pour la mesure ainsi que de la distance qui les sépare. Généralement, ces paramètres restent stables et sont bien connus pour déterminer directement la conductance des solutions.

Ces capteurs présentent le grand inconvénient de n'avoir aucune sélectivité propre. Ils permettent de détecter toutes les substances ioniques se trouvant en solution. Il faut avoir une bonne connaissance de la nature ionique des solutions étudiées afin d'obtenir des informations intéressantes.

Ce type de capteur est utilisé pour mesurer la salinité de l'eau.

#### I.7.3.2.2 Capteurs potentiométriques

Les capteurs de ce type mesurent la différence de potentiel à courant nul entre deux électrodes immergées dans une solution : l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le comportement du capteur est soumis à la loi de Nernst, **équation (1)**:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1)$$

Avec  $E$  la différence de potentiel à l'équilibre entre l'électrode de travail et la solution (en V),  $E^{\circ}$  le potentiel standard de l'espèce dosée (en V),  $R$  la constante des gaz parfaits (en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $T$  la température de la solution (en K),  $n$  le nombre d'électrons,  $F$  la constante de Faraday (en C/mol) et  $a$  l'activité de l'espèce.

Ces électrodes sont utilisées pour mesurer le CO<sub>2</sub>, le pH, les ions. La plus utilisée des électrodes de référence est en verre, saturé de calomel.

Ce procédé a l'avantage d'être pas cher, facile à utiliser et rapide, mais il n'est pas très sensible et manque de reproductibilité.

### **I.7.3.2.3 Capteurs ampérométriques**

Le capteur ampérométrique est basé sur l'oxydation ou la réduction d'une molécule en solution sur une électrode de travail. La différence de potentiel est appliquée à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. La mesure du courant d'oxydation ou de réduction sur une troisième électrode, dite électrode auxiliaire, est directement liée à la concentration de l'espèce étudiée.

On a orienté notre thèse vers ce genre de capteur. En effet, ils possèdent les deux caractéristiques primordiales attendues d'un capteur dans les domaines cités précédemment. En effet, ces capteurs sont sélectifs au niveau des espèces puisque le taux de surtension permet de distinguer une espèce caractérisée par ce potentiel. En outre, ils permettent de quantifier l'espèce cible avec une précision assez bonne et pour des limites de détection assez faibles.

## **I.8 Généralités et historique sur les électrodes modifiées**

Les électrodes modifiées sont tout matériau d'électrode qui a été déposé sur sa surface. Cette matière apporte à cette nouvelle électrode toutes les propriétés chimiques, physiques (électrochimiques, catalytiques, etc.) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface, donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée, dont le but est de contrôler la réaction électrochimique qui a lieu à l'interface électrode-électrolyte.

L'un des principaux objectifs des électrochimistes est de contrôler la réactivité de l'interface électrode-solution. La configuration de l'interface entre électrode et électrolyte [51,52] où se déroule la réaction électrochimique est d'une grande importance pour orienter la réaction qui se fait au niveau de l'électrode. La maîtrise des propriétés physiques et chimiques de cette interface permet d'améliorer la réactivité d'un produit électrochimique. Ceci est possible en modifiant la surface d'une électrode à laquelle une espèce chimique est fixée, de nombreux chercheurs de plusieurs disciplines ont modifié la surface d'électrodes par toutes sortes de composés organiques ou organométalliques [53,54]. Les électrodes modifiées ont été essayées dans des domaines d'applications divers : photosensibilisation, électrochromisme, anticorrosion [55], batterie et

accumulateur de faible poids, et également électro-catalyse [56,57]. Ces recherches permettent l'étude des réactions de transfert de matière aux interfaces solide/solution et le développement de méthodologies électro-analytiques permettant de caractériser et d'exploiter les propriétés des matériaux organique/inorganiques.

Les principaux objectifs de cette étude sont, dans un premier temps, de mieux comprendre les réactions de transfert de matières dans l'environnement et, dans un deuxième temps, de suggérer de nouvelles méthodes pour étudier, contrôler, mesurer et restaurer les milieux liquides et interfaces solides/liquides impliquant des solutions toxiques et thérapeutiques.

Les premières électrodes modifiées ont été préparées en 1973 par Lane et Hubbard [58], par le procédé d'adsorption des dérivés éthyléniques sur une électrode en platine. Ce travail a été suivi par celui de Miller [59] en 1975, qui a réussi à obtenir une introduction asymétrique de la réaction de réduction de cétone à l'aide d'électrodes en carbone modifiées par greffage covalent de molécules optiquement actives.

L'un des grands avantages de ces systèmes est qu'ils demandent l'utilisation d'une quantité de réactifs minimale, souvent coûteux, pour effectuer les analyses. Un autre atout est la sélectivité des électrodes modifiées. De plus, ces électrodes augmentent la sensibilité par l'étape de pré-concentration. Au cours de cette étape d'accumulation, l'espèce étudiée est pré-concentrée dans un petit volume à la surface de l'électrode, permettant ainsi de mesurer à de très faibles concentrations. Il a l'avantage d'être réalisé en circuit ouvert. Il faut cependant noter que lors de l'analyse volta-ampérométrique, l'espèce cible ne peut pas être redissoute dans la solution analytique et l'électrode modifiée doit alors être régénérée chimiquement pour être à nouveau utilisable.

Les électrodes modifiées ont prouvé leur grande aptitude à appliquer des nanomatériaux à la surface du capteur et sont susceptibles d'assurer le transfert d'électrons et améliorer la sensibilité de détection.

Différentes études faites par plusieurs chercheurs sur les électrodes, ont été utilisées pour la détermination des métaux lourds et des molécules organiques toxiques par la modification de leur surface à savoir les nanotubes de carbone (NTC) [60], les nanoparticules d'or [61], les nanoparticules de bismuth [62], les nanoparticules de silice [63], l'oxyde de graphène (GO) [64], etc.

Dans ce contexte, les électrodes modifiées sont une voie potentiellement prometteuse pour l'analyse des traces de polluants cationiques, l'électro-oxydation des

composés organiques toxiques tels que le phénol et le p-Nitrophénol par différentes méthodes électrochimiques : voltammétrie cyclique, voltammétrie à ondes carrées, EIS.

Les électrodes modifiées peuvent être préparées à l'aide de plusieurs techniques différentes. Le plus souvent, la couche ou le revêtement à la surface de l'électrode est électro-actif, c'est-à-dire qu'il peut échanger des électrons avec le substrat sous-jacent et être oxydé ou réduit.

Il y a deux procédures importantes de modification des électrodes que nous allons décrire brièvement.

### I.8.1 Modification de la surface des électrodes solides

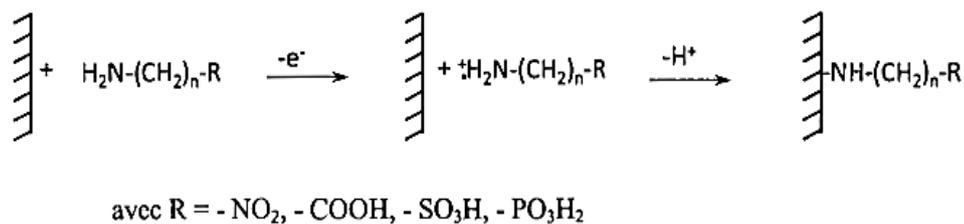
Cette démarche est celle appliquée par de nombreux chercheurs à la détermination des micropolluants tant organiques qu'inorganiques.

#### I.8.1.1 Modification covalente

Ce procédé fait intervenir des liaisons covalentes entre la superficie de l'électrode et le modificateur pour former une monocouche. Les deux grandes techniques de modification covalente de la surface du carbone au moyen d'un greffage radical sont basées sur l'oxydation des amines et la réduction des cations diazonium.

##### I.8.1.1.1 Oxydation d'amine

Les cations du radical aminyle sont formés par l'oxydation électrochimique d'une amine aliphatique en milieu aprotique. Ils réagissent pour former une liaison covalente C-N à la surface du carbone [65] (Figure 2).



**Figure 2: Principe de greffage par oxydation électrochimique d'une amine aliphatique.**

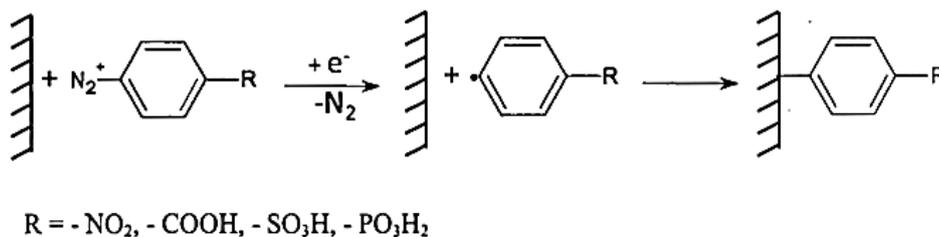
Le film obtenu par la modification est une monocouche compacte, mais les films multicouches sont généralement obtenus pour des temps d'électrodéposition plus longs [66,67].

##### I.8.1.1.2 Réduction des cations diazonium

Les sels de diazonium sont des composés organiques ayant un groupe  $N^{2+}$ . La formation des ions diazonium se fait généralement par nitrosation d'une amine primaire aromatique en milieu acide [68]. Il convient de noter que seuls les sels de diazonium aromatiques sont stables.

Les surfaces de carbone sont principalement modifiées par la formation électrochimique d'un radical par réduction d'un cation diazonium. Ensuite, une liaison covalente est formée par réaction du radical avec un atome de carbone de l'électrode (Figure 3). La réduction des cations diazoniums aryliques est généralement réalisée en milieu aprotique [69], comme l'acétonitrile, mais peut également être réalisée en milieu aqueux acide [70]. Une réduction en milieu aprotique a permis d'éviter des réactions intermédiaires avec le radical phényle substitué grâce à la réduction de la fonction  $+N=N$  en hydrazine et d'éviter la formation de la liaison Ar-H, qui empêcherait le greffage à la surface du carbone [71].

Le greffage peut être effectué par voltammétrie cyclique pour la réduction des cations diazonium. Un apport continu d'électrons permet de faire croître la couche greffée en imposant, par exemple, un potentiel plus négatif que celui de la réduction du diazonium ou en augmentant la durée de la réduction. Dans ce cas, les radicaux générés réagissent avec la couche déjà greffée pour former également des multicouches [72].



**Figure 3: Processus de modification de la surface du carbone par réduction électrochimique d'un sel de phényle diazonium substitué :**

### 1.8.1.2 Modification par adsorption

Cette approche a été utilisée dans plusieurs études [73]. Les différents types de métaux à savoir le platine, l'or, l'argent et l'acier ont été exploités depuis longtemps en raison de leurs caractéristiques électriques et mécaniques. Ces électrodes électrochimiques sont en effet très susceptibles aux phénomènes d'adsorption.

Il y a deux principaux types d'adsorption qui se distinguent de façon progressive : l'adsorption physique (physisorption) et chimique (la chimisorption). Les principales

différences entre les deux sont celles entre les transformations physiques et chimiques, c'est-à-dire entre celles avec des interactions moléculaires de Van Der Waals, donc de faible énergie, et celles avec des liaisons beaucoup plus fortes et spécifiques appelées liaisons chimiques. L'adsorption est basée sur un échange électronique entre la surface et l'espèce de la solution, elle dépend donc des caractéristiques des deux éléments et en particulier de leurs états énergétiques respectifs.

D'un aspect électrochimique, il faut considérer que le processus à l'électrode comprend des molécules, des atomes, des ions et des radicaux de réactions intermédiaires, susceptibles de s'adsorber. Cette hétérogénéité se traduit par l'existence d'une double couche dont les caractéristiques sont modifiées lors de l'adsorption, qui sera alors physique ou chimique.

#### **I.8.1.2.1 Adsorption physique**

Entre le substrat et l'électrolyte, aucune liaison chimique n'est formée, leurs nuages électroniques restent séparés mais ils sont déformés. La forme la plus courante d'adsorption physique est d'ordre électrostatique : la liaison d'un ion à une charge de surface. Les molécules neutres peuvent également être soumises à une adsorption physique par les forces de Van Der Waals. Ainsi, les charges électriques libres et les dipôles provoqués ou permanents interviennent dans la mise en œuvre de la physisorption : ceci implique que le champ électrique de la couche d'adsorption et donc le potentiel des électrodes l'influencent directement.

#### **I.8.1.2.2 Adsorption Chimique**

Elle est générée par une série de forces sensiblement plus intenses que celles qui se produisent lors du phénomène de physisorption. En effet, une liaison de coordination est formée entre un atome polaire de la molécule et un atome du métal.

Comme l'adsorption d'une molécule n'implique pas suffisamment d'énergie pour la dissocier, elle est située à environ 6-8 Å de la surface. L'adsorption chimique est cinétiquement plus lente que l'adsorption physique.

#### **I.8.1.3 Modification par film polymérique ou modification multicouche**

En 1982, les chercheurs ont réalisé une première expérience sur la synthèse électrochimique d'un film de polypyrrole conducteur [74]. En 1979, Lanouette et al. ont décrit un procédé d'électro-polymérisation du pyrrole dans l'acétonitrile [75]. Ensuite, les

autres polymères ont été élaborés par procédé électrochimique : polyzulène, polythiophène, polyindole [76], polycarbazole [77], polyfluorènes [78].

La polymérisation d'une surface dorée a attiré beaucoup d'attention depuis le premier travail de Nuzzo et al [79]. Cela apparaît comme une bonne méthode pour l'accumulation des espèces cible par complexation. En effet, il permet d'immobiliser une grande quantité de ligands sur la surface de l'électrode, d'accumuler une plus grande quantité d'analyte et d'obtenir une plus grande sensibilité [80].

La modification d'une électrode par un film polymère permet la formation de multicouches d'espèces actives sur sa surface. En général, les polymères dont on se sert pour modifier chimiquement les électrodes ont un groupe électrochimiquement ou chimiquement actif, comme les groupes redox ou les sites chélates [81,82].

L'un des principaux axes de la recherche électrochimique est le développement d'électrodes modifiées dans des études précédentes sur la galvanoplastie des métaux nobles (Ag, Au, Pt, Pd...)[83,84]. Il a été constaté que le métal noble déposé offre une activité catalytique élevée pour plusieurs réactions d'oxydoréductions.

Le métal noble est très dispersé à la surface du substrat, et la surface du substrat à une activité plus active que les électrodes du métal. Viltscinka et al. sont les premières à avoir modifié l'électrode en graphite avec un film d'or pour détecter le mercure [85]. Le même film a été utilisé pour la détection de l'arsenic par modification de différentes électrodes comme l'électrode en carbone vitreux et l'électrode en platine [86].

Svancara et al. ont utilisé l'électrode en pâte de carbone modifiée par un film de mercure pour la détection du Zn(II) dans l'eau potable par voltammétrie différentielle par redissolution anodique [87].

L'utilisation d'électrodes modifiées pour éliminer certains polluants organiques et/ou inorganiques est l'une des avancées les plus significatives en électrochimie. Les méthodes chimiques et photochimiques ont été remplacées par des électrodes modifiées avec des oxydes [88,89] ou des électrodes diamantées dopées au bore [90].

En pratique, la transformation et/ou la combustion d'une grande variété de composés aromatiques peuvent se dérouler à la surface du matériau de l'électrode avec une efficacité très satisfaisante. Au cours du processus de conversion, les composés aromatiques ne sont transformés en composés biocompatibles que dans le but de permettre leur élimination ultérieure par des procédés biologiques. Selon le type de matériau de l'électrode, le mécanisme d'oxydation s'effectue par l'introduction préalable d'oxygène dans le réseau d'oxydes, ce qui entraîne un changement de l'état d'oxydation du

métal. Ce mécanisme se produit dans le cas des électrodes à base de  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{PbO}_2$  [91-93].

#### **I.8.1.4 Modification directe : les électrodes à pâte de carbone**

Les électrodes à pâte de carbone constituent un exemple d'électrodes composites obtenues par mélange de différents composés. La découverte de cette nouvelle technique a été faite par Adams en 1958 [94]. Les électrodes à pâte de carbone sont fabriquées en mixant du carbone en poudre avec un agent liant approprié à savoir l'huile de paraffine ou de la graisse de silicone. Le mélange préparé se présente sous la forme d'une pâte qui est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode. Une électrode à pâte de carbone modifiée est obtenue en ajoutant un réactif chimique au mélange [95].

Pour la quantification des ions ou molécules organiques et bio-organiques, plusieurs méthodes de modification de l'électrode ont été utilisées : la pénétration dans la pâte d'un adsorbant comme les polymères [96] et la silice [97], la dissolution directe des molécules complexantes [98] dans le liant ou leur fixation sur un solide, etc.

Au cours de l'année 1964, Kuwana et al [99,100] ont procédé à la modification des électrodes à pâte de carbone en dissolvant des composés organiques électro-actifs tels que l'antraquinone ou la 5-aminobenzophénone dans le liant. Ces scientifiques ont découvert que l'électrode à pâte de carbone contenant un composant autre que le liant peut se comporter différemment, ce qui lui permet d'améliorer ses performances. Le développement de cette électrode, principalement en électroanalyse, est dû en grande partie à cette méthode [101]. Selon le type d'électrolyte, l'électrode à pâte de carbone peut être utilisée dans une large gamme de potentiels, de -1,4 V/ECS à +1,3 V/ECS et même atteindre un potentiel de +1,7 V/EC[102].

La sensibilité de chaque électrode dépend de plusieurs paramètres à savoir la nature et la quantité du modificateur, la nature de l'électrolyte, le temps de pré-concentration et l'effet de concentration de la solution à analyser. La détermination de l'espèce visée en solution sur la surface de l'agent modificateur introduit dans la pâte atteindra l'équilibre après un certain temps et implique la saturation de l'électrode. La réponse de l'électrode est toujours invariable après cet équilibre. Deux types d'électrodes doivent être envisagés selon le liant assurant la cohésion de la pâte est conducteur ou non conducteur.

##### **I.8.1.4.1 Electrodes à pâte de carbone à liaison non conductrice**

La plupart des liants utilisés sont des huiles de paraffine ou de silane, du nujol, du bromoforme ou du bromonaphtalène. Le transfert d'électrons ralentit avec l'ajout du liant [103]. La quantité de liant au carbone est choisie en fonction de la consistance et des propriétés souhaitées de la pâte. Ces proportions sont généralement de 18 ml de paraffine pour 5 g de carbone ou de 2 ml de nujol pour 1 g de carbone. En ce qui concerne ces électrodes, le transfert de charge ne concerne que la proportion du composé électroactif à l'interface entre la pâte de carbone et l'électrolyte extrême.

Les applications de l'électro-analyse en solution sont très variées depuis 1975, grâce aux électrodes liées non conductrices modifiées par une pâte de carbone [104].

La méthode utilisée par Yao et al [105] est celle décrite par Kuwana [106], qui consiste à solubiliser un aldéhyde directement dans le liant, c'est-à-dire la paraffine, afin de fixer les composés électroactifs à analyser. Ce type de modification de l'électrode améliore ses performances en augmentant sa sensibilité et sa sélectivité.

#### **I.8.1.4.2 Électrode à pâte de carbone à liant conducteur**

Le liant conducteur de ces électrodes peut être le même que l'électrolyte ou être de nature différente. Au contraire des électrodes à pâte de carbone non conductrices avec un liant non conducteur, les électrodes à pâte de carbone conductrices présentent des courbes voltammétriques avec uniquement des pics dus à la réduction ou à l'oxydation se produisant à des potentiels bien définis et hautement reproductibles. Notons que, peu importe le mécanisme prévu, les différents auteurs s'accordent à dire que la transformation électrochimique des solides incorporés dans ce type d'électrode peut être complète si les quantités de solides ne sont pas trop importantes et si les vitesses de balayage sont suffisamment faibles. Par conséquent, les réactions superficielles ne se produisent plus qu'à l'interface de l'électrolyte de la pâte de carbone, comme dans les électrodes à liants non conducteurs, un échange électronique ayant lieu dans la masse de la pâte de carbone. De ce fait, les quantités d'électricité impliquées sont beaucoup plus importantes et on observe des courants d'oxydation ou de réduction plus importants.

### **I.8.2 Application des électrodes modifiées**

#### **I.8.2.1 Électrodes métalliques**

Les électrodes métalliques se répartissent eux-mêmes en électrodes métalliques purs d'où un seul constituant, et en électrodes à plusieurs constituants. Dans les premiers

on rencontre des poudres métalliques, des fils, des feuilles, des films évaporés ou des métaux colloïdaux, dans les secondes on trouve les métaux supportés ou additionnés.

#### **I.8.2.1.1 Electrodes à base des métaux purs**

Les métaux tels que le platine, l'argent, l'or et l'acier sont depuis longtemps utilisés [107, 108] en raison de leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques. Ces électrodes sont très sensibles à des phénomènes d'adsorption. L'électro-oxydation des molécules organiques est affectée par la nature et la structure des substrats [109].

#### **I.8.2.1.2 Électrodes à base des métaux supportés ou additionnés**

Le métal peut être simplement dispersé sur un support dans le but d'accroître sa surface spécifique sans que le support ne joue de rôle catalytique. Il peut encore être additionné de certaines substances qui améliorent son activité. En fin, il arrive que le support soit catalytiquement actif et que l'on ait ce que l'on appelle un catalyseur bi-fonctionnel. Comme exemple important de ce dernier cas, on peut citer les catalyseurs dans lesquels le platine et le palladium sont supportés sur le charbon actif pour l'oxydation de l'acide formique [110].

Les propriétés d'un catalyseur métallique dépendent le plus souvent de l'état de dispersion de la phase active, de la nature du support et du précurseur utilisé, ainsi que du protocole opératoire.

Le Dépôt de précurseur s'effectue par imprégnation, par échange de ligands ou par échange d'ions. Quel que soit la méthode utilisée, l'état de dispersion du métal dépendra de la surface spécifique du support, car le nombre de sites d'échange est en général proportionnel à la surface du support.

La méthode par imprégnation consiste à un dépôt du métal sur la surface du support par adsorption physique (interaction par force de Van Der Waals). Dans ce cas la faible interaction précurseur/support ne permet généralement pas d'obtenir une dispersion très élevée.

#### **I.8.2.2 Électrodes non métalliques**

Ces solides peuvent être utilisés soit à l'état massif, ce qui est le cas le plus fréquent, soit sous forme de film à la surface du métal de base massif [111]. Le film d'oxyde peut être préparé par oxydation ménagée et contrôlée du métal.

### **I.9 Généralités sur les phosphates et les nanoparticules métalliques**

#### **I.9.1 Phosphates naturels**

##### **I.9.1.1 Introduction**

Le sous-sol marocain recèle une richesse importante en phosphate sédimentaire

qui classe le Maroc dans les premiers rangs du marché des phosphates et ses dérivés.

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), sont composés principalement d'apatites. Ces apatites montrent une substitution isomorphe étendue dans le réseau cristallin. Ainsi, elles présentent une grande variation dans leur composition chimique et montrent en conséquence un large éventail de propriétés.

Les minerais phosphatés sont définis d'après leur teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou en terme de pourcentage de phosphate tricalcique qui est vraiment le produit phosphaté de base. Les études géochimiques effectuées sur une série de minerai de phosphate par différents auteurs [112, 113] ont mis en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites, ...

Différents dosages des éléments constitutifs de ces phases minéralogiques ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , ...). Les minéraux et oligo-éléments ne sont associés qu'aux phases argileuses et phosphatées. Les argiles sont caractérisées par une série d'éléments : Ba, Cr, Cs, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, ...etc

Les travaux que nous allons présenter s'inscrivent dans le cadre de la valorisation du minerai de phosphate naturel marocain pour l'élaboration de nouveaux dispositifs destinés à être utilisés comme capteurs/adsorbants pour la dépollution des eaux polluées. Par conséquent, le développement de procédés d'élimination des métaux toxiques ou nocifs pour les écosystèmes est également une des priorités de la recherche actuelle.

### **1.9.1.2 Utilisation des phosphates naturels**

Grâce à leur nature chimique très variable et complexe, le PN est une source de nutriments autres que le phosphore. À l'échelle industrielle, les phosphates ont de nombreuses utilisations ; 80 à 90 % de la production est utilisée dans les engrais et dans la fabrication d'acide phosphorique [114]. Dans le domaine de la chimie et du pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivés intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes, etc.).

Récemment, les phosphates naturels ont été utilisés dans l'adsorption, la catalyse hétérogène et les capteurs. Cette évolution a été rendue possible par leur structure, la présence de sites acides de Bronsted et de Lewis et leur capacité à échanger des ions avec une grande variété de métaux.

Les phosphates naturels ont été utilisés dans l'adsorption des métaux lourds, des colorants [115] et aussi utilisés dans les capteurs pour la détection de paraquat [116]. Le

but du traitement des eaux usées est de diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eaux via les réseaux d'assainissement [117].

## **I.9.2 Nanoparticules métalliques**

### **I.9.2.1 Introduction**

Le domaine des nanoparticules métalliques fait l'objet d'un intérêt croissant dans différents domaines de la science et de la technologie. Grâce à leur comportement quantique induisant des propriétés optiques et électriques non linéaires, ainsi qu'à leur très grande surface active, ces matériaux ont de nombreuses applications dans des domaines aussi divers que la catalyse, l'analyse biologique, le photovoltaïque et l'électronique du futur [118]. Les caractéristiques des nanomatériaux dépendent de leur composition chimique, de leur taille, de leur surface spécifique, de leur état de surface ou de la forme du nano-objet considéré. Par ailleurs, la réactivité ou le comportement de chaque nanomatériau peut varier en fonction de la formulation et de la matrice du produit fini qui le contient. Les méthodes les plus populaires et les plus largement utilisées pour produire des nanoparticules métalliques sont les procédures chimiques.

### **I.9.2.2 Propriétés des nanoparticules métalliques**

#### **I.9.2.2.1 Propriétés structurales**

Les nanoparticules métalliques en masse cristallines constituent des systèmes stables avec des structures cristallines bien définies. Leur stabilité thermodynamique est altérée par la réduction de leur taille et des changements dans les paramètres du réseau ou des transformations de la structure cristalline peuvent se produire pour compenser cette instabilité [119]. Ainsi, les matériaux massivement stables peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules, comme cela a été observé pour la nanoparticule  $\text{TiO}_2$  [120].

#### **I.9.2.2.2 Propriétés de surface**

Les caractéristiques des surfaces sont étroitement liées aux configurations structurales et électroniques. D'une certaine manière, elles proviennent de ces deux propriétés. La grande dispersion (pourcentage d'atomes sur la surface par rapport au nombre total d'atomes dans la nanoparticule) dont disposent les nanoparticules est l'une des conséquences de la réduction de la taille. La coordination des atomes de surface est faible et ils forment moins de liaisons et sont donc moins stables que les atomes des couches inférieures. En réalité, les surfaces ne sont pas planes, elles présentent des défauts qui favorisent l'établissement des atomes de surface. Ces sites ont une plus

grande affinité pour la formation de liaisons et sont d'une grande importance pour les réactions catalytiques .

## **Conclusion**

Grâce à cette étude bibliographique, on a réussi à faire ressortir la variabilité des propriétés physico-chimiques des électrodes modifiées, et aussi la complexité des interactions entre les propriétés et les performances des adsorbants. Les recherches précédentes ont porté sur la modification spécifique de la pâte de carbone pour mieux comprendre leur effet sur la capacité d'adsorption. Ce travail, parfois contradictoire, ne répond pas aux nombreuses questions soulevées en raison de sa grande complexité et, plus particulièrement, de l'interaction oxydation-modification sur la pâte de carbone graphite, qui conduit à une évolution de ses propriétés de catalyseur et d'adsorbant au cours des oxydations successives. Par ailleurs, ce genre d'interaction dans des solutions beaucoup plus complexes, chargées de plusieurs polluants, voire de véritables effluents, n'a guère été abordé. Pour mener à bien ces recherches, on a élaboré et caractérisé des capteurs électrochimiques à base de carbone graphite modifiés par le phosphate naturel et les nanoparticules pour la détection des métaux lourds et des molécules organiques tel que le phénol. Nous nous sommes consacrés à contrôler les performances de ces capteurs électrochimiques et à les associer à leurs propriétés physico-chimiques.

## Références bibliographiques

- [1]. Kasonga, T. K., Coetzee, M. A., Kamika, I., Ngole-Jeme, V. M., & Momba, M. N. B. (2021). Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. *Journal of Environmental Management*, 277, 111485.
- [2]. Tian, L., Song, X., Liu, T., Li, A., Ning, Y., Hua, X., & Liang, D. (2022). A review of spectroscopic probes constructed from aptamer-binding gold/silver nanoparticles or their dimers in environmental pollutants' detection. *Analytical Sciences*, 1-13.
- [3]. Pedrero, M., Campuzano, S., & Pingarrón, J. M. (2017). Quantum dots as components of electrochemical sensing platforms for the detection of environmental and food pollutants: A review. *Journal of AOAC International*, 100(4), 950-961.
- [4]. Sawatdeenarunat, Chayanon, et al. "Biogas production from industrial effluents." *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*. Academic Press, 2019. 779-816.
- [5]. Abbasi, Umara, et al. "Anaerobic microbial fuel cell treating combined industrial wastewater: Correlation of electricity generation with pollutants." *Bioresource technology* 200 (2016): 1-7.
- [6]. Jackson, D. R., and K. A. Smith. "Animal manure slurries as a source of nitrogen for cereals; effect of application time on efficiency." *Soil use and management* 13.2 (1997): 75-81.
- [7]. Kļaviņš, Māris, et al. "Metal accumulation in sediments and benthic invertebrates in lakes of Latvia." *Chemosphere* 36.15 (1998): 3043-3053.
- [8]. Müller, Alexandra, et al. "The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources." *Science of the Total Environment* 709 (2020): 136125.
- [9]. Vinnerås, B., and H. Jönsson. "The performance and potential of faecal separation and urine diversion to recycle plant nutrients in household wastewater." *Bioresource technology* 84.3 (2002): 275-282.
- [10]. Schwarzenbach, René P., et al. "Global water pollution and human health." *Annual review of environment and resources* 35.1 (2010): 109-136.
- [11]. Wang, Qing, and Zhiming Yang. "Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China." *Environmental pollution* 218 (2016): 358-365.
- [12]. International Association for Food Protection. *Procedures to Investigate Waterborne Illness*. Springer International Publishing, 2016.
- [13]. Nagajyoti, P. C<sup>#</sup>, K. D<sup>#</sup> Lee, and T. V. M. Sreekanth. "Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review." *Environmental chemistry letters* 8.3 (2010): 199-216.
- [14]. Landrigan, Philip J. "Occupational and community exposures to toxic metals: lead, cadmium, mercury and arsenic." *Western Journal of Medicine* 137.6 (1982): 531.
- [15]. Islam, Md Saiful, et al. "Heavy metals in the industrial sludge and their ecological risk: A case study for a developing country." *Journal of Geochemical Exploration* 172 (2017): 41-49.
- [16]. Das, P., S. Samantaray, and G. R. Rout. "Studies on cadmium toxicity in plants: a review." *Environmental pollution* 98.1 (1997): 29-36.

- [17]. Bernhoft, Robin A. "Mercury toxicity and treatment: a review of the literature." *Journal of environmental and public health* 2012 (2012).
- [18]. Zahir, Farhana, et al. "Low dose mercury toxicity and human health." *Environmental toxicology and pharmacology* 20.2 (2005): 351-360.
- [19]. Patterson, Clair C. "Contaminated and natural lead environments of man." *Archives of Environmental Health: An International Journal* 11.3 (1965): 344-360.
- [20]. Papanikolaou, Nikolas C., et al. "Lead toxicity update. A brief review." *Medical science monitor* 11.10 (2005): RA329.
- [21]. Sokol, R. Z., and N. Berman. "The effect of age of exposure on lead-induced testicular toxicity." *Toxicology* 69.3 (1991): 269-278.
- [22]. Mohammed, Ali Seid, Anil Kapri, and Reeta Goel. "Heavy metal pollution: source, impact, and remedies." *Bio-management of metal-contaminated soils*. Springer, Dordrecht, 2011. 1-28.
- [23]. Soodan, Rajneet Kour, et al. "Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review." *Talanta* 125 (2014): 405-410.
- [24]. de Godoi Pereira, Madson, and Marco Aurélio Zezzi Arruda. "Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques." *Microchimica Acta* 141.3 (2003): 115-131.
- [25]. Duran, Celal, et al. "Solid-phase extraction of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)." *Journal of hazardous materials* 146.1-2 (2007): 347-355.
- [26]. Bulska, Ewa, et al. "Atomic absorption spectrometric determination of mercury in soil standard reference material following microwave sample pretreatment." *Microchimica Acta* 119.1 (1995): 137-146.
- [27]. Alloway, B. J. "Heavy Metals in Soils. 1995." *Blackie Academic and Professional, London* 368 (1995).
- [28]. Lepri, Fábio G., et al. "Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques—a review." *Applied Spectroscopy Reviews* 46.3 (2011): 175-206.
- [29]. Djingova, R., and I. Kuleff. "Instrumental techniques for trace analysis." *Trace metals in the Environment*. Vol. 4. Elsevier, 2000. 137-185.
- [30]. Stozhko, Natalya Yu, et al. "Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals." *Journal of Solid State Electrochemistry* 12.10 (2008): 1185.
- [31]. Reverté, Laia, Beatriz Prieto-Simón, and Mònica Campàs. "New advances in electrochemical biosensors for the detection of toxins: Nanomaterials, magnetic beads and microfluidics systems. A review." *Analytica chimica acta* 908 (2016): 8-21.
- [32]. Marrot, B., et al. "Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor." *Biochemical Engineering Journal* 30.2 (2006): 174-183.
- [33]. Prudent Practices in the Laboratory, National Academy Press, Washington, (1995)376-377.
- [34]. Comminellis, Ch, and C. Pulgarin. "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub>, anodes." *Journal of applied electrochemistry* 23.2 (1993): 108-112.
- [35]. Organisation Mondiale de la Santé, Phenol, Environmental Health Criteria 161. IPCS, International Program on Chemical Safety, Geneva, Switzerland (1994).
- [36]. G. Leonardos, D. Kendall, N. Barnard, J. Air Pollution Control Assoc. 19 (1969)991-995.

- [37]. (RTECS) Registry of toxic effects of chemical substances. National Institute for Occupational Safety and Health. Phenol, SJ3325000.
- [38]. Gonzalo, Encarnación Rodríguez, et al. "Flow-injection analysis determination of phenols in kerosene and naphtha by membrane extraction-preconcentration." *Analytica chimica acta* 259.1 (1992): 37-44.
- [39]. Heemken, Olaf P., Norbert Theobald, and Bernd W. Wenclawiak. "Comparison of ASE and SFE with soxhlet, sonication, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter." *Analytical chemistry* 69.11 (1997): 2171-2180.
- [40]. Llompart, M. P., R. A. Lorenzo, and R. Cela. "Multivariate optimization of supercritical fluid derivatization and extraction of phenol in soil samples." *Journal of chromatographic science* 34.1 (1996): 43-51.
- [41]. Llompart, María P., et al. "Evaluation of supercritical fluid extraction, microwave-assisted extraction and sonication in the determination of some phenolic compounds from various soil matrices." *Journal of Chromatography A* 774.1-2 (1997): 243-251.
- [42]. Ashraf-Khorassani, Mehdi, Sherli Gidanian, and Yadolah Yamini. "Effect of pressure, temperature, modifier, modifier concentration, and sample matrix on the supercritical fluid extraction efficiency of different phenolic compounds." *Journal of chromatographic science* 33.11 (1995): 658-662.
- [43]. Canizares, P., et al. "Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes Part I. Reaction mechanism." *Journal of applied electrochemistry* 33.10 (2003): 917-927.
- [44]. Bhattacharya, Apurba, et al. "One-step reductive amidation of nitro arenes: application in the synthesis of Acetaminophen." *Tetrahedron letters* 47.11 (2006): 1861.
- [45]. Dutta, S., J. K. Basu, and R. N. Ghar. "Studies on adsorption of p-nitrophenol on charred saw-dust." *Separation and purification technology* 21.3 (2001): 227-235.
- [46]. Ellis, Frank. *Paracetamol: a curriculum resource*. Royal Society of Chemistry, 2002.
- [47]. Bowers Jr, George N., et al. "High-purity 4-nitrophenol: purification, characterization, and specifications for use as a spectrophotometric reference material." *Clinical chemistry* 26.6 (1980): 724-729.
- [48]. Isayev, Olexandr, et al. "Structure-toxicity relationships of nitroaromatic compounds." *Molecular diversity* 10.2 (2006): 233-245.
- [49]. Opallo, Marcin, and Adam Lesniewski. "A review on electrodes modified with ionic liquids." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 656.1-2 (2011): 2-16.
- [50]. Heeger, A. J., and A. G. Maciarmid. "Transport, magnetic and structural studies of polyacetylene." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 77.1-4 (1981): 1-24.
- [51]. Prejza, Jiri, Ingemar Lundström, and Terje Skotheim. "Electropolymerization of pyrrole in the presence of fluoborate." *Journal of the Electrochemical Society* 129.8 (1982): 1685.
- [52]. Waltman, R. J., and J. Bargon. "Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology." *Canadian Journal of Chemistry* 64.1 (1986): 76-95.
- [53]. Abruña, Hector D. "Coordination chemistry in two dimensions: chemically modified electrodes." *Coordination Chemistry Reviews* 86 (1988): 135-189.

- [54]. El Mhammedi, M. A., M. Bakasse, and A. Chtaini. "Electrochemical studies and square wave voltammetry of paraquat at natural phosphate modified carbon paste electrode." *Journal of hazardous materials* 145.1-2 (2007): 1-7.
- [55]. Anderson, James L., Louis A. Coury, and Johna Leddy. "Dynamic Electrochemistry Methodology and Applications." ANALYTICAL CHEMISTRY-WASHINGTON DC- 70 (1998): 519-R.
- [56]. Lane, Ross F., and Arthur T. Hubbard. "Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents." *The Journal of Physical Chemistry* 77.11 (1973): 1401-1410.
- [57]. Lane, Ross F., and Arthur T. Hubbard. "Electrochemistry of chemisorbed molecules. II. Influence of charged chemisorbed molecules on the electrode reactions of platinum complexes." *The Journal of Physical Chemistry* 77.11 (1973): 1411-1421.
- [58]. Watkins, Bruce F., et al. "Chiral electrode." *Journal of the American Chemical Society* 97.12 (1975): 3549-3550.
- [59]. Xuan, Xing, and Jae Y. Park. "A miniaturized and flexible cadmium and lead ion detection sensor based on micro-patterned reduced graphene oxide/carbon nanotube/bismuth composite electrodes." *Sensors and Actuators B: Chemical* 255 (2018): 1220-1227.
- [60]. Fathi, Farkhondeh, et al. "Studies of the interaction of two organophosphonates with nanostructured silver surfaces." *Analyst* 137.19 (2012): 4448-4453.
- [61]. Wang, Joseph, et al. "Bismuth- coated screen- printed electrodes for stripping voltammetric measurements of trace lead." *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* 13.1 (2001): 13-16.
- [62]. Hwang, Gil-Ho, et al. "An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium." *Sensors and Actuators B: Chemical* 135.1 (2008): 309-316
- [63]. Wei, Yan, et al. "SnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite for the simultaneous electrochemical detection of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II): an interesting favorable mutual interference." *The journal of physical chemistry C* 116.1 (2012): 1034-1041.
- [64]. Bourlinos, Athanasios B., et al. "Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids." *Langmuir* 19.15 (2003): 6050-6055.
- [65]. Barbier, Blandine, et al. "Electrochemical bonding of amines to carbon fiber surfaces toward improved carbon- epoxy composites." *Journal of the Electrochemical Society* 137.6 (1990): 1757.
- [66]. Liu, Jianyun, and Shaojun Dong. "Grafting of diaminoalkane on glassy carbon surface and its functionalization." *Electrochemistry communications* 2.10 (2000): 707-712.
- [67]. M. Boufatah, Contribution à la recherche de l'effet des extraits bruts et flavonoïdes de *Traganum nudatum* sur des coupes fines de tissu hépatique isolées des rats Wistar in vitro (Doctoral dissertation).
- [68]. Saby, Coralie, et al. "Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups." *Langmuir* 13.25 (1997): 6805-6813.
- [69]. Allongue, Philippe, et al. "Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts." *Journal of the american chemical society* 119.1 (1997): 201-207.

- [70]. Ortiz, Bertha, et al. "Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 455.1-2 (1998): 75-81.
- [71]. Baranton, Stève, and Daniel Bélanger. "Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.51 (2005): 24401-24410.
- [72]. Kalluraya, Balakrishna, and S. Sreenivasa. "Synthesis and pharmacological properties of some quinoline derivatives." *Il Farmaco* 53.6 (1998): 399-404.
- [73]. Tourillon, Getal, and F. Garnier. "New electrochemically generated organic conducting polymers." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 135.1 (1982): 173-178.
- [74]. Desbene-Monvernay, Annie, Pierre-Camille Lacaze, and Jacques-Emile Dubois. "Polaromicrotribometric (PMT) and IR, ESCA, EPR spectroscopic study of colored radical films formed by the electrochemical oxidation of carbazoles: Part I. Carbazole and N-ethyl, N-phenyl and N-carbazyl derivatives." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 129.1-2 (1981): 229-241.
- [75]. Rault-Berthelot, J., and J. Simonet. "The polyfluorenes: a family of versatile electroactive polymers.(I): Electropolymerization of fluorenes." *Nouveau journal de chimie (1977)* 10.3 (1986): 169-177.
- [76]. Abruña, H. Denisevich, et al. "Rectifying interfaces using two-layer films of electrochemically polymerized vinylpyridine and vinylbipyridine complexes of ruthenium and iron on electrodes." *Journal of the American Chemical Society* 103.1 (1981): 1-5.
- [77]. Calvert, Jeffrey M., et al. "Synthetic and mechanistic investigations of the reductive electrochemical polymerization of vinyl-containing complexes of iron (II), ruthenium (II), and osmium (II)." *Inorganic Chemistry* 22.15 (1983): 2151-2162.
- [78]. Rahman, Md Aminur, Mi-Sook Won, and Yoon-Bo Shim. "Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions." *Analytical chemistry* 75.5 (2003): 1123-1129.
- [79]. Rahman, Md Aminur, et al. "Selective electrochemical analysis of various metal ions at an EDTA bonded conducting polymer modified electrode." *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* 16.16 (2004): 1366-1370.
- [80]. Theodoridou, Elli, Dimitrios Giannakoudakis, and Andreas Giannakoudakis. "Electrodeposition of metals after cation-exchange on modified carbon fibre electrodes." *Synthetic metals* 9.IKKEART-2019-1592 (1984): 19-30.
- [81]. Jannakoudakis, A. D. "Palladium electrodeposition on electrochemically oxidized carbon fibres and electrocatalytic activity of the modified electrodes." *Synthetic metals* 39.3 (1991): 303.
- [82]. Theodoridou, Elli, et al. "Carbon fibre-supported noble metal catalysts: optimization of fibre pretreatment." *Synthetic metals* 14.IKKEART-2020-4169 (1986): 125-135.
- [83]. Viltchinskaia, Elena A., Lev L. Zeigman, and Stephen G. Morton. "Application of stripping voltammetry for the determination of mercury." *Electroanalysis* 7.3 (1995): 264.
- [84]. Huang, Huiliang, et al. "A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water." *Analytica Chimica Acta* 380.1 (1999): 27-37.

- [85]. Švancara, Ivan, et al. "Voltammetric investigations on carbon paste electrodes as supports for mercury films." *Electroanalysis* 6.8 (1994): 663-671.
- [86]. Cordoba-Torresi, S. I., et al. "Electrochromic behavior of nickel oxide electrodes: I. Identification of the colored state using quartz crystal microbalance." *Journal of the Electrochemical Society* 138.6 (1991): 1548.
- [87]. Bunce, Nigel J., Simona G. Merica, and Jacek Lipkowski. "Prospects for the use of electrochemical methods for the destruction of aromatic organochlorine wastes." *Chemosphere* 35.11 (1997): 2719-2726.
- [88]. Feng, Y. J., and Xing Yi Li. "Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution." *Water Research* 37.10 (2003): 2399-2407.
- [89]. Cominellis, Ch, and C. Pulgarin. "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub>, anodes." *Journal of applied electrochemistry* 23.2 (1993): 108-112.
- [90]. Idbelkas, Brahim, and Driss Takky. "Traitement électrochimique d'eaux usées chargées de phénol: Étude comparative sur des électrodes de dioxyde de plomb et de platine." *Annales de Chimie Science des Matériaux*. Vol. 26. No. 2. No longer published by Elsevier, 2001.
- [91]. Adams, Ralph N. "Carbon paste electrodes." *Analytical chemistry* 30.9 (1958): 1576-1576.
- [92]. Ravichandran, K., and Richard P. Baldwin. "Phenylenediamine-containing chemically modified carbon paste electrodes as catalytic voltammetric sensors." *Analytical Chemistry* 55.9 (1983): 1586-1591.
- [93]. Kuwana, Theodore, and W. G. French. "Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode." *Analytical Chemistry* 36.1 (1964): 241-242.
- [94]. Bowers, R. C., and R. W. Murray. "Voltammetric Membrane Electrode Study of the Ion-Exchange Properties of Cellophane Membranes." *Analytical Chemistry* 38.3 (1966): 461-465.
- [95]. Barrio, Ruiz, and J. M. Pingarrón Carrazón. "Voltammetric determination of pentachlorophenol with a silica gel-modified carbon paste electrode." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 344.1 (1992): 34-38.
- [96]. Kuwana, Theodore, and W. G. French. "Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode." *Analytical Chemistry* 36.1 (1964): 241-242.
- [97]. Schultz, Franklin A., and Theodore Kuwana. "Electrochemical studies of organic compounds dissolved in carbon-paste electrodes." *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959) 10.2 (1965): 95-103.
- [98]. Baldwin, Richard P., Joan Kai Christensen, and Lars Kryger. "Voltammetric determination of traces of nickel (II) at a chemically modified electrode based on dimethylglyoxime-containing carbon paste." *Analytical Chemistry* 58.8 (1986): 1790.
- [99]. Wang, Joseph, and Teddy Martinez. "Accumulation and voltammetric measurement of silver at zeolite-containing carbon-paste electrodes." *Analytica chimica acta* 207 (1988): 95-102.
- [100]. Lindquist, Jorgen. "Carbon paste electrode with a wide anodic potential range." *Analytical Chemistry* 45.6 (1973): 1006-1008.
- [101]. Watkins, Bruce F., et al. "Chiral electrode." *Journal of the American Chemical Society* 97.12 (1975): 3549-3550.

- [102]. Yao, Toshio, and Soichiro Musha. "Electrochemical enzymatic determinations of ethanol and l-lactic acid with a carbon paste electrode modified chemically with nicotinamide adenine dinucleotide." *Analytica Chimica Acta* 110.2 (1979): 203-209.
- [103]. Lamy, C., and J. M. Leger. "Electrocatalytic oxidation of small organic molecules at platinum single crystals." *Journal de chimie physique* 88 (1991): 1649-1671.
- [104]. E. Morallon, F. Cases, J.L. Vasanez, A. Aldaz, ISE 42nd Meeting, Montreux-Switzerland, p. 70-81.
- [105]. Liu, Zhaolin, et al. "Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells." *Journal of Power Sources* 161.2 (2006): 831-835.
- [106]. Li, Xuguang, and I-Ming Hsing. "Electrooxidation of formic acid on carbon supported  $Pt_xPd_{1-x}$  ( $x=0-1$ ) nanocatalysts." *Electrochimica Acta* 51.17 (2006): 3477-3483.
- [107]. El Mhammedi, M. A., et al. "Physico-chemical characterization of electrochemical deposit of  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  on copper surfaces." *Applied surface science* 253.14 (2007): 5925-5930.
- [108]. Adžić, Radoslav R., M. L. Avramov-Ivić, and A. V. Tripković. "Structural effects in electrocatalysis: oxidation of formaldehyde on gold and platinum single crystal electrodes in alkaline solution." *Electrochimica acta* 29.10 (1984): 1353-1357.
- [109]. Pauling, Linus. *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*. Presses universitaires de France, 1949.
- [110]. Carroll, Donna L., et al. "Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite." *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 28.1 (2005): 31-43.
- [111]. Ravisankar, S., et al. "Reversed-phase HPLC method for the estimation of acetaminophen, ibuprofen and chlorzoxazone in formulations." *Talanta* 46.6 (1998): 1577-1581.
- [112]. Roy, J., et al. "Rapid screening of marketed paracetamol tablets: use of thin-layer chromatography and a semiquantitative spot test." *Bulletin of the World Health Organization* 75.1 (1997): 19.
- [113]. Dumon, Roger. *Le phosphore et les composés phosphorés: propriétés, utilisations*. Masson, 1980.
- [114]. Barka, Noureddine, et al. "Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent." *Desalination* 235.1-3 (2009): 264-275.
- [115]. El Mhammedi, M. A., M. Bakasse, and A. Chtaini. "Electrochemical studies and square wave voltammetry of paraquat at natural phosphate modified carbon paste electrode." *Journal of hazardous materials* 145.1-2 (2007): 1-7.
- [116]. Sebti, S., M. Zahouily, and H. B. Lazrek. "Les phosphates: nouvelle famille de catalyseurs très performants." *Covaphos II* 4 (2006): 19-21.
- [117]. Benko, F. A., and F. P. Koffyberg. "Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite,  $CuFeO_2$ ." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 48.5 (1987): 431-434.
- [118]. Samsonov, V. M., N. Yu Sdobnyakov, and A. N. Bazulev. "On thermodynamic stability conditions for nanosized particles." *Surface science* 532 (2003): 526-530.
- [119]. Rao, C. N. R., and A. K. Cheetham. "Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects." *Journal of Materials Chemistry* 11.12 (2001): 2887.
- [120]. Benyessad, Zahra, R. Aitout, and Louiza Mouici. *Synthèse chimique et caractérisation des nanoparticules Cu, Ag et Ag-Cu en présence de l'extrait de la plante de romarin: Application antibactérienne et à l'électrooxydation de l'hydrazine*. Diss. 2015.

---

## *Chapitre II : Techniques expérimentales*

---

# Introduction

Dans le présent chapitre nous décrivons les fondements théoriques et pratiques sur lesquels s'appuient les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail.

## I. Techniques voltammétriques

La voltammétrie est une méthode d'analyse électrochimique basée sur la mesure du flux de courant résultant des réactions d'oxydoréduction des substances à tester, qui sont mises en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle permet la reconnaissance et la mesure quantitative de plusieurs substances (cations, anions, composés organiques), dont certains simultanément, ainsi que l'étude des réactions chimiques incluant ces composés.

Le but principal de la voltammétrie est de déterminer les caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique, en mesurant les variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des courbes appelées voltamogrammes.

Les techniques voltammétriques sont basées sur l'enregistrement du courant  $i$ , qui passe entre une électrode de travail (WE) et une électrode auxiliaire (AE), dû à la réduction ou à l'oxydation de l'élément à analyser [1].

Les différentes techniques voltammétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal  $E = f(t)$  est imposé et le signal  $i = f(E)$  mesuré, qui ont été développées dans le but d'obtenir un rapport  $i_{(\text{Faradique})}/i_{(\text{capacitif})}$  maximal, afin d'augmenter la sensibilité.

En voltammétrie, le potentiel  $E$  appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps selon la relation (2):

$$E = E_i \pm vt \quad (2)$$

Où  $v$  est la vitesse de variation de potentiel,  $v = dE/dt$ ,  $t$  est le temps et  $E_i$  le potentiel de départ. Le courant  $i$  est mesuré en fonction du potentiel  $E$ . Les courbes  $i = f(E)$  obtenues sont appelées des voltamogrammes.

La variation du potentiel  $E$  peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant  $i$  dans le circuit est la somme de deux courants: le courant faradique,  $i_f$ , et le courant capacitif,  $i_c$ .

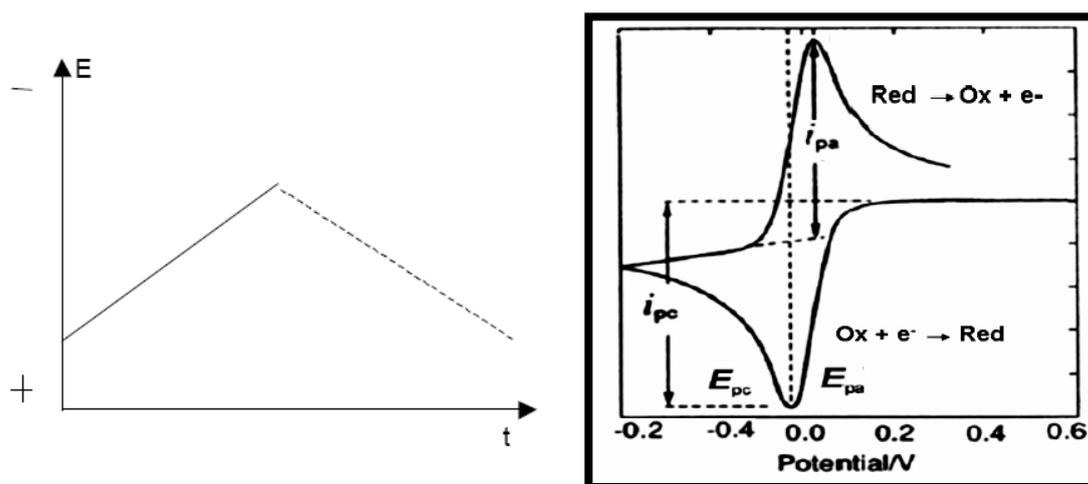
Les techniques voltamétriques utilisées dans ce travail sont :

- La voltammétrie cyclique,
- La voltammétrie à onde carré.

### I.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique électrochimique couramment utilisée pour étudier les processus de réduction et d'oxydation des espèces moléculaires. La CV est également très utile pour étudier les réactions chimiques initiées par le transfert d'électrons, ce qui inclut la catalyse. Alors que les chimistes inorganiques s'intéressent à l'électrochimie,

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire varier le potentiel d'une électrode, qui est immergée dans une solution non agitée, et à mesurer le courant qui en résulte. Le potentiel de cette électrode de travail est contrôlé par rapport à une électrode de référence (calomel saturée (SCE) ou (Ag/AgCl)), et le courant faradique de réponse est mesuré (un courant faradique est un courant dû à la réaction (d'oxydoréduction)). Le contrôle du potentiel qui est appliqué entre ces deux électrodes peut être considéré comme un signal d'excitation. Le signal d'excitation pour la CV est un balayage linéaire du potentiel avec une forme d'onde triangulaire (**Figure 4**), permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique. Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.



**Figure 4: Voltamogramme cyclique enregistré pour une espèce Red seule en solution**

Au cours de l'application du potentiel, des espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode viennent s'oxyder (ou se réduire) et l'intensité anodique (ou cathodique) augmente jusqu'à un maximum. Cela est dû au fait que la concentration de l'espèce consommée à l'interface électrode/solution électrolytique diminue et que dans des conditions de diffusion linéaire semi-infinie, le courant après le pic diminue. L'intensité du pic obtenu est proportionnelle à la concentration de l'espèce correspondante.

Plusieurs paramètres importants caractérisent le voltamogramme cyclique. Les potentiels d'oxydation ( $E_{pa}$ ) et de réduction ( $E_{pc}$ ), ainsi que les intensités de courant des pics  $i_{pc}$  et  $i_{pa}$  de l'espèce étudiée, constituent la base du diagnostic développé par Nicholson et Shain pour analyser la réponse du voltamogramme cyclique [2].

Les courbes courant-potentiel enregistrées, généralement appelées voltamogrammes cycliques, rendent compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer :

#### **Système réversible :**

Tout système est dit réversible (nernstien) lorsque le transfert de charge est rapide. La relation entre la densité de courant de pointe correspondante ( $i_{pa}$ ) et la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode est représentée par **l'équation (3)** de Randles-Sevcik, qui donne à 25° C :

$$i_{p_a} = (2.69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot C_{Ox} \cdot v^{1/2} \quad (3)$$

#### **Système irréversible :**

Dans le cas d'un système irréversible, le transfert hétérogène des électrons est lent et par conséquent l'équation de Nernst n'est plus applicable. La réaction inverse peut être négligée. Pour obtenir l'expression de la densité de courant en fonction de la concentration de l'espèce électroactive, on utilise **l'équation (4)** de Randles-Sevcik à 25° C, comme suit :

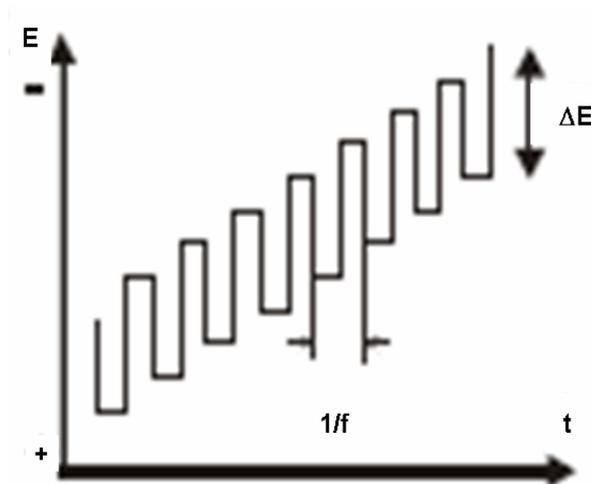
$$i = (2.99 \times 10^5) \cdot \alpha^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (4)$$

## **I.2 Voltammétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry)**

La voltammétrie à onde carrée est une méthode électrochimique puissante qui peut être appliquée à des mesures électrocinétiques et analytiques [3]. Elle présente une sensibilité beaucoup plus élevée et peut fournir une meilleure résolution que la voltammétrie cyclique ou la voltammétrie à impulsions normales. Pour ces raisons, la voltammétrie à onde carrée peut être choisie pour les systèmes présentant de faibles concentrations de matériaux électro-actifs ou des signaux parasites [4,5].

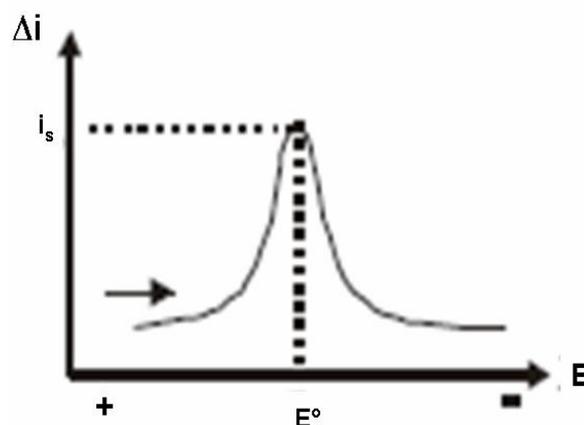
La voltammétrie à onde carrée est une technique à grande amplitude différentielle dans laquelle la forme d'onde est composée d'une onde carrée symétrique, superposée à un potentiel avec une rampe en escalier, est appliquée à l'électrode de travail [2]. L'intensité est échantillonnée deux fois au cours de chaque cycle d'onde carrée, une fois à la fin de chaque impulsion montante (au temps  $t_1$ ) et une fois à la fin de l'impulsion descendante (au temps  $t_2$ ). Le système de mesure, qui est la différence  $D_i$  entre les courants mesurés de deux impulsions successives, est enregistré comme une réponse nette et tracé contre le potentiel correspondant de la forme d'onde en escalier **Figure 5** [6, 7, 8].

La voltammétrie à onde carrée a permis d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport courant faradique/courant capacitif mais aussi en réduisant le temps de mesure [9].



**Figure 5: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps**

L'allure de la courbe dimensionnelle du courant net est présentée dans la **Figure 6**. Le pic du voltammogramme résultant est symétrique par rapport au potentiel de demi-onde, et le courant de pointe est proportionnel à la concentration [2].



**Figure 6: Voltammogramme résultant de la voltammétrie à ondes carrées.**

La **relation (5)** permet de calculer le courant net :

$$\Delta i_p = nFS D_r^{1/2} \Delta \phi_p f^{1/2} C \quad (5)$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons transfère,  $F$  est la constante de Faraday,  $S$  est la surface de l'électrode,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce Ox ou Red,  $C$  est la concentration de l'espèce Ox ou Red,  $f$  est la fréquence d'onde carrée et  $\Delta \phi$  fonction courant net sans dimension et sa valeur est proche de l'unité près du pic. [10].

Les applications de la voltammétrie à ondes carrées se sont largement répandues au cours de la dernière décennie, principalement grâce à sa grande sensibilité à des réactions situées à la surface de l'électrode. Elle a été utilisée dans plusieurs mesures électrochimiques et électroanalytiques.

### I.3 Mesure de l'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est basée sur le fait de mesurer une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation sinusoïdale du système étudié. En raison de la non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques, il est nécessaire d'effectuer une analyse locale autour d'un point de polarisation et d'utiliser un signal de perturbation de faible amplitude, comme illustré à la **Figure 7**, pour s'assurer que nous travaillons dans un domaine linéaire [11].

La spectroscopie d'impédance présente de nombreux avantages. Parmi ces avantages :

- (a) la possibilité expérimentale d'effectuer des mesures très précises ;
- b) la capacité de traiter les réponses théoriques avec le potentiel linéaire actuel ;
- c) la grande plage de fréquences (entre  $10^{-4}$  et  $10^{+6}$  Hz).

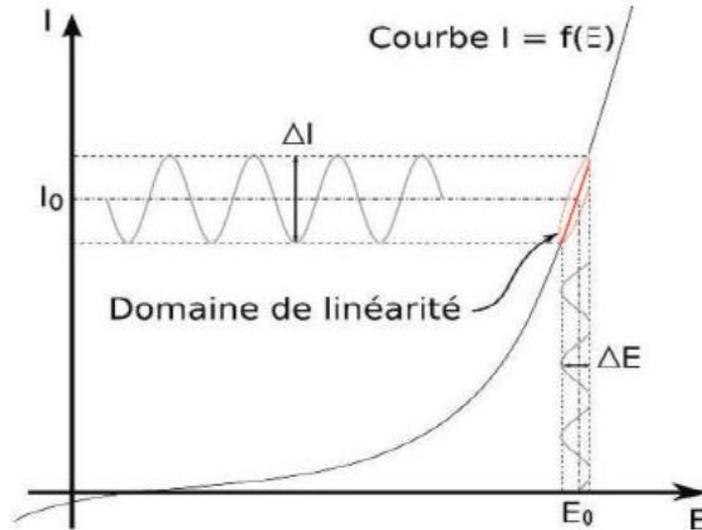
En régime potentiostatique, une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  (**équation (6)**) produira une réponse en courant  $\Delta I$  (**équation (7)**) de forme sinusoïdale mais dont le déphasage sera d'un angle  $f$  par rapport au potentiel [12] :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \quad (6)$$

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - f) \quad (7)$$

La notion d'impédance  $Z(\omega)$  se traduit par le rapport entre le signal de la perturbation et la réponse associée (**équation (8)**) [12] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (8)$$

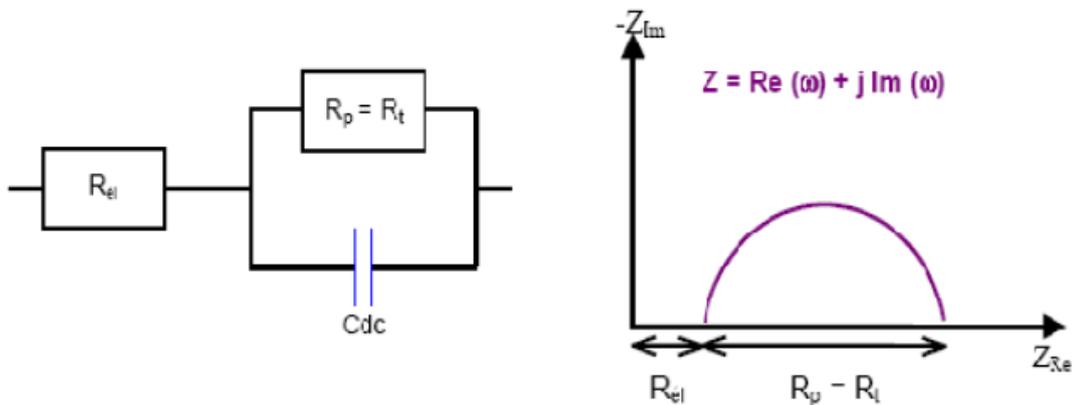


**Figure 7: Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale**

Le mode de Nyquist correspond au tracé, sur un référentiel orthonormé, de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{Re}(\omega)$  pour les différentes fréquences [12].

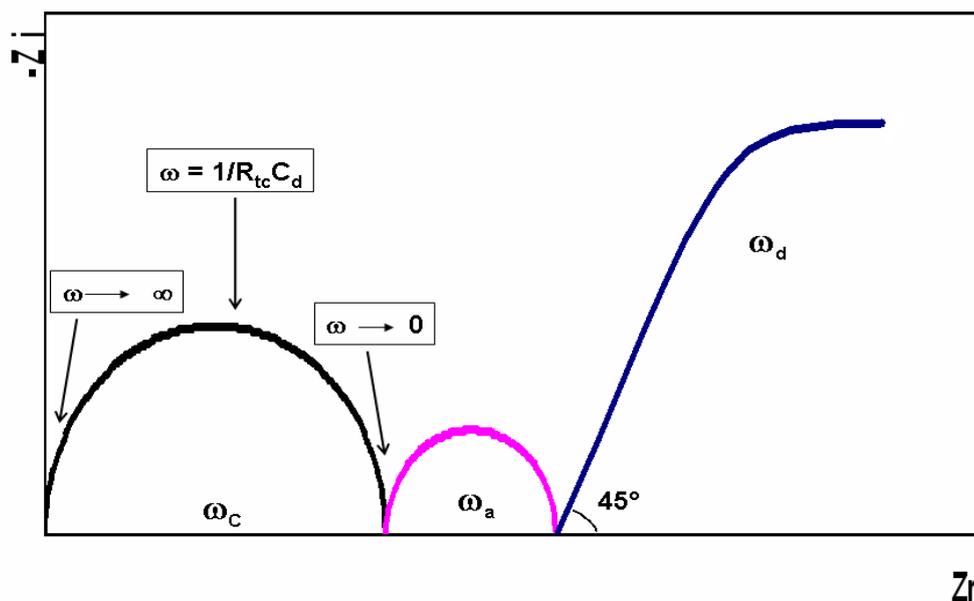
$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad (9)$$

Le diagramme de Nyquist correspondant au circuit équivalent de Randles est illustré dans la **Figure 8**. Dans le cas où la cinétique de la détection est entièrement régie par des réactions de transfert de charge à travers l'interface, les réactions à travers l'interface, la résistance de transfert de charge est identifiée à la résistance de polarisation, comme indiqué dans la résistance de polarisation, comme indiqué dans la Fig 8.



**Figure 8: Circuit équivalent de Randles, diagramme de Nyquist**

Lors de l'étude des systèmes électrochimiques par impédance, les diagrammes sont souvent plus complexes. Ils font apparaître de la sortie, d'une manière générale, deux types de boucles de variations d'impédance (**Figure 9**) :



**Figure 9: Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la pulsation  $\omega$ . Cas idéal où les pulsations  $\omega_c$ ,  $\omega_a$ ,  $\omega_d$  sont suffisamment différentes les unes des autres.**

Comme le montre la **Figure 9**, le diagramme de Nyquist du circuit de Randles présente un demi-cercle dû à la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et à la capacité à double couche  $C_d$ . Aux fréquences basses, l'impédance de Warburg devient prédominante et ce diagramme devient linéaire avec une pente égale à l'unité.

## II. Techniques d'analyse physique

### II.1 Spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse puissante, repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Cette technique permet, à travers l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe de l'IRTF est basé sur l'absorption du rayonnement infrarouge quand la longueur d'onde (énergie) du faisceau correspond à l'énergie vibratoire de la molécule. La plage infrarouge comprise entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$ ) correspond à la plage d'énergie vibratoire de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Par ailleurs, quelques molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc.) puisque leur moment dipolaire est nul.

On distingue deux principaux types de vibrations : les élongations le long de l'axe de la liaison, et les déformations, qui provoquent une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques.

Pour effectuer cette analyse, nous avons utilisé un spectromètre IRTF Agilent de la série Cary 680. Son domaine spectral s'étend de 5000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  et sa résolution maximale est de 0,1  $\text{cm}^{-1}$ . Il est connecté aux deux extrémités du réacteur, avec le spectromètre d'un côté et le détecteur MCT refroidi à l'azote liquide de l'autre.

Des pastilles sont préparées par ajout du bromure de potassium à la poudre du produit (environ 2 mg de poudre pour 300 mg de KBr) et le mélange est homogénéisé par broyage puis comprimé.

## II.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallines présentes dans un échantillon. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

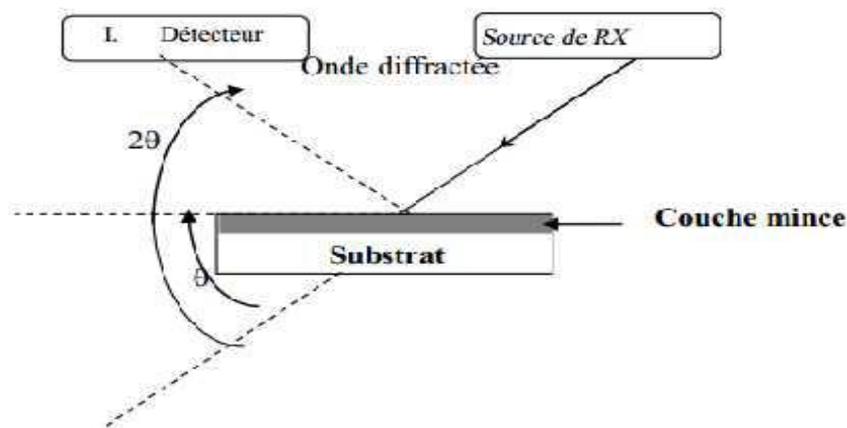
Le principe de cette technique est basé sur l'envoi (diffusion) des rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue sur un échantillon. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière (**Figure 10**). La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914).

Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg - l'équation (10) :

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

Avec :  $d_{hkl}$  : distance réticulaire  
 $\theta$  : angle de Bragg (rad)  
 $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (Å),  
n : ordre de diffraction des raies.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D5005 utilisant une source  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) comme source de rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,03^\circ$ . Un pas dure 2 secondes.



**Figure 10: Schéma de principe de la diffraction de rayons X.**

### **II.3 Microscopie électronique à balayage**

Le principe du balayage est d'explorer la surface des échantillons par lignes successives et de transférer le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage fonctionnent avec un faisceau très fin qui balaie la surface de l'échantillon point par point.

Les poudres ont été analysées par microscopie électronique à balayage. La dispersion des poudres et leur collage sur le porte-échantillon sont métallisés sous vide pour les rendre conducteurs.

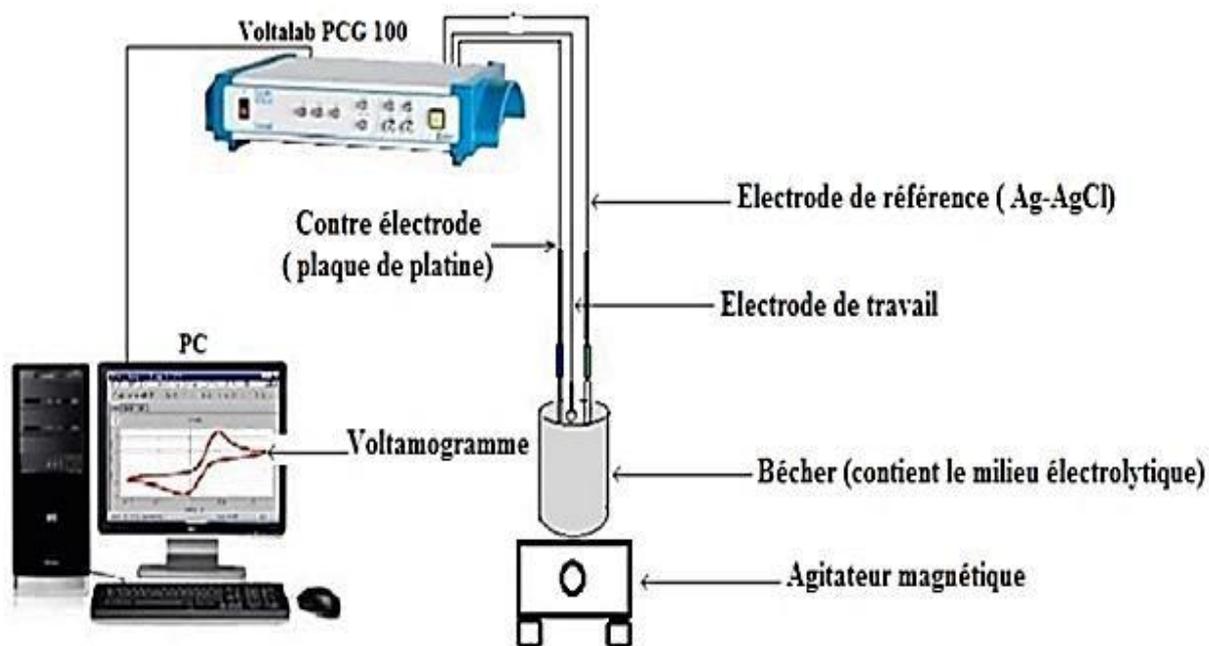
Une étude des micrographies permet d'obtenir des informations sur la forme des cristallites, la distribution des formes et des tailles, l'état d'agglomération et la porosité.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage dépendent fortement de la qualité de l'échantillon analysé. En effet, l'échantillon doit idéalement être absolument propre, de préférence plat, et doit être conducteur d'électricité afin d'évacuer les électrons. De plus, il doit être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres.

L'appareil utilisé est le JSM-6100 scanning microscope.

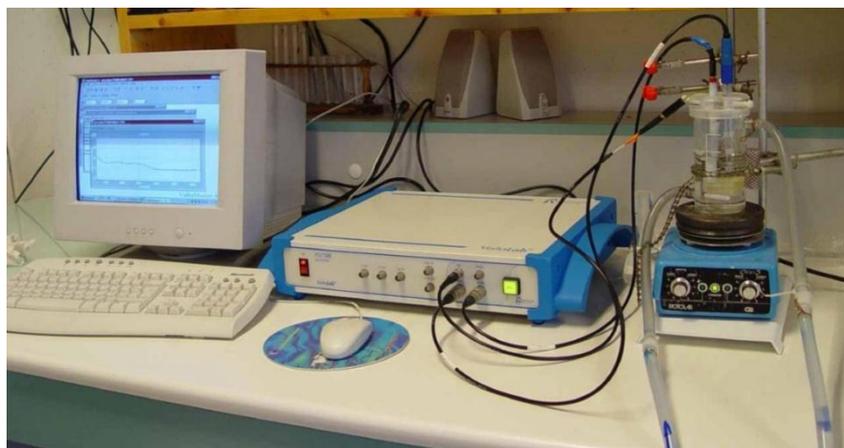
### **III. Montage et appareillage électrochimique**

Durant tout ce travail, nous avons utilisé le même montage que celui de la **Figure 11**. Le dispositif est constitué d'une cellule de mesure électrochimique à trois électrodes, une électrode de travail (les électrodes modifiées élaborées), une électrode de référence et une contre-électrode immergée dans une solution électrolytique à analyser et raccordée à un Potentiostat type PGZ100 (permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant) et un ordinateur pour le pilotage des appareils et l'acquisition et le traitement des données.



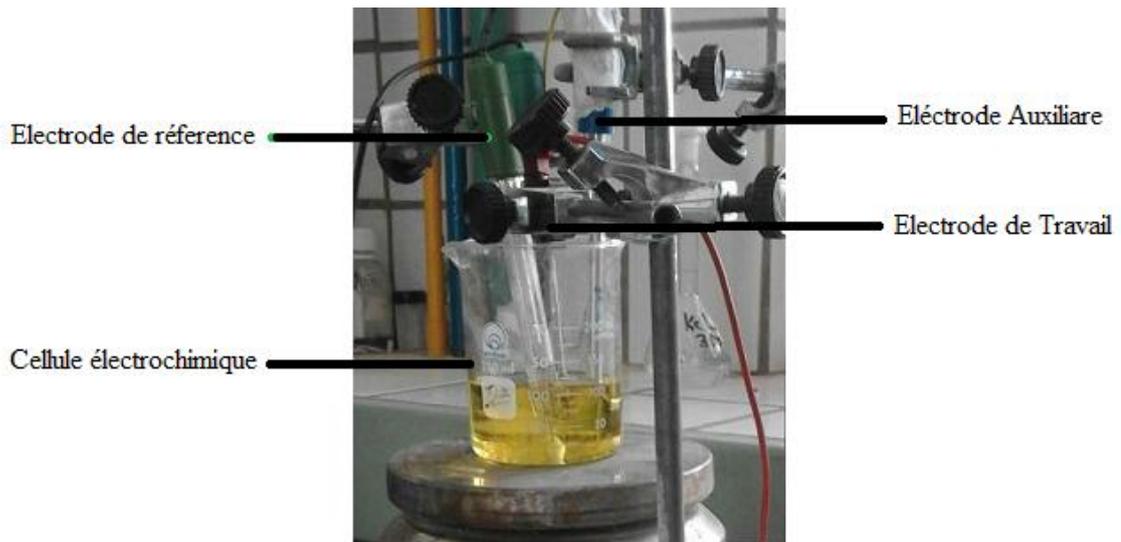
**Figure 11: Représentation schématique du montage.**

Le Potentiostat, Voltalab PGZ 100 utilisé dans cette étude est contrôlé par un ordinateur permettant d'enregistrer et traiter les données expérimentales. Les électrodes placées dans la cellule sont directement connectées au Voltalab PGZ 100. La cellule électrochimique est une cellule en verre à double paroi, d'une capacité de 50 ml et comportant trois électrodes. L'installation est représentée sur la **Figure 12**.



**Figure 12: Montage utilisée**

La cellule électrochimique utilisée est en verre à double paroi contenant trois électrodes, ayant une contenance d'environ 100 ml. Cette cellule électrochimique qui contient une solution contenant des ions est le siège d'une réaction d'oxydation ou de réduction (**Figure 13**).



**Figure 13: Cellule électrochimique**

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes (**Figure 14**) :

- **L'électrode de travail** à laquelle nous nous intéressons est constituée par les électrodes modifiées que nous avons élaborées, sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer. Ces électrodes constituent la partie essentielle de notre travail car c'est à leur interface que se déroulent les échanges électrochimiques responsables de l'analyse. Il est donc essentiel d'optimiser leur surface active afin d'augmenter l'intensité des phénomènes qui s'y déroulent ;
- **L'électrode de référence** utilisée est une électrode Ag/AgCl de marque Radiometer-Analytical. Le potentiel de cette électrode est constant et connu (0,24 V/ESH) ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- **La contre électrode** est en platine pour toutes les expériences électrochimiques. Elle permet de boucler le circuit électrique, donc le passage du courant dans la cellule électrochimique.



Electrode de référence      Electrode auxiliaire      Electrode de travail

**Figure 14: Électrodes utilisées**

## IV. Préparation des échantillons

### IV.1 Réactifs

Tous les réactifs utilisés dans les expériences électrochimiques étaient de pureté analytique. Ils ont été utilisés sans aucune purification.

Les produits chimiques que nous avons utilisés dans le **chapitre 3** sont :  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{NaOH}$  sont obtenu de Sigma Aldrich.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO})_3$  et  $\text{Hg}(\text{NO})_3$  qui sont de marque Merck (Darmstadt, Germany). La poudre de carbone graphite a été obtenue par (Ringsdorff, Germany). Le phosphate naturel a été traité une fois obtenu à partir des mines de Khouribga.

La solution standard a été préparée à partir de la solution du phénol. Ce produit a été de marque Fluka. Le milieu électrolytique est préparé par une solution de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) qui est de marque Sigma Aldrich. Ces solutions ont été préparées avec de l'eau bi distillée. Le monomère utilisé dans cette étude est le  $\epsilon$ - caprolactone.

Lors de la préparation des solutions tampons utilisées comme solution électrolytique, on a mélangé les produits suivants avec des pourcentages bien déterminé  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Nous avons contrôlé l'acidité du milieu avec un pH-mètre en ajustant avec de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium.

### IV.2 Synthèse des nanoparticules

Nous avons préparé des échantillons a base des oxydes métalliques qu'on utilise comme des modificateurs des électrodes de travail dans les chapitre 3 et 5, on peut décrire la méthode comme suite :

Dans le **chapitre 3** nous avons synthétisé des échantillons de phosphate modifié par les oxydes. Le premier composé NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été préparé par la méthode d'imprégnation, en mélangeant une solution aqueuse du chlorure de l'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) avec le phosphate naturel, le mélange obtenu a été agité pendant 2 heures, puis séché à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  et par la suite calciné pendant 2 heures à une température de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , pour doubler la surface spécifique et augmenter la valeur de la porosité [13].

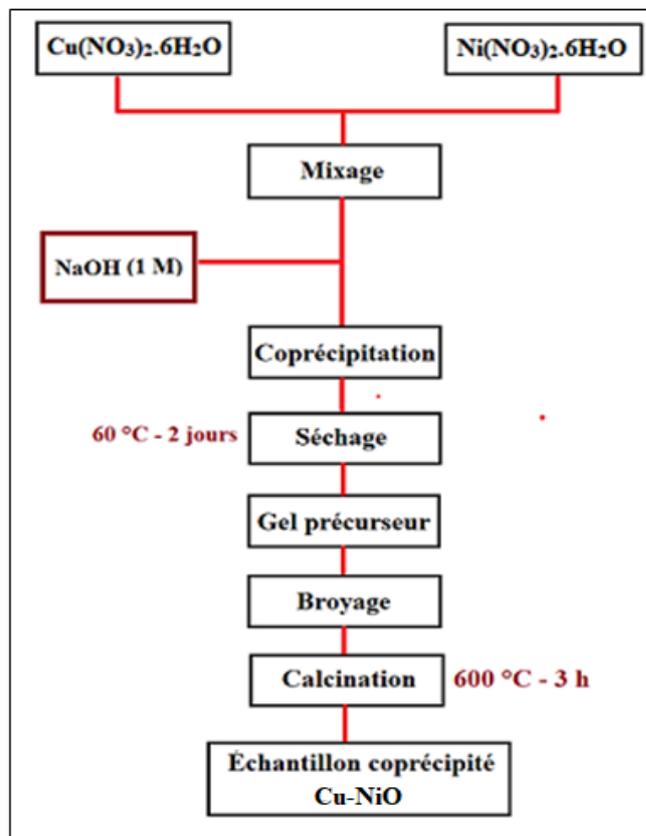
Pour le deuxième composé NP- $\text{ZnO}$ , nous avons préparé par un procédé d'imprégnation, en ajoutant une quantité de phosphate naturel traité, à une solution aqueuse du chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ). Le mélange a été agité pendant 2 heures à température ambiante, puis séché à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  pendant la nuit et enfin calciné à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 h. La

poudre finale de NP-ZnO a été obtenue après broyage du composé calciné dans un mortier et tamisage à travers un tamis.

Dans le **cinquième chapitre**, nous avons utilisé le nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et le nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  comme précurseurs de CuO et NiO pour préparer le composé Cu-NiO par la méthode simple de Co précipitation. Nous avons utilisé une quantité pondérale de 3,3409 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de 5,9412 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dissoute en premier lieu séparément dans 50 ml d'eau distillée sous agitation à température ambiante. Ensuite, la solution obtenue après avoir mélangé les deux produits, qui contient un précurseur de nickel et de cuivre, a été agitée magnétiquement pendant une 1 heure à 50 °C. Ensuite, 10 cm<sup>3</sup> de NaOH (1M) ont été ajoutés goutte à goutte au mélange sous agitation contrôlée jusqu'à ce que le pH atteint 8.

Le gel vert ainsi obtenu a été lavé à l'eau distillée pour éliminer les sous-produits résiduels obtenus à la suite du processus de réaction, puis séché à 60 °C pendant 48 heures.

Ensuite, les échantillons chauffés ont été calcinés à 600 °C pendant 3 heures pour obtenir les nano composites Cu-NiO souhaités. Nous pouvons voir que la couleur des échantillons est passée du vert au noir en raison du processus de calcination (**Figure 15**).

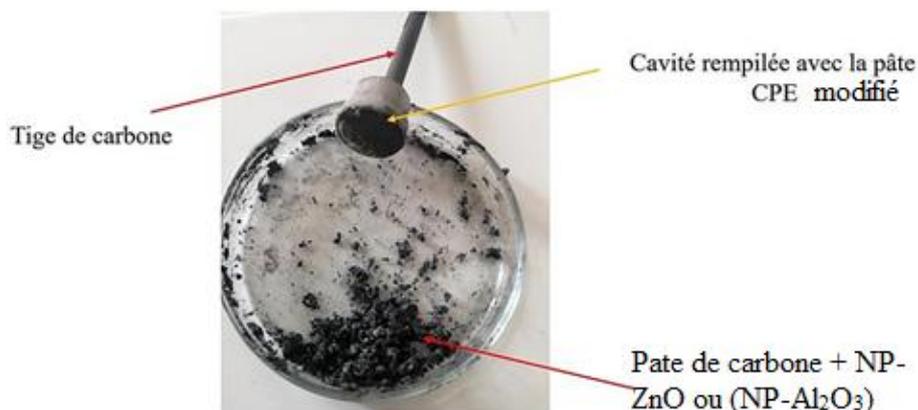


**Figure 15: Schéma récapitulatif de la procédure de synthèse de Cu-NiO**

### IV.3 Préparation des électrodes de travail

Nous avons préparé les électrodes à pâte de carbone modifiée en mélangeant soigneusement les échantillons préparés du phosphate naturel dopé par des oxydes métalliques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZnO}$ ) avec la poudre de carbone graphite, en utilisant un liant d'huile de paraffine et de l'éthanol comme solvant [14].

L'ensemble de la pâte obtenue a été utilisé pour remplir la cavité de l'électrode (support creux qui porte la tige de carbone ; surface =  $0,1256 \text{ cm}^2$ ) (**Figure 16**). La tige assure le contact électrique avec la pâte. Une fois l'électrode élaborée, on la laisse sécher à température ambiante pendant 24 heures. Une fois sèche, la surface de cette électrode est polie mécaniquement sur du papier lisse avant utilisation afin d'éliminer toute irrégularité et ainsi avoir une surface régulière et plus reproductible.



**Figure 16: Électrode à la pâte de carbone**

On a préparé l'électrode à pâte de carbone modifiée **Cu-NiO/CPE** en utilisant le même protocole décrit précédemment.

L'électrode de travail utilisée dans le 4<sup>ème</sup> chapitre est différente, nous avons choisi une plaque de cuivre de dimension  $1 \text{ cm}^2$  supportée par une tige de cuivre pour assurer le passage de courant, comme on peut voir sur la **Figure 17**.



**Figure 17: Électrode de travail (plaque de cuivre).**

#### **IV.4 Procédure**

Avant chaque expérience électrochimique nous avons suivi quelques procédures décrites comme suit :

**Dans le 3<sup>ème</sup> chapitre :** La superficie de l'électrode préparée a été lissée avec du papier propre et poli, rincée avec de l'eau à double distillation, puis séchée pendant une nuit à la température ambiante. Enfin, l'électrode est introduite dans une cellule électrochimique, qui contient une solution électrolytique de chlorure de sodium de concentration (NaCl)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , de 50 ml de volume. L'électrode de travail a été fixée en circuit ouvert dans la solution qui contient l'analyte. Le temps permettant d'obtenir les meilleurs pics sont retenus, ce que l'on appelle le temps de pré-concentration.

Nous avons utilisé les deux techniques, à savoir la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrée.

Les études des conditions optimales ont été réalisées en déterminant la variation de l'intensité maximale du courant en fonction de différents facteurs physico-chimiques tels que : le temps de pré-concentration, la nature de la solution électrolytique, la quantité du modificateur et le pH de la solution à température ambiante.

Les courbes d'étalonnage ont été établies à l'aide de la voltammétrie à ondes carrées, qui présente les avantages suivants :

- ✓ Variation de potentiel à des vitesses très élevées,
- ✓ Amélioration de la sensibilité en augmentant le rapport courant faradique/courant capacitif,
- ✓ Réduction du temps de mesure.

Dans le **quatrième chapitre nous avons utilisé** une plaque de cuivre comme support de dimension  $1 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^2$ , qu'a été polie avec un papier abrasif, nettoyée par

l'acétone pure et de l'eau bi distillée et ensuite immergée dans une solution d'acide sulfurique pendant 5 min pour éliminer les oxydes formés sur sa surface.

L'électrode auxiliaire est une plaque de platine de  $1 \text{ cm}^2$  de surface. Les deux électrodes ont été immergées dans une cellule contenant l'électrolyte NaCl 1 M et le monomère  **$\epsilon$ -caprolactone**, un film de polymère évolue à la surface de la plaque de cuivre lors du balayage de potentiel.

Le **cinquième et le dernier chapitre**, a été consacré à l'étude expérimental de l'électrode Cu-NiO/CPE, la surface de l'électrode ainsi obtenue a été lissée avec du papier propre et lisse, lavée à l'eau distillée puis séchée à la température du laboratoire. L'électrode est ensuite introduite dans une cellule électrochimique de 50 ml contenant  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  de PBS par la suite une succession de 10 cycles, de voltammétrie cyclique a été réalisée dans le but de stabiliser la surface de l'électrode et d'éliminer les impuretés qui peuvent se trouver à la surface. L'électrode de travail a été pré concentrée dans la solution contenant l'analyte dans un circuit ouvert.

La procédure consiste, tout d'abord, à mesurer la réponse électrochimique de l'électrode **Cu-NiO/CPE** dans la solution tampon phosphate salin (PBS)  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , contenant une concentration fixe de l'espèce à analyser tel que le p-nitrophénol. Nous avons étudié le comportement électrochimique du 4-nitrophenol adsorbé à la surface de l'électrode **Cu-NiO/CPE** en utilisant les techniques électrochimiques à savoir la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées.

La détermination des conditions optimales a été effectuée en se basant sur la mesure de la variation de l'intensité maximale du courant en fonction des paramètres physico-chimiques tels que : le temps de pré-concentration, la charge du modificateur et le pH de la solution à température ambiante.

## Références bibliographiques

- [1]. Girault, H. H. "Electrochimie physique et analytique, Presses polytechniques et universitaire romandes." (2001).
- [2]. Wang, J., and J. W. Schultz. "Analytical electrochemistry." *Angewandte Chemie-English Edition* 35.17 (1996): 1998-1998.
- [3]. Mirceski, Valentin, Sebojka Komorsky-Lovric, and Milivoj Lovric. *Square-wave voltammetry: theory and application*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [4]. Rusling, James F., and Thomas F. Kumosinski. *Nonlinear computer modeling of chemical and biochemical data*. Academic Press, 1996.
- [5]. Bartlett, Philip N. *Bioelectrochemistry: fundamentals, experimental techniques and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [6]. BEDIQUI, Fethi. "Voltampérométrie sur électrode solide. Introduction." *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 3.P2125 (1999): P2125-1.
- [7]. Otake, Tamao, et al. "Fluorescent derivatization of nitrite ions with 2, 3-diaminonaphthalene utilizing a pH gradient in a Y-shaped microchannel." *Analytical sciences* 17.4 (2001): 535-538.
- [8]. Kissinger, Peter, and William R. Heineman, eds. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded*. CRC press, 2018.
- [9]. Camille, L. A. M. Y. "Conséquences de la dégénérescence des corps cellulaires dopaminergiques de la substance noire sur la neurotransmission dopaminergique dans le noyau caudé: Approches méthodologiques en microdialyse et voltamétrie." *Memoire, école pratique des hautes études sciences de la vie et de la terre* (2007).
- [10]. Scholz, Fritz. *Electroanalytical methods*. Vol. 1. Berlin: Springer, 2010.
- [11]. Girault, Hubert H. *Analytical and physical electrochemistry*. EPFL press, 2004.
- [12]. Gabrielli, C. "Techniques de l'ingénieur." *PE* 2 (1996): 210.
- [13]. Abazari, Reza, et al. "Characterization and optical properties of spherical WO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized via the reverse microemulsion process and their photocatalytic behavior." *Materials letters* 133 (2014): 208-211.
- [14]. KOFFI Olivier François Aristide Bertrand « Capteurs électrochimiques pour la détection des bactéries : Synthèse, Caractérisation chimique et électrochimique ».

---

***Chapitre III : Préparation et caractérisation des électrodes de type CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CPE/NP-ZnO pour la détection et le dosage des ions Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>***

---

# Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude des performances des techniques d'analyses électrochimiques telles que, la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrée, sur des électrodes à pâte de carbone graphite modifiées, par le phosphate naturel et imprégnées par des oxydes de type (NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NP-ZnO), afin de détecter certains métaux lourds néfastes pour la faune et la flore, et de baisser leurs concentrations dans l'eau du robinet, jusqu'aux seuils correctes décrites par l'Organisation Mondiale de Santé.

## I. Résultats et discussion

### I.1 Étude du phosphate naturel (NP) dopé par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### I.1.1 Caractérisation de la poudre synthétisée NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La morphologie des surfaces des substrats, du phosphate naturel (NP) et du NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été analysées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) comme le montre la **Figure 18** et **Tableau 1**. Les images MEB du composé NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent une morphologie très différente de celle du NP après l'addition de l'aluminium. Cette analyse montre que le changement de morphologie confirme qu'il y a eu une bonne réaction de l'aluminium avec la surface du phosphate naturel, conduisant à la formation d'une surface poreuse.

**Tableau 1: Composition chimique du NP traité.**

Éléments	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	C	Na <sub>2</sub> O	FeO	Cl
Composition %	55,35	25,16	7,00	1,37	1,93	6,55	1,14	0,10	0,90

La caractérisation de l'échantillon par spectroscopie FT-IR a été effectuée dans l'intervalle allant de 400 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup>. Cette étude nous a permis de connaître la composition du matériau NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sur la **Figure 19**, le spectre d'oxyde d'aluminium imprégné par le phosphate naturel, montre que la poudre synthétisée a des bandes de phosphate à 550-610, 964, 1050 cm<sup>-1</sup>, ainsi que la bande d'oxyde d'aluminium à 1080 cm<sup>-1</sup> ont été associées aux vibrations d'étirement symétriques des bandes Al-O-H [2]. D'autre part, une valeur de 3400 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'étirement OH de la surface extérieure. Cette étude confirme également l'existence d'une réaction entre le phosphate naturel et l'aluminium.

Le diagramme de Diffraction des Rayons X du NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné à 600 °C donné sur la **Figure 20**, montre de nouveaux pics avec des intensités différentes de celle des pics de phosphate naturel. En conséquence, l'échantillon préparé a montré l'apparition d'un pic bien

défini à l'angle de Bragg ( $2\theta$ ) = 28,49 correspondant au plan caractéristique (110) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. Cela indique que le chlorure d'aluminium et le phosphate réagissent à l'état solide.

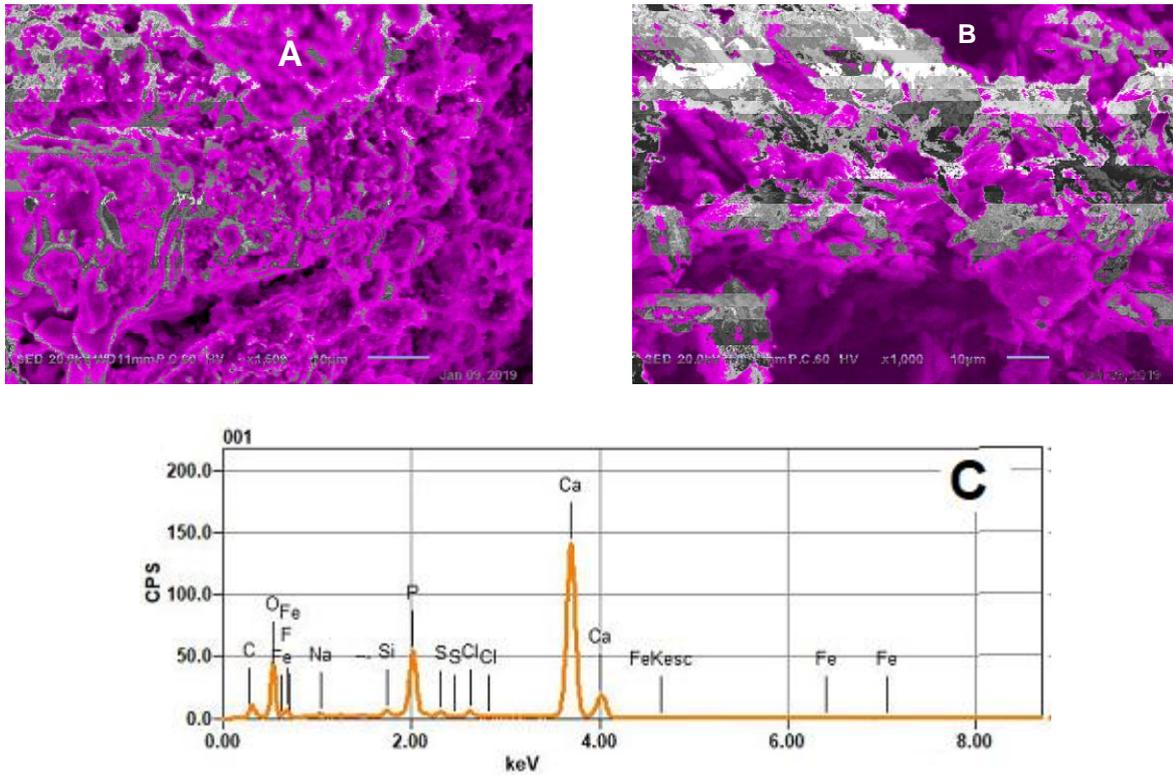


Figure 18: Images obtenues par MEB (A) NP et (B) NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  .(C) EDX de NP

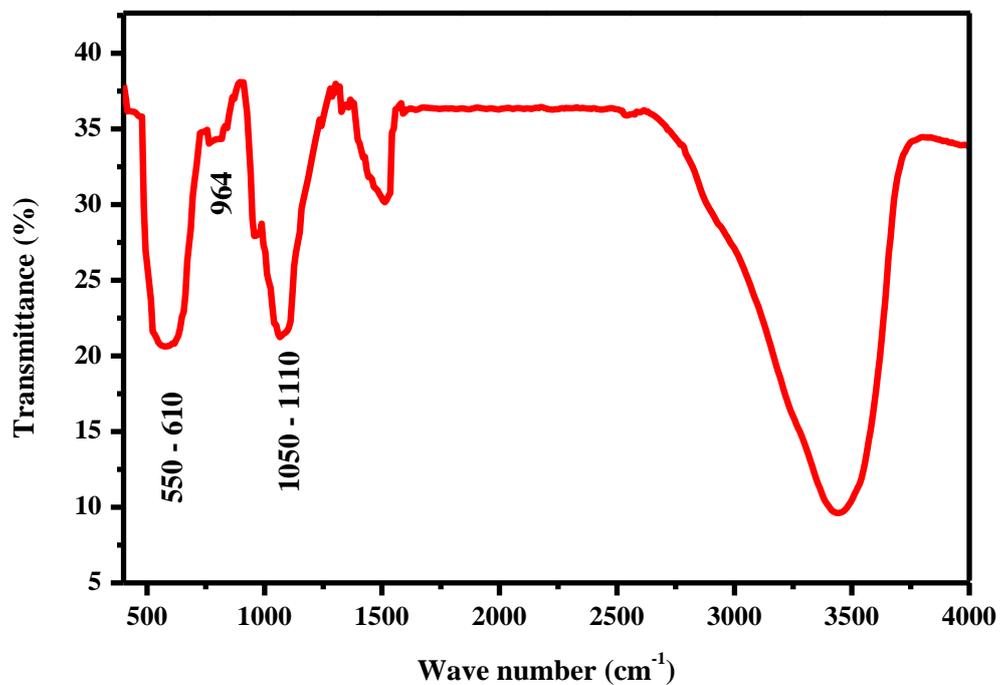


Figure 19: Spectre FT-IR de NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

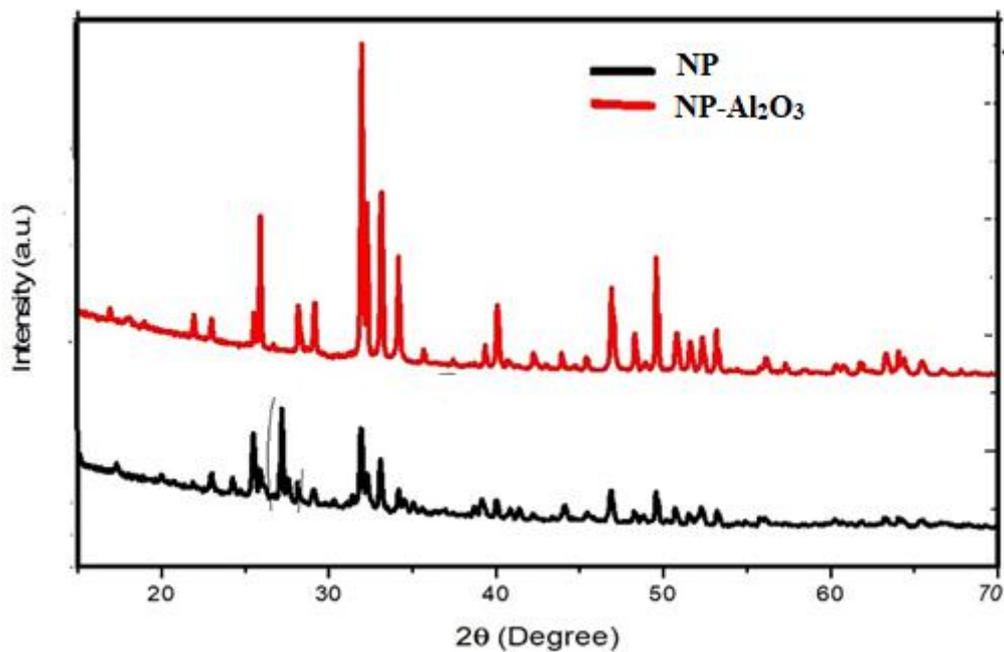


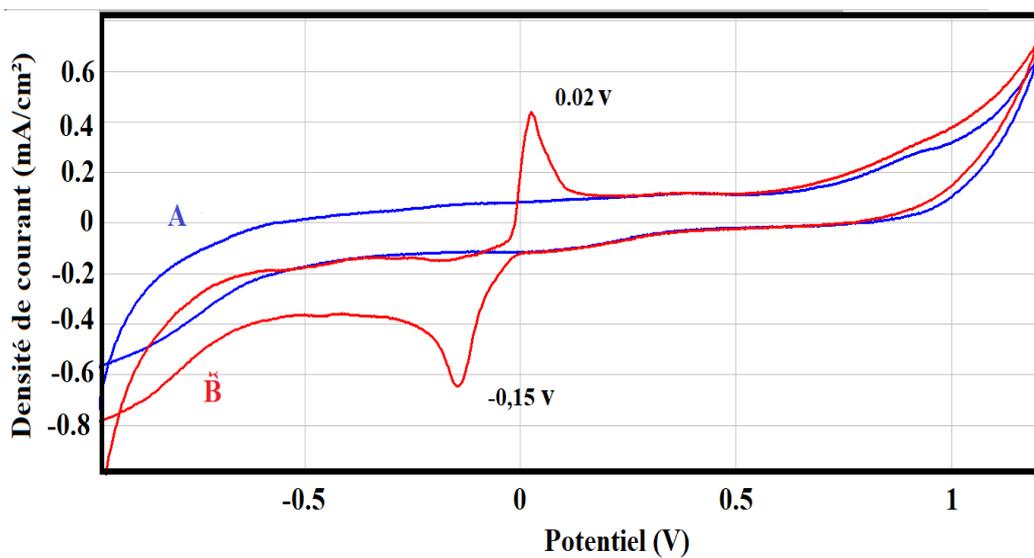
Figure 20: Micrographie de diffraction des rayons X pour NP et NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## I.1.2 Analyse électrochimique des métaux lourds étudiés

### I.1.2.1 Détection du mercure

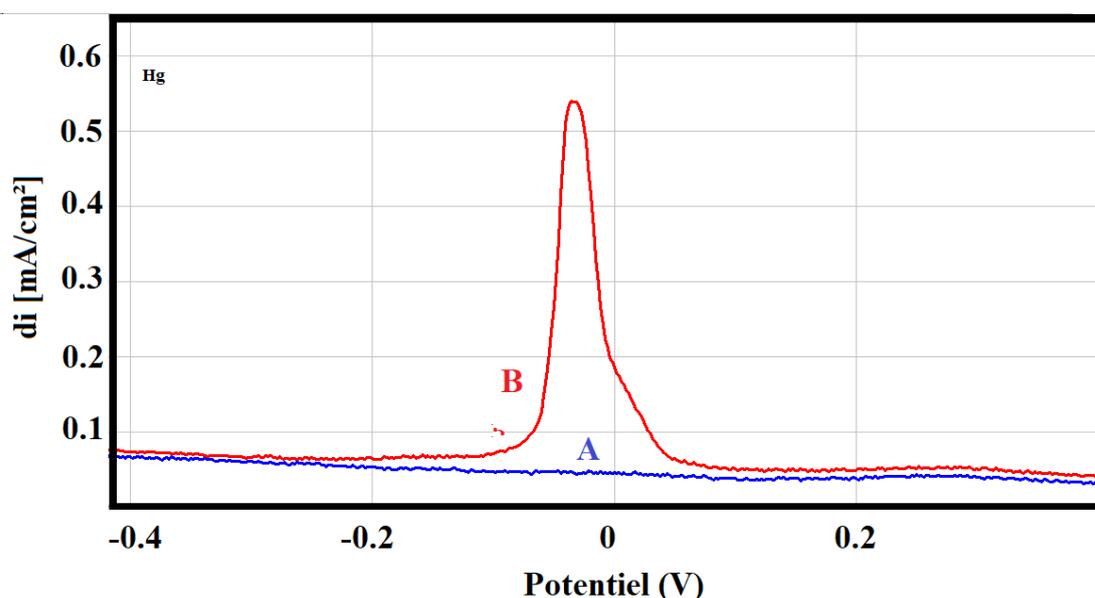
#### I.1.2.1.1 Analyses préliminaires électrochimiques des électrodes

La caractérisation du mercure à la surface de l'électrode à pâte de carbone modifiée par NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a été étudiée par la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrée (Figures 21 et 22).



**Figure 21: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-NP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en absence (A) et en présence (B) de 0,33 mmol/l du mercure dans 0,1M de NaCl avec une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>.**

La Figure 21 illustre les voltamogrammes cycliques enregistrées pour l'électrode CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en absence (A) et en présence (B) de 0,33 mmol/l du mercure, dans un intervalle de potentiel compris entre -1 et 1,3 V. On constate la présence de deux pics, le premier dans le sens de balayage anodique à 0,02 V, et le second dans le sens cathodique à -0,15 V. Les deux pics sont très rapprochés ce qui laisse suggérer qu'il s'agit du même système redox.



**Figure 22: Voltamogrammes a ondes carrée obtenus par CPE-NP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en absence (A) et en présence (B) de 0,33 mmol/l du mercure dans 0,1M de NaCl.**

La voltammétrie à ondes carrée enregistrée pour l'électrode CPE-NP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en milieu électrolytique (Figure 22), montre que la présence du mercure à la surface, se manifeste par l'apparition d'un pic bien défini ce qui confirme le résultat obtenu par la voltammétrie cyclique en particulier sur le système redox.



#### I.1.2.1.2 Optimisation des conditions expérimentales

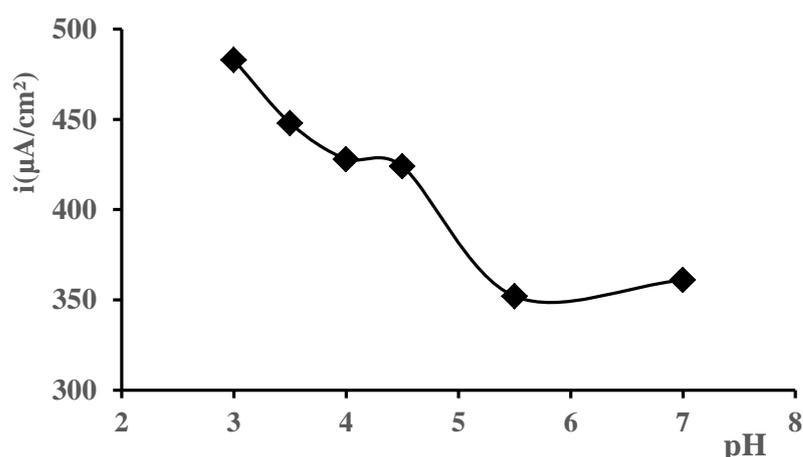
Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés afin d'obtenir la meilleure sensibilité de l'électrode CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la reconnaissance des ions de mercure. Ces différentes conditions ont été établies en mesurant les intensités des pics de courant en fonction des différentes conditions, en l'occurrence le temps de préconcentration, le pH et l'effet de la vitesse de balayage.

## A. Effet du pH

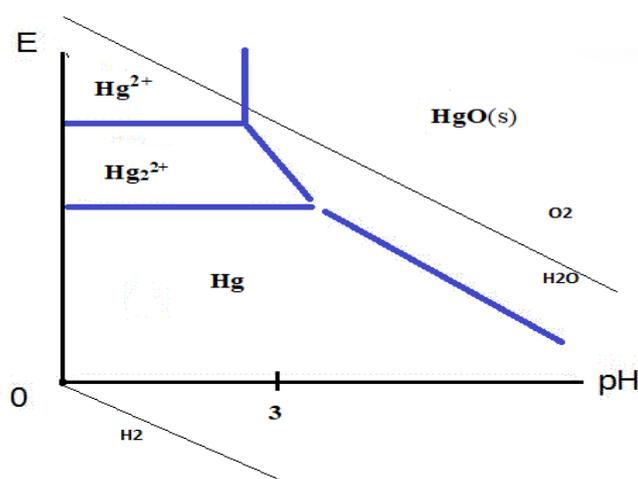
Pour étudier l'effet du pH de la solution électrolytique sur la réponse de l'électrode, Les différentes valeurs de pH de cette solution ont été ajustées en utilisant deux solutions concentrées d'acide chlorhydrique et de soude. Les mesures sont effectuées dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 7,0, comme le montre la **Figure 23**. L'intensité de courant du pic la plus élevée a été observée à pH=3 ; par contre, cette intensité diminue avec l'augmentation du pH. Cela suggère que l'oxydo-réduction des ions de mercure à la surface de l'électrode élaborée (CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est catalysée par la présence des ions  $\text{H}^+$ . Selon le diagramme de Pourbaix du mercure et ses dérivés (Figure 24), les ions  $\text{Hg}^{2+}$  sont plus stables à pH compris entre 1 et 3.

L'augmentation du pH entraîne une diminution des pics, ce qui s'explique par la formation de solutions d'hydroxyde de mercure à des pH élevés.

De ce fait, le pH = 3 a été retenu pour la suite des manipulations.



**Figure 23:** Influence du pH sur la réponse électrochimique du mercure sur NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /CPE en présence de  $0,33 \text{ mmol l}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ .

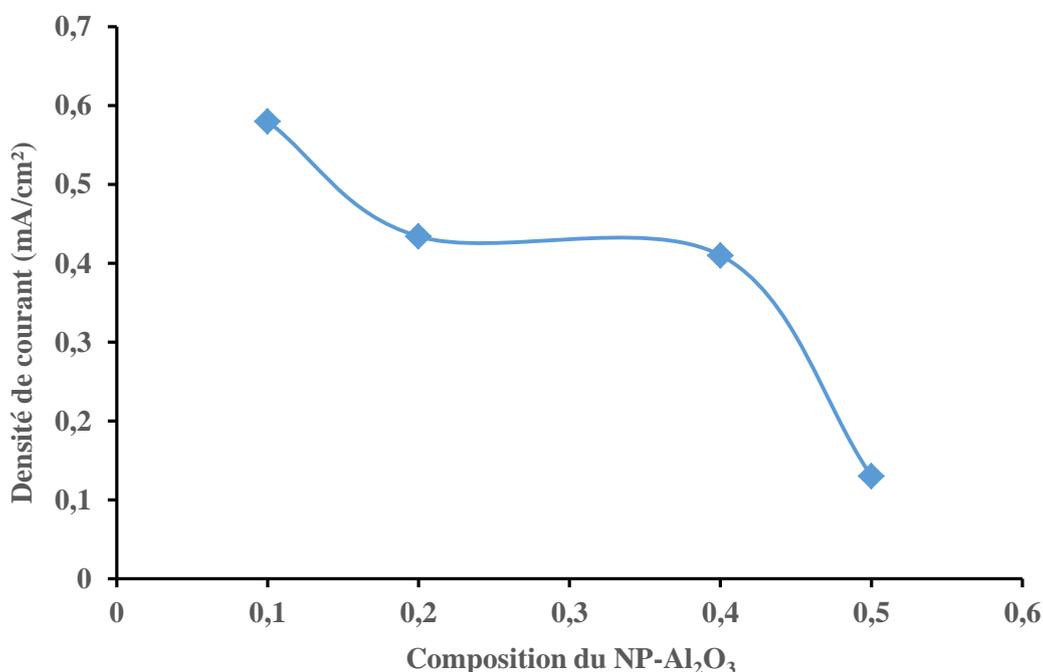


**Figure 24:** Diagramme de Pourbaix du mercure ( $10 \text{ mmol/l}$ ).

## B. Effet de la composition de la matrice minérale

L'influence de la composition du support NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'intensité du pic a été analysée par SWV dans une solution de NaCl 0,1 M avec une concentration de 0,33 mmol l<sup>-1</sup> du mercure (II) **Figure 25**. L'intensité du pic de courant a atteint son maximum avec une ration de 10% de la poudre synthétisée (NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans le mélange. Au-dessus de 10 %, il y a une réduction marquée du pic de courant, qui est très probablement, causée par une diminution de la conductivité de la surface de l'électrode. Cela signifie qu'une faible proportion de NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait optimiser la performance de l'électrode.

À partir de ces résultats, une ration de 10 % a été utilisée pour la suite des manipulations.



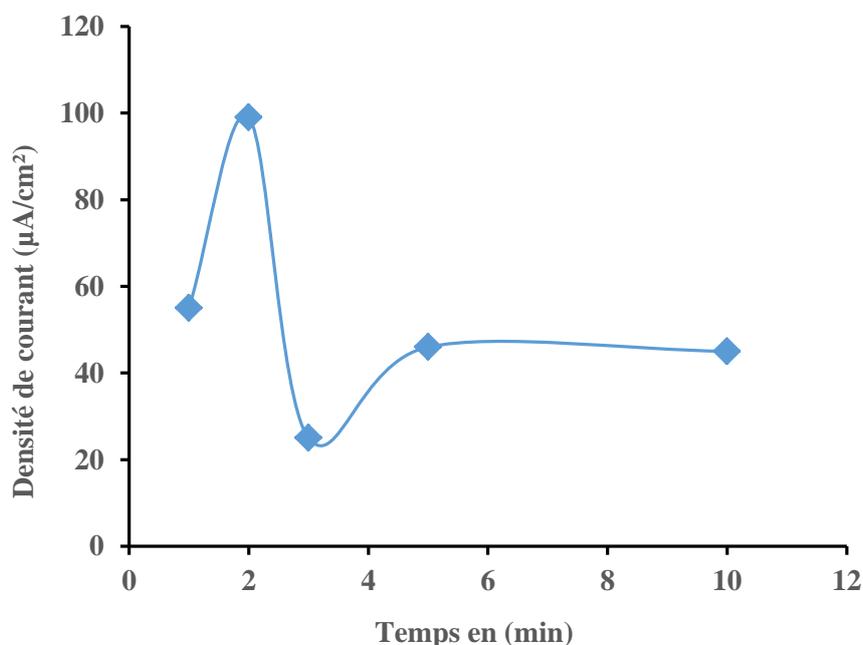
**Figure 25: Influence du pourcentage de NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'intensité des pics d'oxydation du Hg (II) obtenus par la voltammétrie a ondes carrée sur CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

## C. Influence du temps d'accumulation ou de pré-concentration

L'influence du temps de pré-concentration sur l'intensité de courant des pics a été étudiée par la SWV dans la marge comprise entre 1 à 10 min, dans une solution électrolytique NaCl (0,1M), contenant 0,33 mmol/l de mercure (II), comme illustré par la **Figure 26**. Nous constatons que les densités de courant d'oxydation augmentent pendant les 2 premières minutes, ce phénomène peut être expliqué par l'abondance des sites actifs sur la surface de

l'électrode. Au-delà de 2 min, le pic diminue et devient presque stable en raison de la saturation de la surface de l'électrode, ce qui entraîne une diminution du taux de transfert d'électrons à l'interface solution/électrode [4].

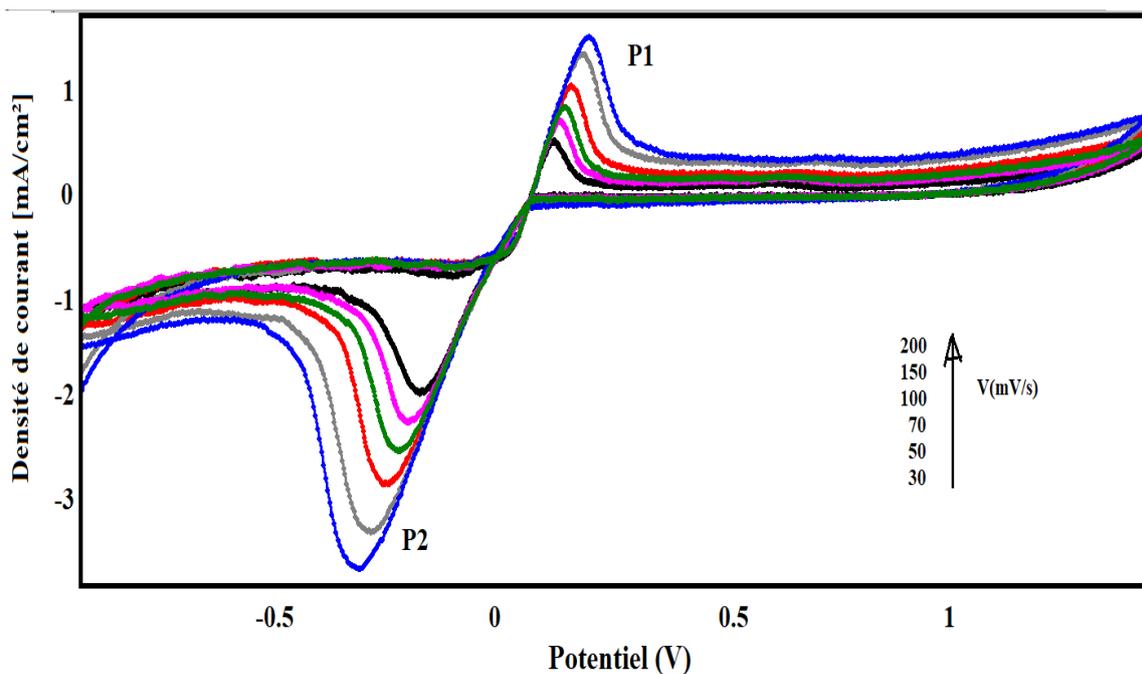
Le temps de pré concentration qui sera retenu pour la suite de ces manipulations est donc égal à 2 minutes.



**Figure 26: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du mercure ( $0,33 \text{ mmol l}^{-1}$ ) dans NaCl ( $0,1\text{M}$ ), pour l'électrode NP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CPE}$ .**

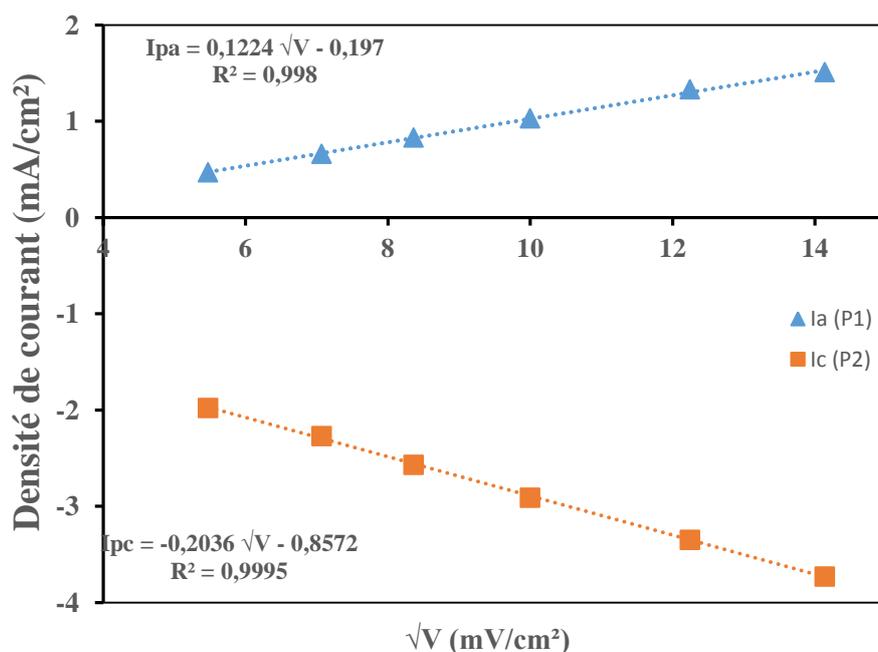
#### D. Effet de la vitesse de balayage

Dans le but de déterminer les paramètres cinétiques, y compris la détermination du processus d'absorption de la détection des ions de mercure ( $\text{Hg(II)}$ ) à la surface de l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , on a étudié l'effet de la vitesse de balayage sur la réaction électrochimique. La **Figure 27** illustre des voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , à différentes vitesses de balayages de potentiel ( $30 - 200 \text{ mV.s}^{-1}$ ), en milieu électrolytique NaCl contenant  $0,33 \text{ mmol l}^{-1}$  de mercure (II). D'après les voltammogrammes cycliques, nous constatons que les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs, au fur et à mesure que, la vitesse de balayage augmente, et les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs et les intensités de courant augmentent. Plus la vitesse de balayage devient importante, plus la surface de l'électrode libère des sites actifs, et la réaction perd sa réversibilité.



**Figure 27: Voltamogrammes Cycliques enregistrés, dans une solution de NaCl (0,1 M) contenant  $\text{Hg}^{2+}$  ( $0,33 \text{ mmol.l}^{-1}$ ), à différentes vitesses de balayage, pour l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

La Figure 28 montre que l'intensité des pics d'oxydo-réduction de mercure (II) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Cette linéarité traduit un phénomène de surface, les ions du mercure ont probablement diffusé vers les sites vacants existants à la surface de l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5,6].



**Figure 28: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydations et de réductions du mercure obtenus par VC à la surface de CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$**

La relation peut être présentée par les équations suivantes :

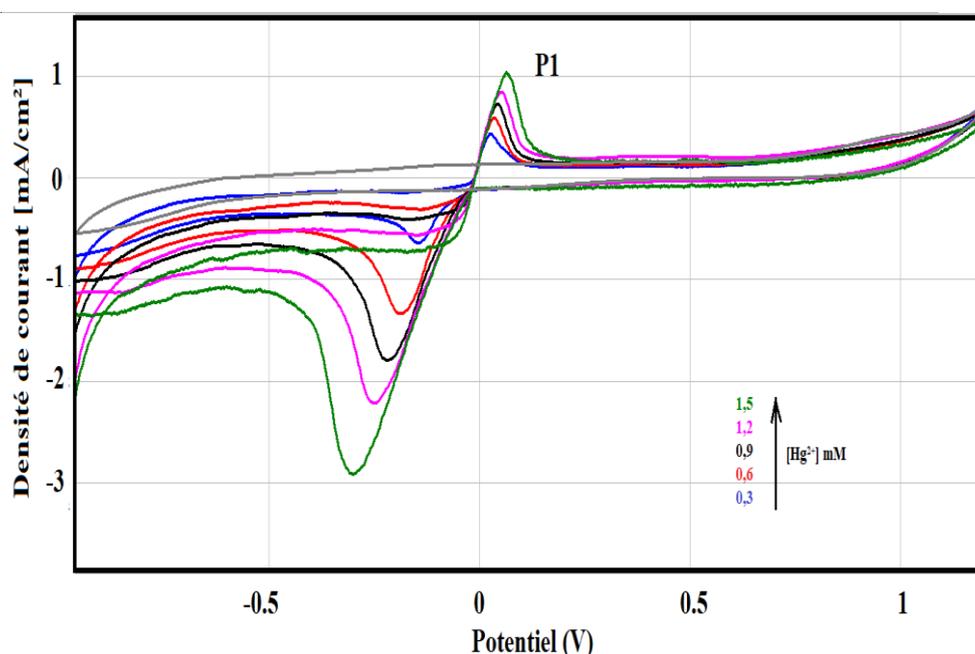
$$I_{pa} \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 0,1224 \sqrt{V \text{ (mV.s}^{-1}\text{)}} + 0,197 \quad R^2 = 0,998.$$

$$I_{pc} \text{ (mA/cm}^2\text{)} = -0,2036 \sqrt{V \text{ (mV.s}^{-1}\text{)}} - 0,8572 \quad R^2 = 0,9995$$

### E. Courbe de calibration

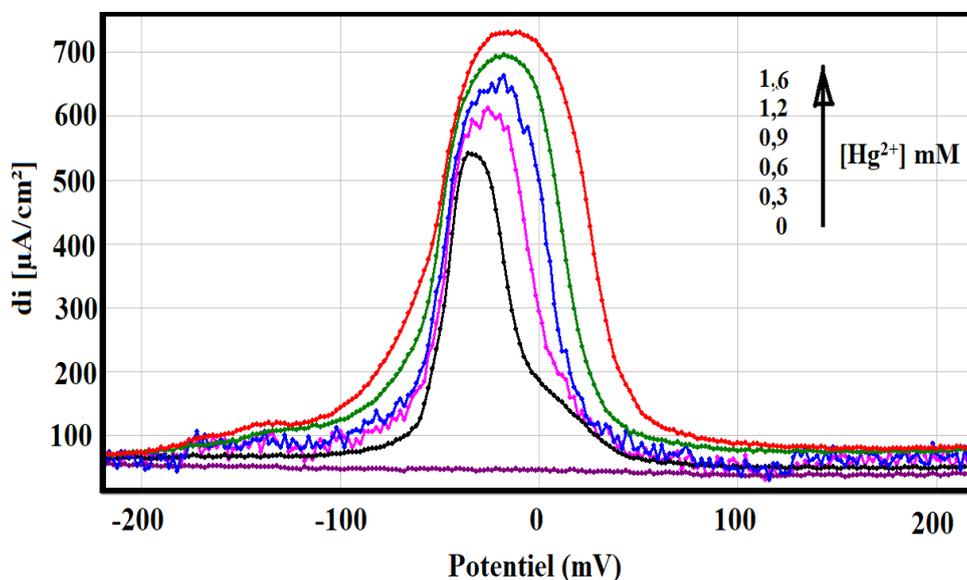
Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus pour l'analyse du mercure. Dans les conditions optimales décrites ci-dessus, **Les figures 29 et 30** montrent les voltammogrammes cycliques et les voltammogrammes à onde carrée, enregistrés à la surface de l'électrode CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en milieu électrolytique NaCl à 0,1M, contenant différentes concentrations en ions Hg<sup>2+</sup>.

D'après **la Figure 29** nous constatons que les voltammogrammes cycliques présentent deux pics, le premier à environ 0,03V est associé à l'oxydation du mercure. Par contre le deuxième pic à environ -0,14 V qui correspond à la réduction des ions Hg<sup>2+</sup> adsorbés à la surface de l'électrode. Nous constatons que les intensités des pics anodiques et cathodiques augmentent avec la concentration de Hg<sup>2+</sup>. Ce qui peut être expliqué par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'électrode, et nous pouvons avancer que le mécanisme de la réaction a tendance vers la diffusion de la matière.



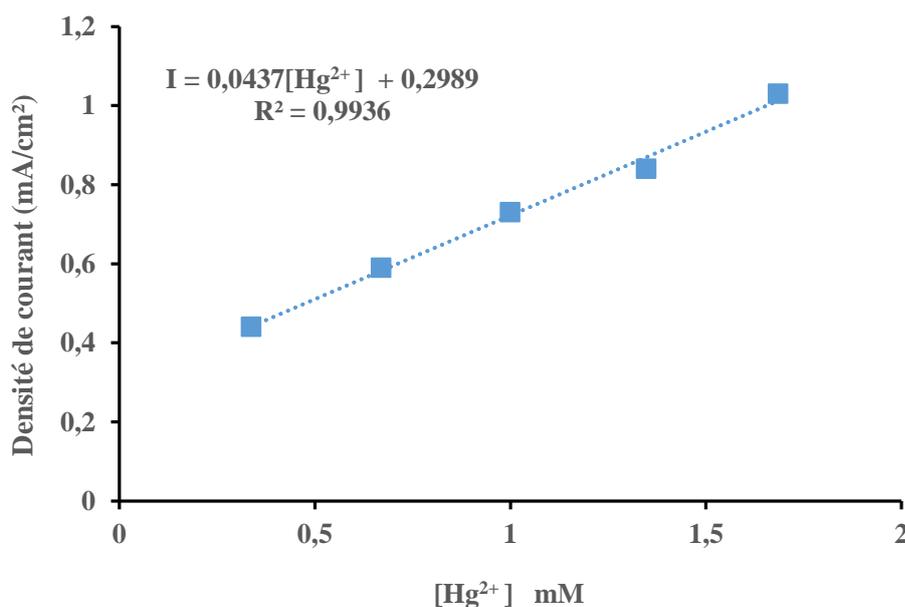
**Figure 29: Voltammogrammes cycliques enregistrés à la surface de CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à différentes concentration de Hg<sub>2+</sub> dans une solution NaCl à 0,1M et à la vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>.**

Nous constatons une grande cohérence sur les deux méthodes d'analyse (CV et SWV) envers l'oxydo-réduction des ions de mercure. Sur les courbes SWV les deux pics redox sont confondus en raison de la réversibilité de la réaction.



**Figure 30: Voltammogrammes à ondes carrées enregistrés pour CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chargées de différentes concentrations de mercure dans 0,1M de NaCl.**

La courbe d'étalonnage (Figure 31) pour l'analyse du mercure (II) a été déterminée sur la base de la variation de l'intensité du pic anodique (P1) en fonction de la concentration des ions mercureux contenus dans la solution, pour des concentrations comprises entre 0,33 et 1,68 mmol.l<sup>-1</sup>.



**Figure 31: Variation de l'intensité du pic d'oxydation du mercure en fonction de la concentration dans les conditions optimisées.**

Une équation analytique a été déterminée (Figure 31) :

$$I_p \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 0,0437 [\text{Hg}^{2+}] \text{ (mmol.l}^{-1}\text{)} + 0,2989 \text{ (mA)}; \quad R^2 = 0,9936.$$

A partir de ces courbes, nous avons extrait les différentes grandeurs analytiques telles que la limite de détection, la déviation standard et la limite de quantification. Ces paramètres ont été déterminés en se basant sur l'équation de Miller-Miller.

*Calcul de la limite de détection (DL) et la limite de quantification (LQ):*

$$SD = \frac{1}{(n - 2)} \sum_{j=0}^n (i_j - I_j)^2 \quad (11)$$

$i_j$ : est la valeur expérimentale du courant calculée à la manipulation  $j$ .

$I_j$ : est la valeur correspondante recalculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration.

$n = 5$  : nombre d'expériences.

SD : correspond à une valeur de comptage à partir de laquelle on peut affirmer avec un risque suffisamment faible, la présence de produit toxique dans l'échantillon mesuré.

LD : correspond à la plus basse concentration du composé qui donne un signal, analysé dans une matrice réelle.

**Tableau 2: Densités de courants obtenu par P1 de CV en fonction de concentration**

<b>C (mol/l)</b>	<b>0,0003371</b>	<b>0,0006742</b>	<b>0,0003371</b>	<b>0,00134839</b>	<b>0,00168549</b>
<b><math>d_i</math>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0,44	0,599	0,73	0,84	1,03
<b><math>I_p</math>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0,29891473	0,29892946	0,29891473	0,29895892	0,29897366
<b><math>(d_i - I_p)^2</math></b>	0,01990505	0,09004233	0,18583451	0,29272545	0,53439952

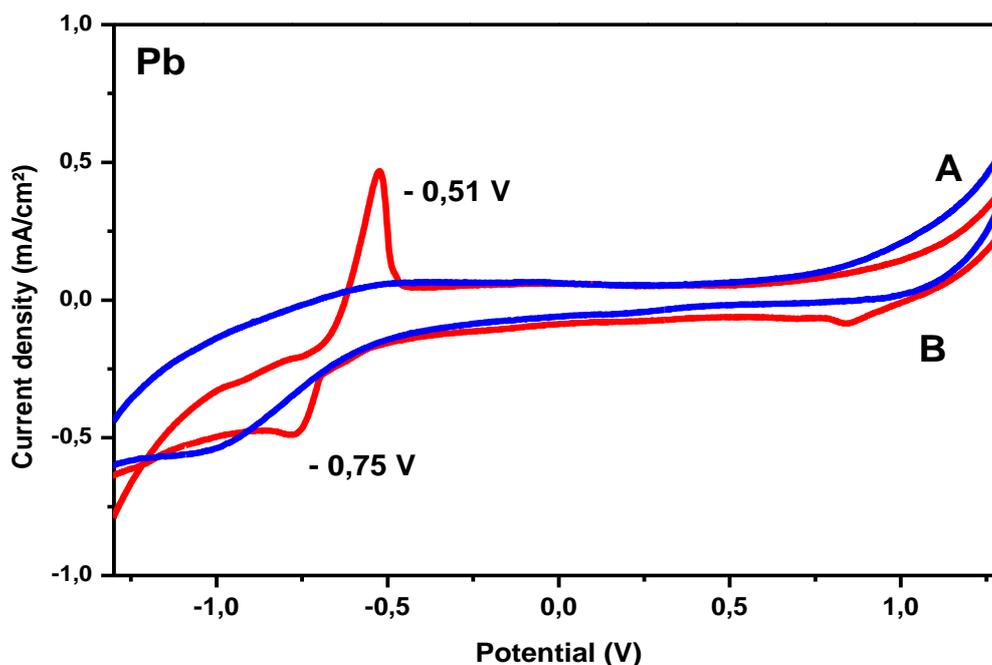
La limite de détection (**LD=3 S.D/pente**), est  $7,7 \times 10^{-7}$  mol/L et la limite de quantification (**LD=10 S.D/pente**) est  $2,5 \times 10^{-6}$ .

## I.1.2.2 Détection du plomb

### I.1.2.2.1 Comportement électrochimique du Pb(II) sur CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La caractérisation du plomb à la surface de l'électrode à pâte de carbone modifiée par NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a été étudiée par voltammétrie cyclique et voltammétrie à ondes carrée. (**Figures 32 et 33**).

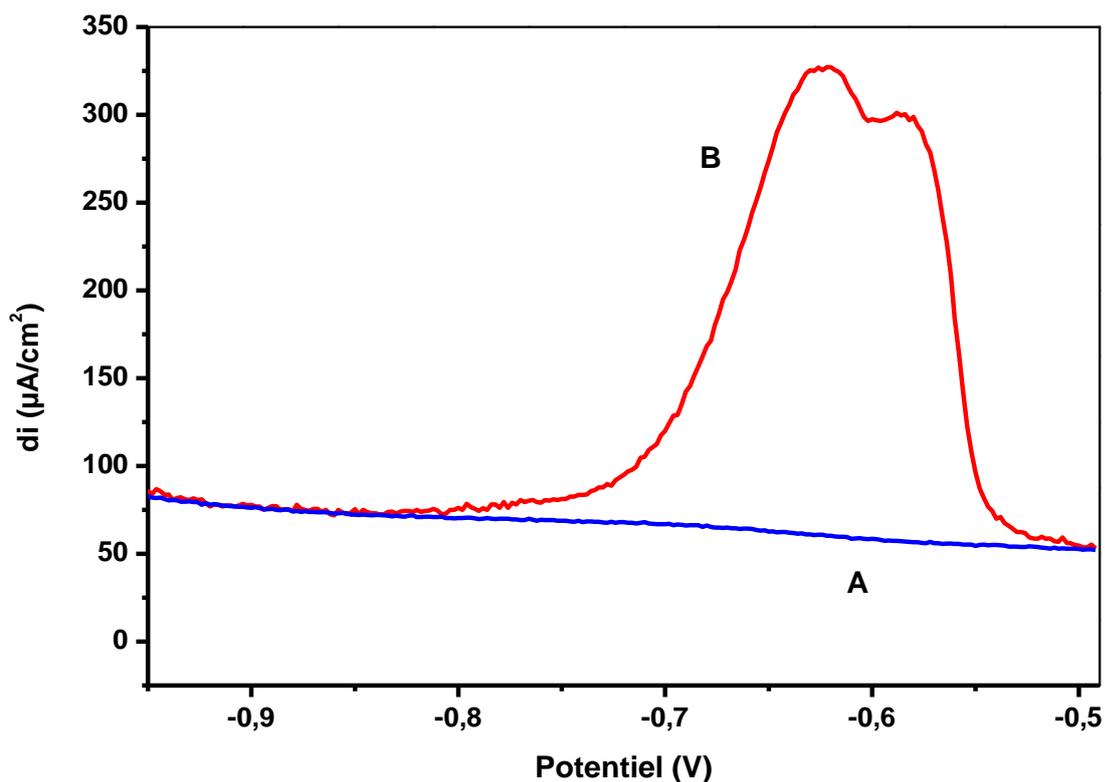
La **Figure 32 (A)**, présente le VC enregistré à la surface de l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en milieu électrolytique, en absence du plomb aucun pic n'est observé. Alors que lorsque l'électrode est chargée par du plomb, après accumulation dans une solution contenant  $0,3 \text{ mmol.l}^{-1}$  du plomb, nous constatons l'apparition de 2 pics red/ox le premier dans le sens de balayage anodique à environ  $-0,5 \text{ V}$ , qui peuvent être attribués à l'oxydation du plomb, le second vers  $-0,76 \text{ V}$  qui correspond à la réduction des ions  $\text{Pb}^{2+}$  à la surface de l'électrode.



**Figure 32: Voltammogrammes cycliques obtenus par l'électrode CPE-NP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en absence (A) et en présence (B) de  $0,3 \text{ mmol/l}$  du plomb dans  $0,1\text{M}$  de NaCl avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

La Figure 33, donne les voltammogrammes à ondes carrées, enregistrées à la surface de l'électrode CPE-NP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  chargée en  $\text{Pb}^{2+}$ , après accumulation dans une solution contenant  $0,3 \text{ mmol/l}$  du  $\text{Pb}^{2+}$  (courbe B) et en absence des ions  $\text{Pb}^{2+}$  (courbe A).

D'après la figure nous pouvons constater que la présence des ions du plomb dans la solution électrolytique se manifeste par l'apparition d'un pic bien défini vers environ  $-0,6 \text{ V}$ , ce pic correspond à la résultante des deux pics red/ox apparus en voltammétrie cyclique enregistrée dans les mêmes conditions



**Figure 33: Voltammogrammes à ondes carrée enregistrées pour CPE-NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en absence (A) et en présence (B) de 0,3 mmol/l du plomb dans 0,1M de NaCl.**

En se basant sur les résultats précédents, on constate que l'électrode CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant une capacité électrochimique a adsorbé les ions de plomb sur sa surface en raison de la présence d'un nombre important des sites actifs.

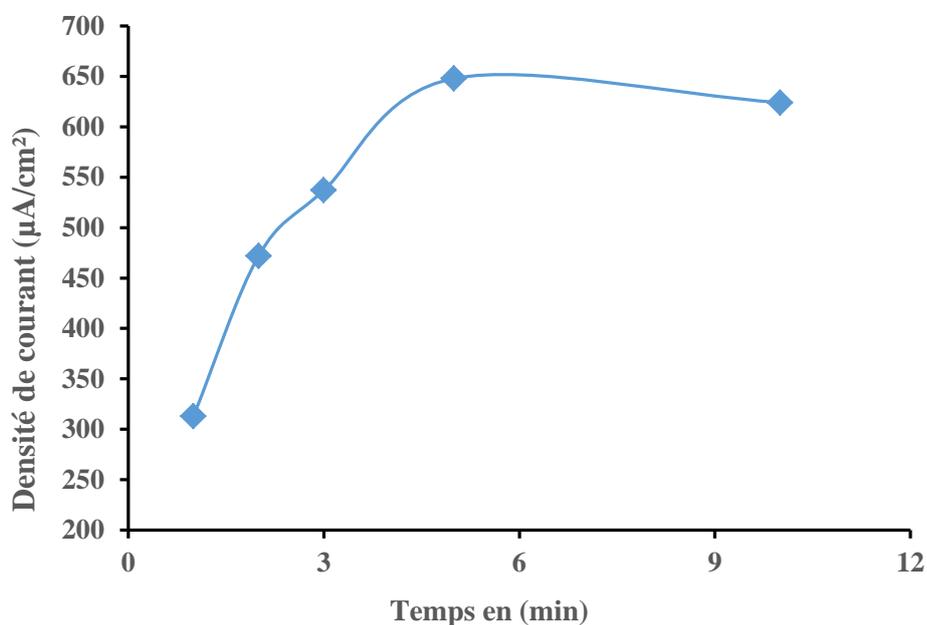
#### **I.1.2.2.2 Optimisation des conditions expérimentales**

Nous avons optimisé différentes conditions expérimentales, afin d'obtenir la meilleure sensibilité de l'électrode CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à la reconnaissance des ions de plomb. Ces différentes conditions ont été étudiées en mesurant les intensités des pics de courant en fonction des différentes conditions telles que le pH, le temps de pré-concentration et la vitesse de balayage.

##### **A. Influence du temps d'accumulation**

L'étape d'accumulation est cruciale pour la cinétique de réduction des ions de plomb à la surface de l'électrode, ainsi que pour les analyses sur des sites réels. A cet effet, la variation du temps d'accumulation a été étudiée, dans une solution électrolytique contenant 0.3 mmol.l<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> de  $Pb^{2+}$  dans l'intervalle de temps compris entre 1 et 10 min. La Figure 34 illustre l'influence du temps de préconcentration sur la densité de courant du pic de réduction des ions de plomb.



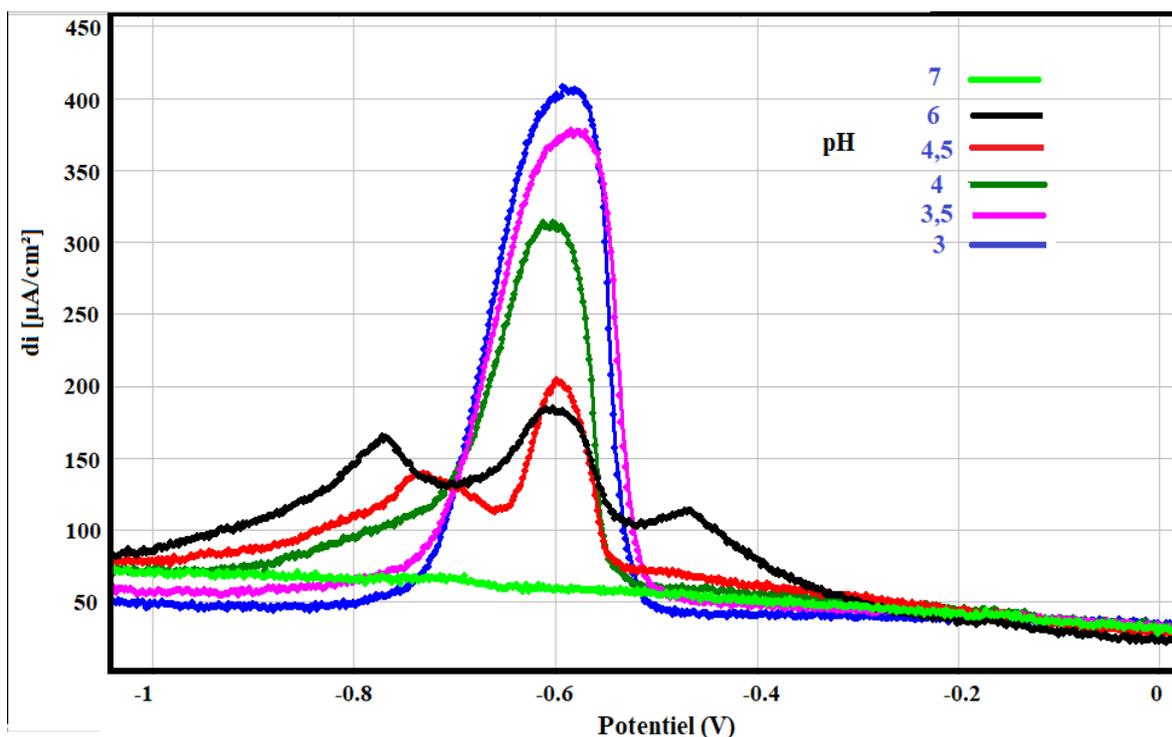
**Figure 34: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation du plomb ( $0,3 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) dans NaCl ( $0,1M$ ), pour CPE/NP- $Al_2O_3$**

Nous constatons que les densités de courant de pic augmentent graduellement pendant les 5 premières minutes. Après 5 min d'accumulation, elles deviennent presque constantes en raison de la saturation probable de la surface de l'électrode CPE/NP- $Al_2O_3$ .

Le temps de préconcentration qui sera retenu pour la suite de ces manipulations est donc égal à 5 minutes.

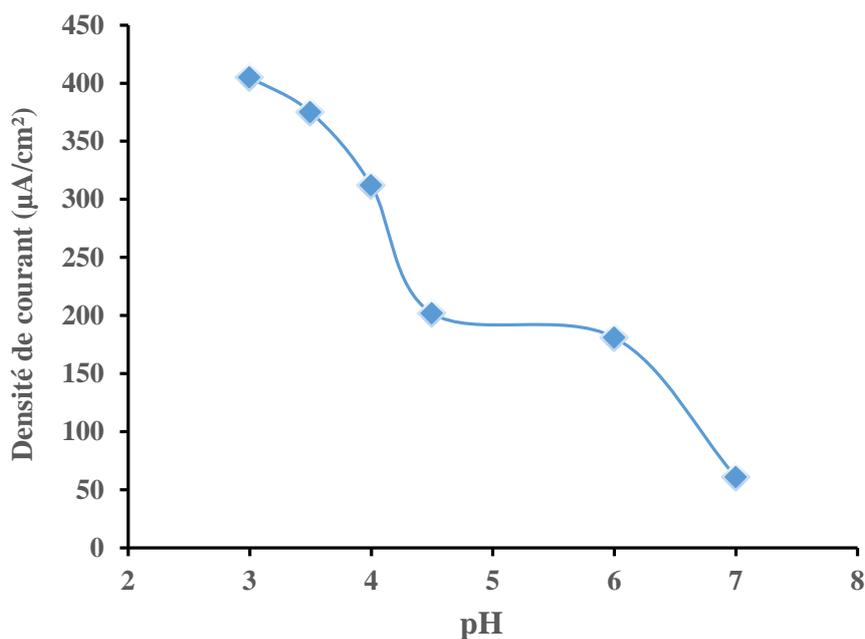
## B. Influences de pH

L'effet du pH de la solution joue un rôle important pour l'optimisation des paramètres de l'étude. L'influence du pH de la solution électrolytique NaCl ( $0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ ), sur la densité du courant du pic de réduction des ions  $Pb^{2+}$ , a été examinée par la voltammétrie à ondes carrées dans l'intervalle de pH variant de 3 à 7 (Figure 35). Les différents pH de cette solution ont été ajustés avec des solutions d'HCl et de NaOH.



**Figure 35:** Voltamogrammes à ondes carrées enregistrés sur l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - en présence de (0,3 mmol/l)  $\text{Pb}^{2+}$ , à pH compris entre 3 et 7 dans 0,1M NaCl.

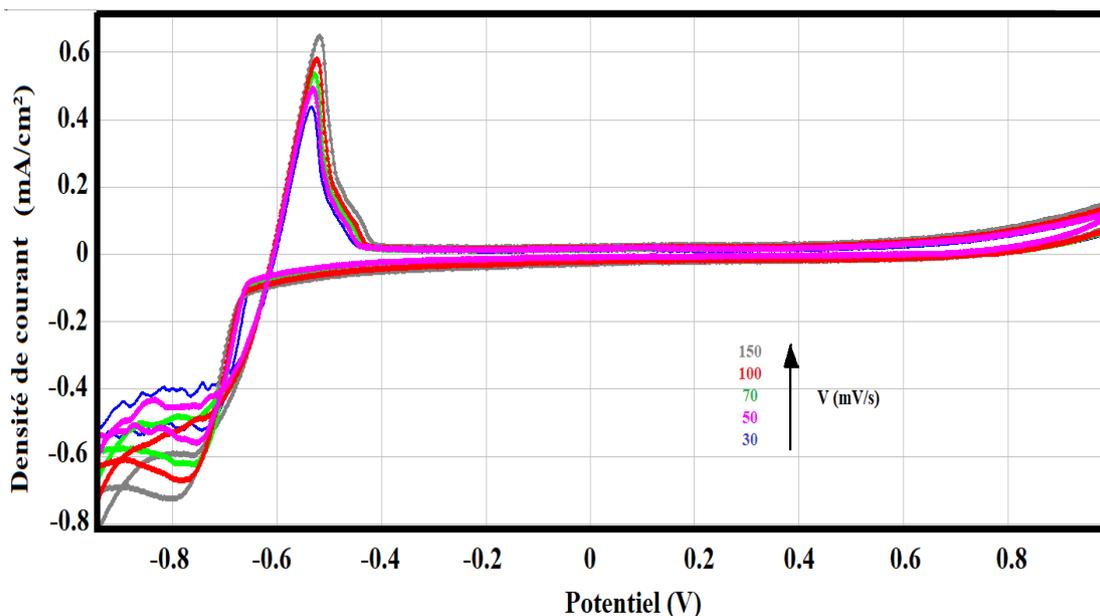
La Figure 36 montre le diagramme de la densité du courant en fonction du pH de la solution, les densités de courant les plus élevées sont obtenues à pH acide (pH=3), la ou les ions  $\text{Pb}^{2+}$  sont stables, l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède une activité vis-à-vis du comportement électrochimique des ions  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Figure 36: Influence du pH sur la réponse électrochimique du plomb sur CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de 0,3 mmol l<sup>-1</sup> de Pb<sup>2+</sup>.**

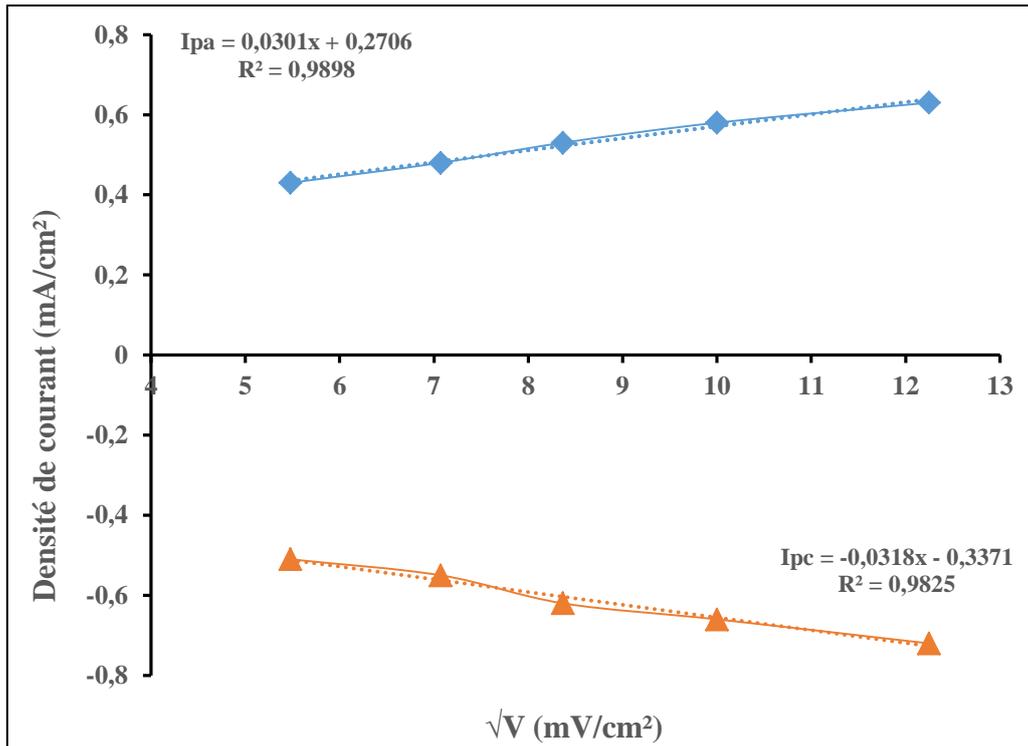
### C. Effet de vitesse de balayage

La Figure 37, montre des voltamogrammes cycliques, enregistrés par l'électrode de carbone graphite modifiée par NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à différentes vitesses de balayage (de 30 à 150 mV.s<sup>-1</sup>), en milieu électrolytique NaCl contenant 0,3 mmol.l<sup>-1</sup> du plomb. L'effet de la vitesse de balayage est remarquable sur la densité du courant des pics redox du plomb.



**Figure 37: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence d'ions Pb<sup>2+</sup> a 0,30 mmol.l<sup>-1</sup> dans une solution de NaCl a 0,1M (pH=3) à différentes vitesses de balayage.**

D'après les voltamogrammes cycliques de la Figure 37, nous constatons que les densités du courant des pics augmentent au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente. Plus la vitesse de balayage devient importante, plus la surface de l'électrode libère des sites actifs.



**Figure 38: Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydoréductions et du plomb obtenus par VC à la surface de CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

La Figure 38 représente la variation de la densité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage. On constate que les intensités des pics anodiques et cathodiques varient linéairement avec la vitesse de balayage.

#### **D. Influence de la concentration**

Les Figures 39 et 40 montrent les voltamogrammes cycliques et les voltamogrammes à ondes carrée enregistrés par l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en milieu électrolytique NaCl (0,1 M), après accumulation dans différentes solutions de  $\text{Pb}^{2+}$  à différentes concentrations. Nous constatons que les densités de courant des pics d'oxydation augmentent linéairement avec la concentration en ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Une droite d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0,3 et 1,5  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  puis reportée sur la **Figure 41**.

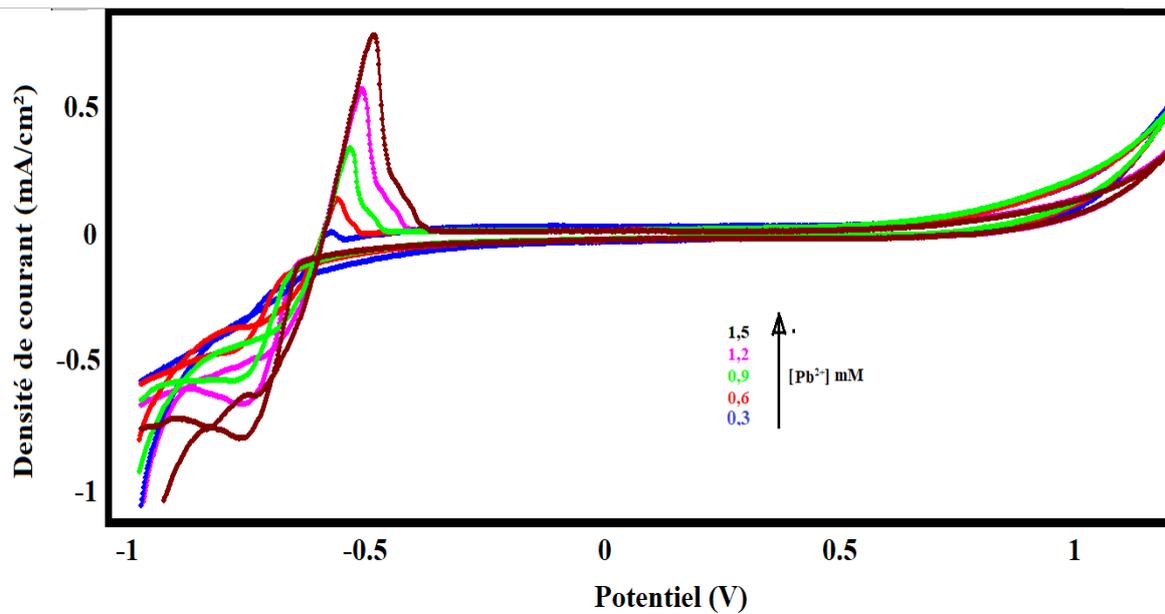


Figure 39: Voltamogrammes cycliques enregistrées pour CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chargées de différentes concentrations du plomb dans 0,1 M de NaCl à  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

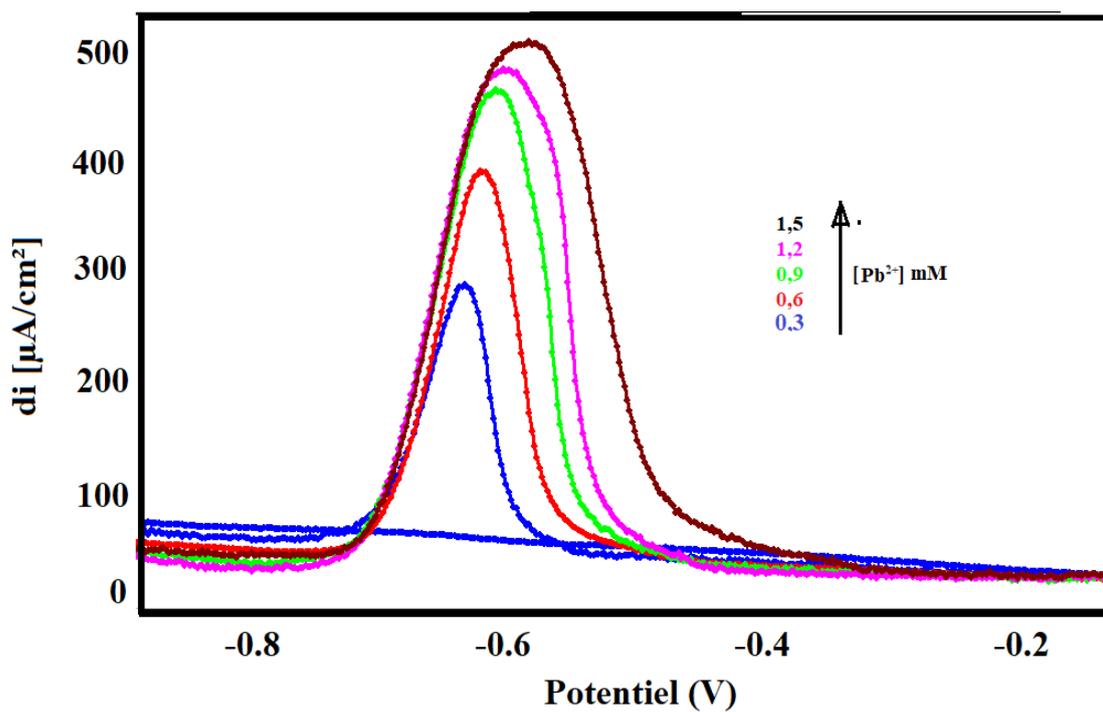
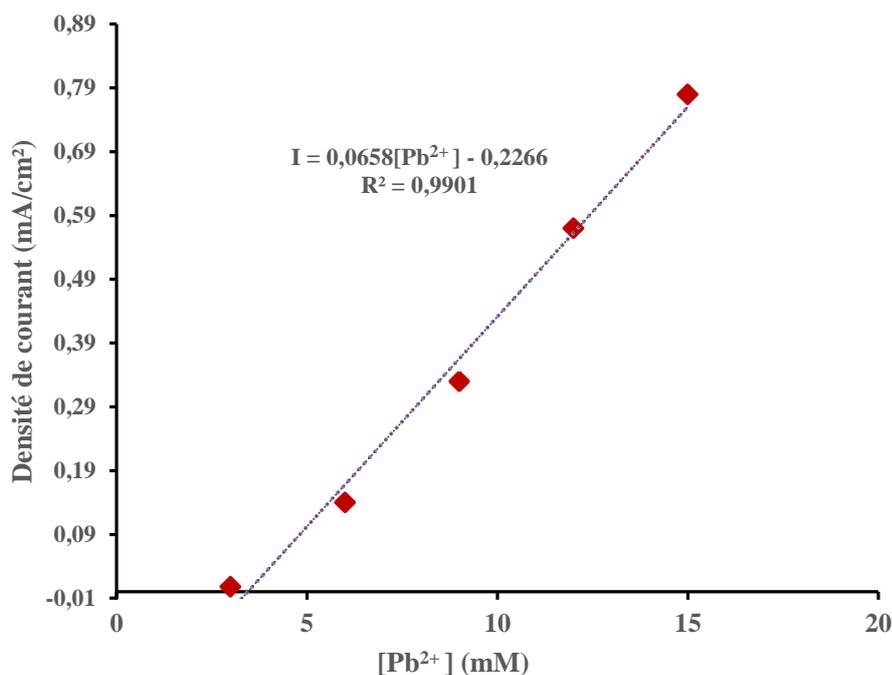


Figure 40: Voltamogrammes à ondes carrées de différentes concentrations du plomb dans 0,1 M de NaCl sur l'électrode CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure 41: Courbe de calibration.**

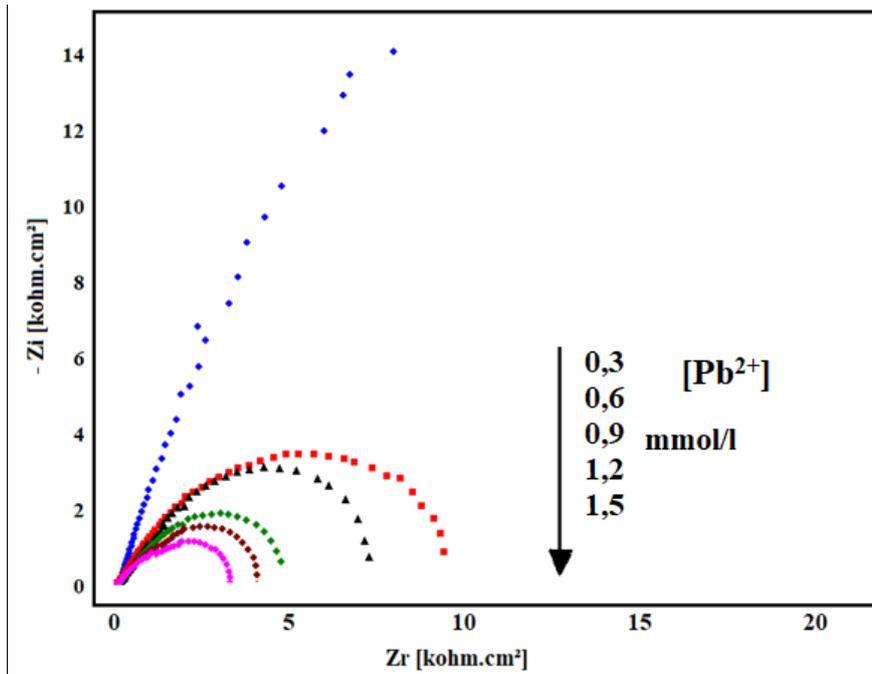
La relation entre l'intensité du pic et la concentration en ions  $Pb^{2+}$ , obtenue est la suivante :

$$I_p \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 0,0658 [Pb^{2+}] \text{ mmol.l}^{-1} - 0,2266 \quad R^2=0,9901$$

A partir de la courbe d'étalonnage, nous avons déduit les paramètres analytiques, tel que la limite de détection et la limite de quantification qui sont respectivement de  $2,02 \cdot 10^{-7}$  et  $6,75 \cdot 10^{-7}$ , selon Miller-Meller.

#### **E. Influence de la concentration des ions Pb(II) sur les diagrammes de spectroscopie d'impédance**

Le diagramme d'impédance tracé sur l'échelle de Nyquist, enregistré dans le milieu électrolytique après le séjour de l'électrode dans une solution contenant les ions  $Pb^{2+}$  à différentes temps de préconcentrations, est illustré dans la **Figure 42**. L'illustration montre que les diagrammes d'impédance présentent une forme de demi-boucle qui apparaît à haute fréquence, nous constatons que la présence des ions  $Pb^{2+}$  dans la solution entraîne la diminution du diamètre de la demi boucle qui correspond à la diminution de la résistance de transfert de charge [7] : plus la concentration augmente plus la résistance diminue ce qui confirme les résultats obtenus précédemment. Cette demi boucle apparaît à haute fréquence est attribuée à l'échange des électrons.



**Figure 42: Diagramme d'impédance Nyquist enregistré à différentes concentrations du plomb sur l'électrode CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

### I.1.2.2.3 Isotherme d'adsorption

Pour comprendre le mécanisme des réactions électrochimiques entre la surface de notre électrode et l'ion métallique, il est très important de connaître les isothermes d'adsorption [8].

Afin d'évaluer le processus d'adsorption des cations à la surface, nous avons obtenu les résultats de Langmuir et Temkin par spectroscopie d'impédance électrochimique respectivement selon les **équations (12) et (13)** suivantes :

$$\frac{C_{\text{electro}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{electro}} \quad (12)$$

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln } K_0 C_{\text{electro}} \quad (13)$$

Avec :  $\theta$  est le degré d'attaque de la surface,  $C_{\text{electro}}$  est la concentration des ions dans l'électrolyte,  $K_0$  constant d'adsorption de Temkin et  $K_{\text{ads}}$  la constante d'équilibre d'adsorption

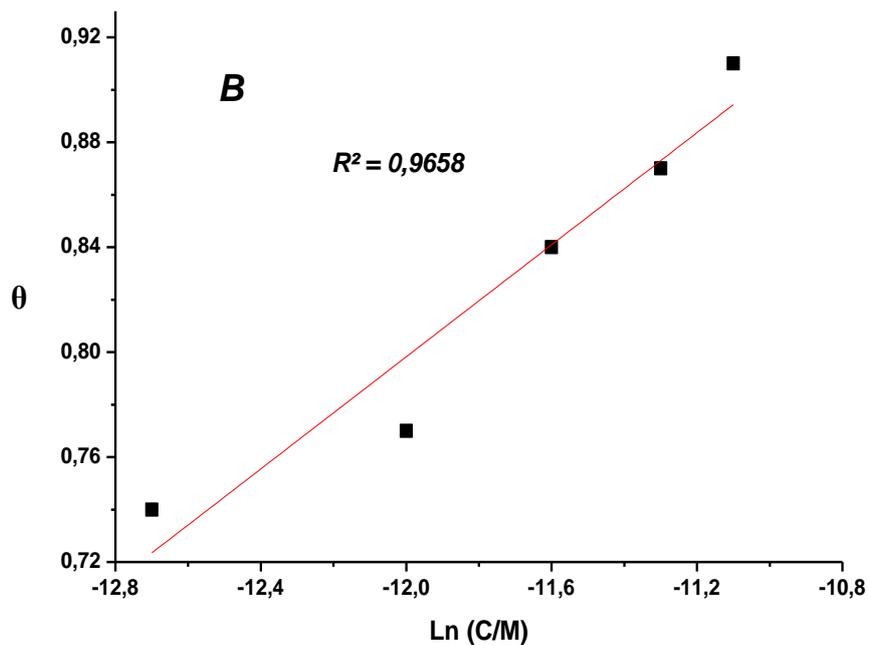
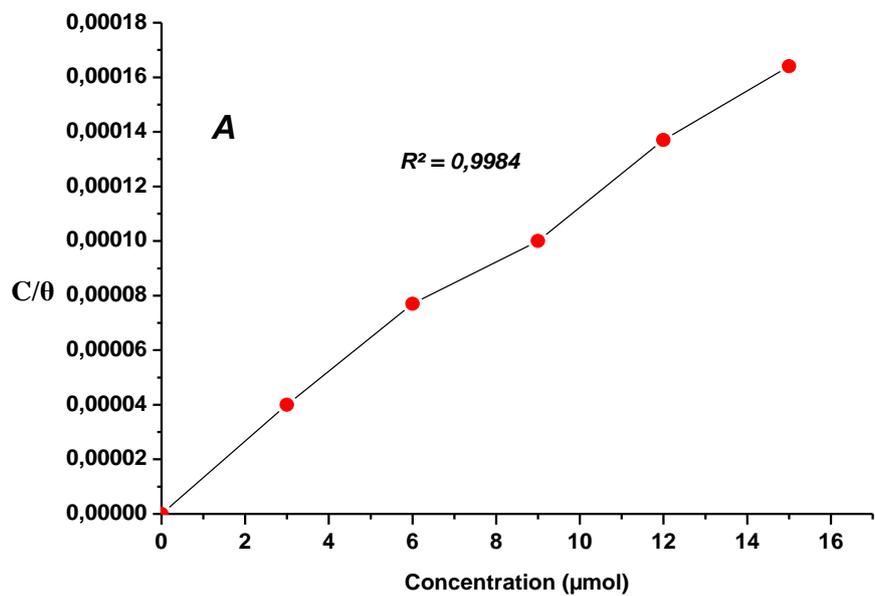
Les valeurs de  $\theta$  ont été calculées en utilisant les résultats obtenus à partir de l'impédance selon l'équation (14) suivante [12] :

$$\theta = \frac{(R_{ct}^0 - R_{ct})}{R_{ct}^0} \quad (14)$$

Où  $R_{ct}^0$  et  $R_{ct}$  sont les valeurs de résistance au transfert de charge en absence et en présence

de 4-nitrophenol respectivement.

Les données d'équilibre pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la surface de notre électrode ont été testées avec deux modèles isothermes d'adsorption (isotherme de Langmuir et Temkin) **Figures 43 (A et B)**. Sur la base de la valeur du coefficient de corrélation des deux isothermes d'adsorption, on constate que le coefficient linéaire ( $R^2 = 0,9984$ ) du modèle de Langmuir qui est proche de 1, ceci confirme que l'adsorption de  $Pb^{2+}$  sur la surface de l'électrode CPE/NP- $Al_2O_3$  obéit au modèle isotherme de Langmuir. Ce modèle a été appliqué à l'estimation de la capacité d'adsorption maximale correspondant à la couverture complète d'une monocouche à la surface de l'électrode.



**Figure 43: (A) Courbe d'adsorption de Langmuir (B) Courbe d'adsorption de Temkin pour CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans une solution de NaCl 1,0 M contenant différentes concentrations des ions Pb<sup>2+</sup>.**

La représentation graphique de  $C/\theta$  en fonction de  $C$  nous permet de calculer la valeur de  $K_{ads}$ . Cette constante d'équilibre du processus d'adsorption  $K_{ads}$  est associée à l'énergie libre d'adsorption standard,  $\Delta G_{ads}^0$ , donnée par l'équation (15) suivante :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (15)$$

Avec  $R$  : la constante des gaz et

$T$  : la température absolue de l'expérience

La valeur 55,5 : la constante d'adsorption.

D'après la **Figure 43 A**, nous avons déterminé la valeur de  $K_{ads}$ , qui est de la valeur  $3 \times 10^5$  M. Pour la température de 25 °C, la valeur calculée de l'énergie libre d'adsorption standard de substance plomb était de -41,6 kJ mol<sup>-1</sup>. La nature exothermique du processus d'adsorption est confirmée par la valeur négatives de  $\Delta G_{ads}^0$ , ces valeurs indiquent que l'adsorption des ions métalliques sur CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est spontanée.

En général, la valeur de  $\Delta G_{ads}^0$  est inférieure à -20 kJ/mol, correspond à la physisorption, tandis que la valeur supérieure à -40 kJ/mol sont associées à la chimisorption due au partage ou au transfert d'électrons pour former un type de liaison coordonnée (Chimisorption) [9]. Ensuite, selon l'équation (15), nous avons calculé l'enthalpie libre  $\Delta G_{ads}^0 = -41,6$  kJ/mol. On peut donc conclure que l'adsorption de plomb à la surface de l'électrode CPE/NP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus chimique que physique [10].

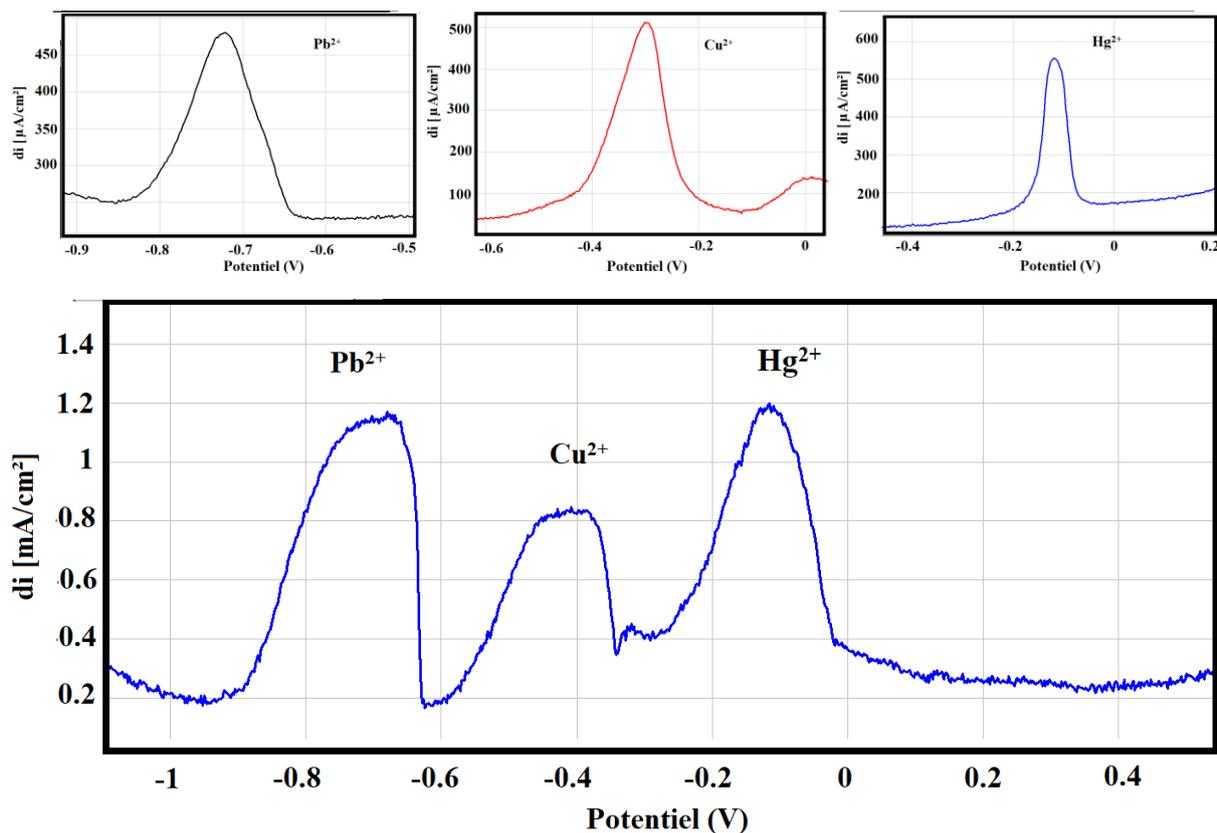
#### 1.1.2.2.4 Etude de l'interférence

Afin d'étudier l'effet d'interférence de différents ions sur la position du pic redox, correspondent à l'oxydo-réduction des ions Pb<sup>2+</sup>, nous avons introduits dans la solution de pré-concentration 3 ions minutieusement choisis, pour leurs rayons ioniques proches tels que, les ions Cu<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup>.

Les voltammogrammes à ondes carrée obtenus sont illustrés par la **Figure 44**. L'effet d'interférence est manifeste par un léger déplacement des potentiels des pics et les densités de courant sont augmentées.

#### 1.1.3 Application analytique sur les eaux de distribution

En raison de l'utilisation, parfois irrationnelle, d'engrais et de pesticides par les agriculteurs pour augmenter la productivité de la parcelle, un suivi de la qualité des eaux souterraines dans la région de Béni Mellal est nécessaire. La nappe phréatique pouvaient être contaminées par des produits toxique tels que les métaux lourds ainsi la qualité de l'eau potable.



**Figure 44: Effet des interférences des trois cations étudiés en milieu NaCl, sous les conditions optimales**

Afin de démontrer l'efficacité électro-analytique et la sensibilité du capteur NP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CPE}$ , dans un échantillon réel, nous avons effectué des analyses des ions plomb (II) et mercure (II) dans l'eau du robinet dans des conditions optimales.

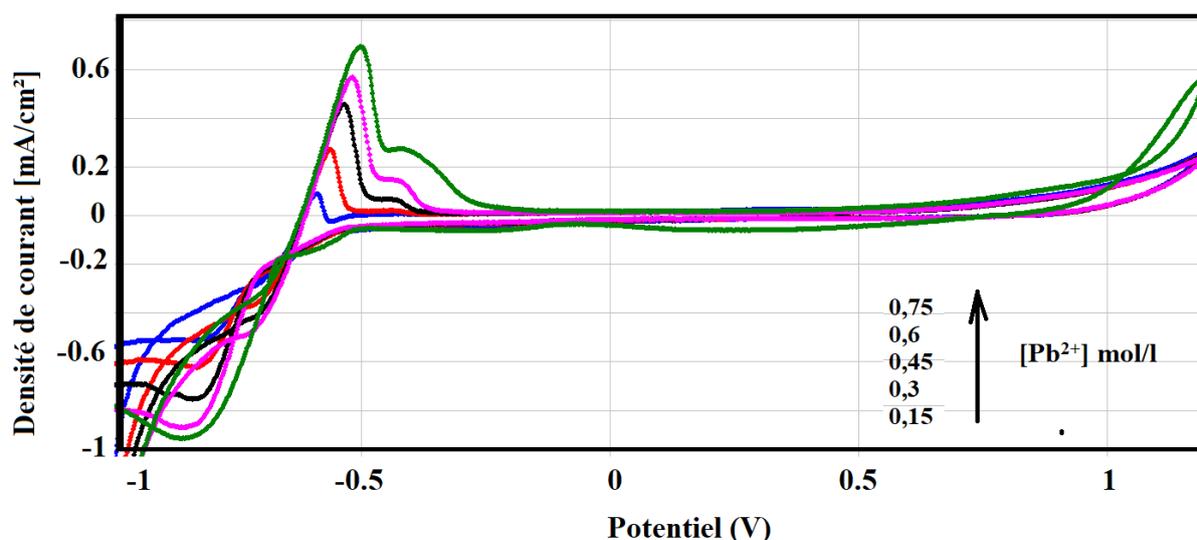
### 1.1.3.1 Protocole de manipulations

Nous avons établi les conditions optimales en se basant sur la variation de l'intensité du pic maximale du courant en fonction de la variation des paramètres physico-chimiques, notamment le temps de pré concentration, le pH de la solution et le pourcentage du matériau NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Après optimisation des paramètres physico-chimiques, les courbes d'étalonnage ont été obtenues en faisant varier la concentration des ions. Toutes les expériences ont été réalisées à une température ambiante.

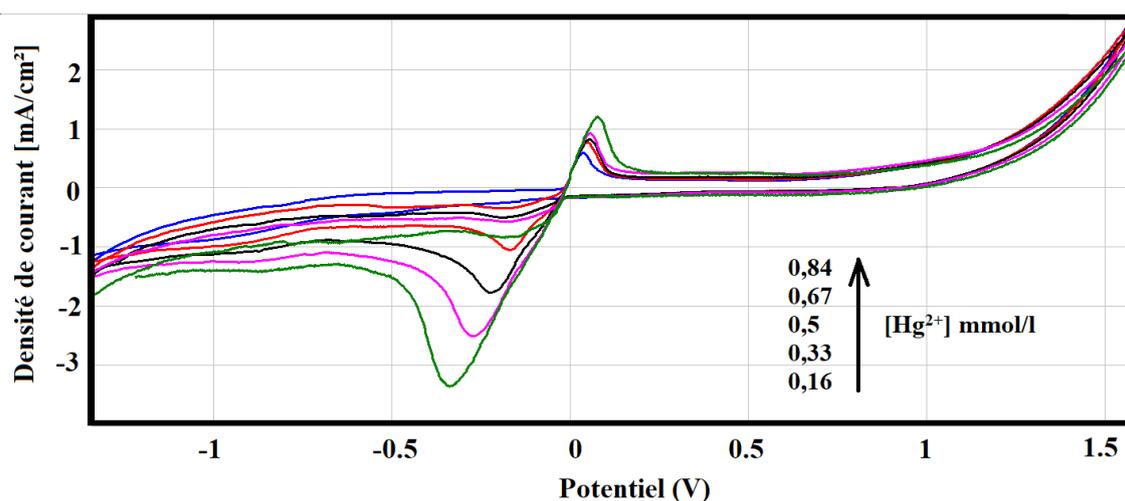
Nous avons utilisé la technique de la voltammétrie **cyclique (CV)** pour étudier le comportement électrochimique du polluant cationique  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  à la surface de l'électrode de travail.

### I.1.3.2 Résultats et discussions

Dans les conditions optimales, nous représentons les voltammogrammes cycliques enregistrés par l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'eau du robinet contenant différentes concentrations du plomb (**Figures 45**) et du mercure (**Figures 46**). Nous notons que la présence des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans le milieu est interprétée par l'apparition des pics redox.

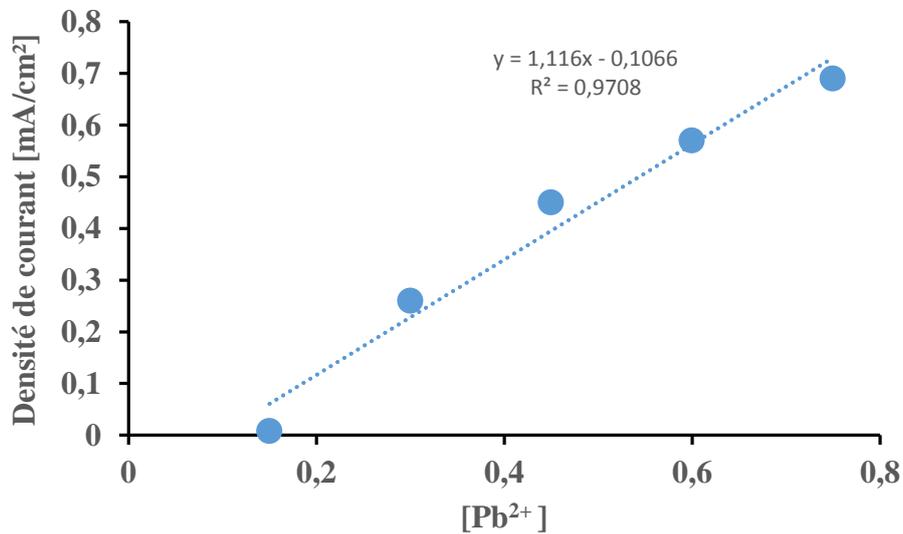


**Figure 45:** Voltammogrammes cycliques enregistrés sur CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en milieu électrolytique, en présence des ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans l'eau de robinet dans le milieu

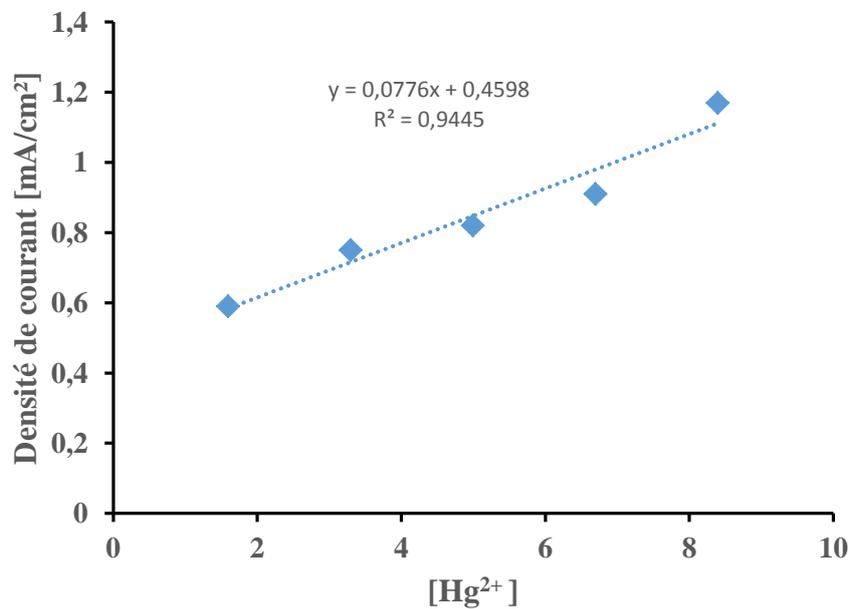


**Figure 46:** Voltammogrammes cycliques enregistrés sur CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en milieu électrolytique, en présence des ions  $\text{Hg}^{2+}$  dans l'eau de robinet dans le milieu

D'après les **Figures 47 et 48**, on constate également une augmentation de la densité de courant des pics avec la concentration des ions ( $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ ) qui peut justifier par l'existence d'un nombre infini des sites actifs à la surface de l'électrode CPE/NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure 47: Représentation graphique de l'intensité du courant en fonction de la concentration ajoutée du plomb.**



**Figure 48: Représentation graphique de l'intensité du courant en fonction de la concentration ajoutée de mercure.**

D'après les courbes des calibrations on déduit les paramètres analytiques résumés dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3: Résultats pour la mesure du  $Pb^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  dans l'eau du robinet obtenue dans des conditions optimales.**

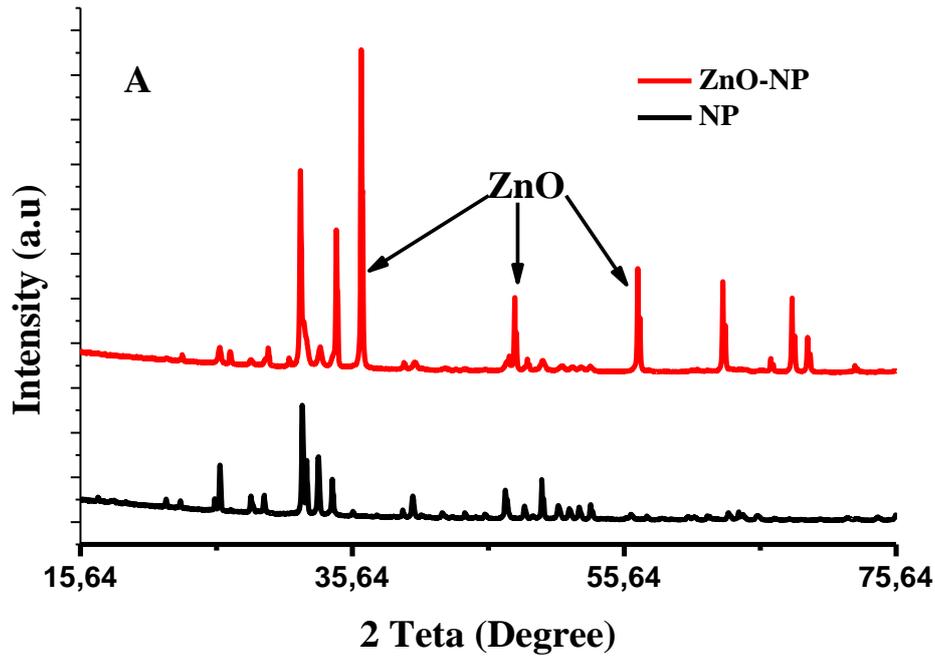
Échantillon	Test substance	LD	LQ	$R^2$
l'eau du robinet	$Pb^{2+}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$3,15 \cdot 10^{-7}$	0,9708
	$Hg^{2+}$	$8,61 \cdot 10^{-8}$	$2,87 \cdot 10^{-7}$	0,9445

## I.2 Étude du phosphate naturel dopé par ZnO

### I.2.1 Caractérisation de la poudre synthétisée NP-ZnO

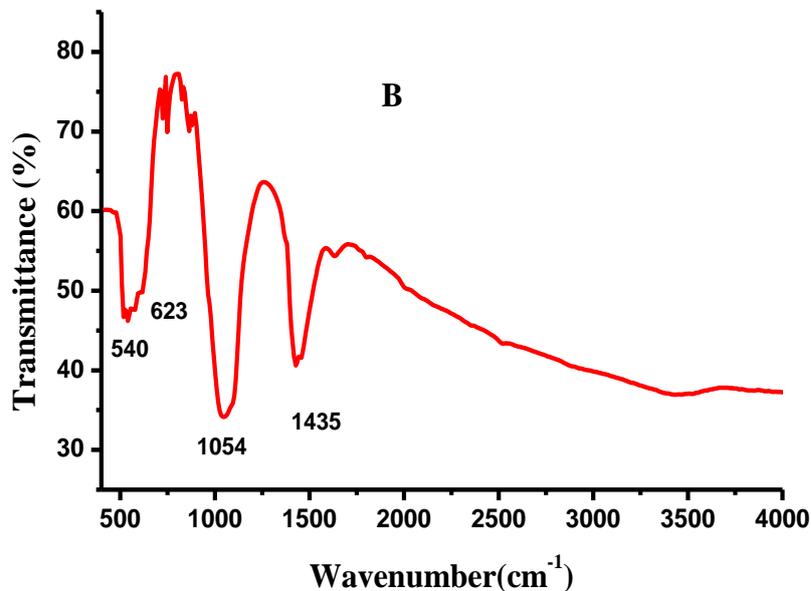
Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre synthétisée a été étudié en utilisant le programme informatique DICVOL [10]. Il a été associé à une structure hexagonale d'apatite. Les paramètres du réseau de la structure hexagonale actuelle sont  $a = 9,29 \text{ \AA}$  et  $c = 6,83 \text{ \AA}$ . Ces dernières années, Kaneda et al [12] ont montré que l'imprégnation de l'apatite avec du zinc n'endommage pas sa structure. En revanche, cet élément a été inséré dans des macromolécules d'apatite formant une coordination tétraédrique avec quatre atomes d'oxygène de l'apatite. La **Figure 49** illustre le diffractogramme RX de poudre calcinée **NP-ZnO**, il montre qu'un grand nombre de nouvelles raies de rayons X apparaissent avec le changement d'intensité des raies de phosphate naturel.

Les nouvelles raies les plus intenses correspondent à l'apparition d'oxydes de zinc, ce qui montre que la réaction en phase solide entre le chlorure de zinc supporté et le phosphate de calcium a lieu pendant le processus de décomposition du chlorure.



**Figure 49 : Image de DRX du phosphate naturel avant et après le dopage de ZnO.**

La **Figure 50**, illustre le spectre IR du phosphate naturel, après addition d'oxyde de zinc. En premier lieu, nous constatons que les bandes caractéristiques du phosphate ont des pics plus élevés à 570, 606 et la bande observée à  $1046\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'oxyde métallique. La bande à  $1425\text{ cm}^{-1}$  est associée à l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

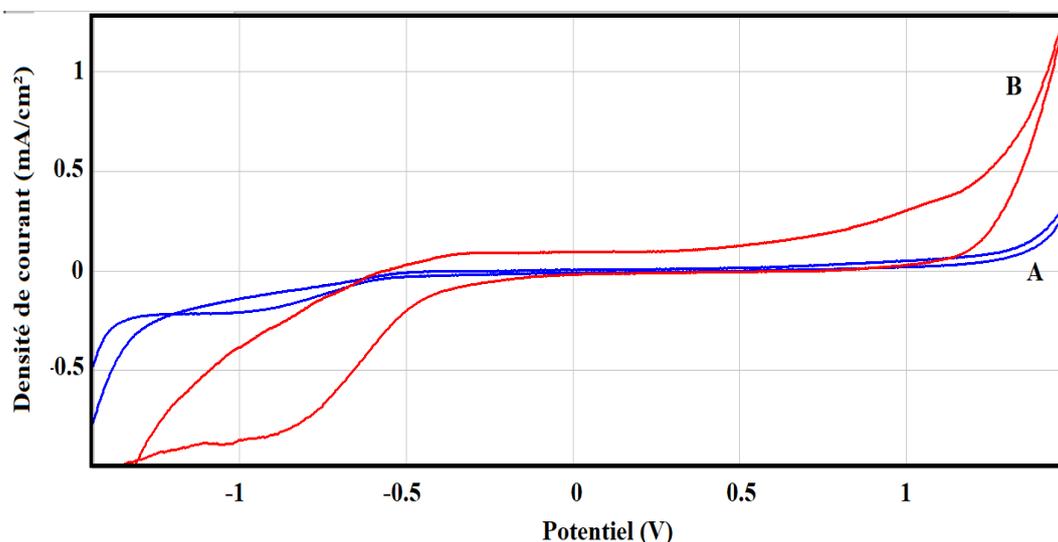


**Figure 50 : Spectre FT-IR du NP-ZnO**

## I.2.2 Détection du cadmium par CPE/NP-ZnO

### I.2.2.1 Comportement électrochimique de l'électrode modifiée (CPE)

La **Figure 51** montre les voltamogrammes cycliques enregistrés respectivement par l'électrode CPE non modifiée (A) et l'électrode à pâte de carbone modifiée par NP-ZnO (B).



**Figure 51: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE (A) et CPE/NP-ZnO (B) dans 0,1M de NaCl, avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .**

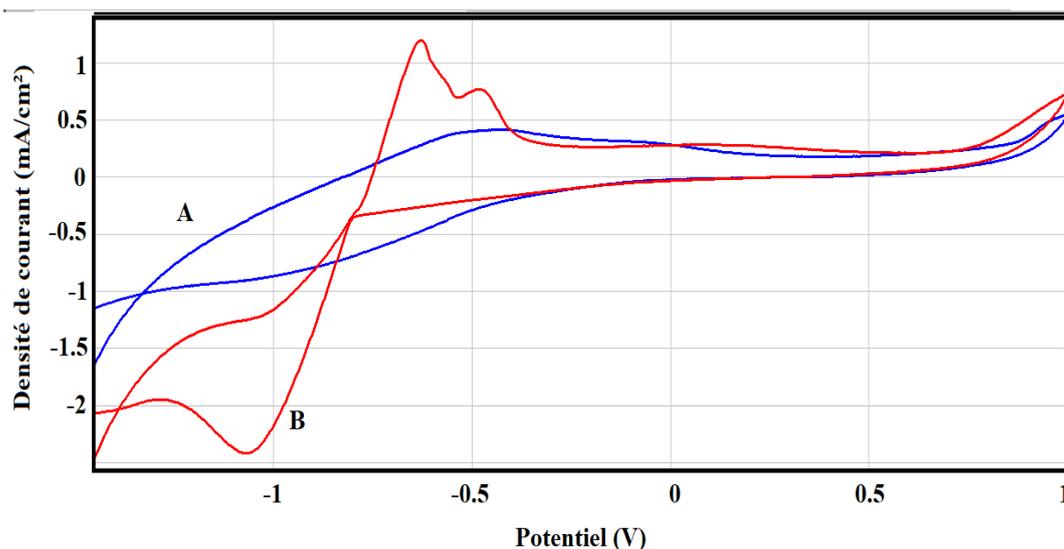
On constate que le voltamogramme enregistré a changé d'allure en présence du NP-ZnO, ce qui correspond à une modification de la morphologie de la surface. Ce qui suggère que NP-ZnO est effectivement déposée à la surface du CPE.

### I.2.2.2 Etude électrochimique

Nous avons étudié la réponse électro-analytique des ions du cadmium par l'électrode à pâte de carbone modifiée par NP-ZnO en utilisant la technique de voltammétrie cyclique dans une plage de potentiel comprise entre -1,5 à +1,0 V en absence et en présence de  $0,42 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  du cadmium, à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (**Figure 52**).

On constate que l'électrode à pâte de carbone modifiée par NP-ZnO n'a montré aucun pic d'oxydation/réduction en l'absence du cadmium. **Figure 52 (A)**. Par contre en présence de ces ions dans l'électrolyte, On observe la présence de deux pics redox des ions  $\text{Cd}^{2+}$  (**B**).

La phase de pré-concentration nous a permis de constater, après accumulation des ions du cadmium, l'apparition d'un pic d'oxydation du cadmium à -0,55 V et un pic de réduction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  à environ -1 V, ce qui nous a permis d'affirmer que les ions de cadmium étaient effectivement adsorbés à la surface de l'électrode (**Figure 52**).



**Figure 52: Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE/NP-ZnO en absence (A) et en présence (B) de 0,42 mmol/l de Cd(II) dans 0,1M de NaCl,  $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .**

D'après les résultats obtenus ci-dessus nous avons suggéré le mécanisme suivant pour l'électrode de NP-ZnO proposé :

**a. L'étape d'accumulation :**  $(\text{Cd}^{2+})_{\text{solution}} + (\text{NP-ZnO})_{\text{surface}} \rightarrow (\text{Cd}^{2+}\text{-NP-ZnO})_{\text{adsorption}}$

**b. Etape de réduction :**  $(\text{NP-ZnO-Cd}^{2+})_{\text{adsorption}} + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{NP-ZnO-Cd}^0)_{\text{adsorption}}$

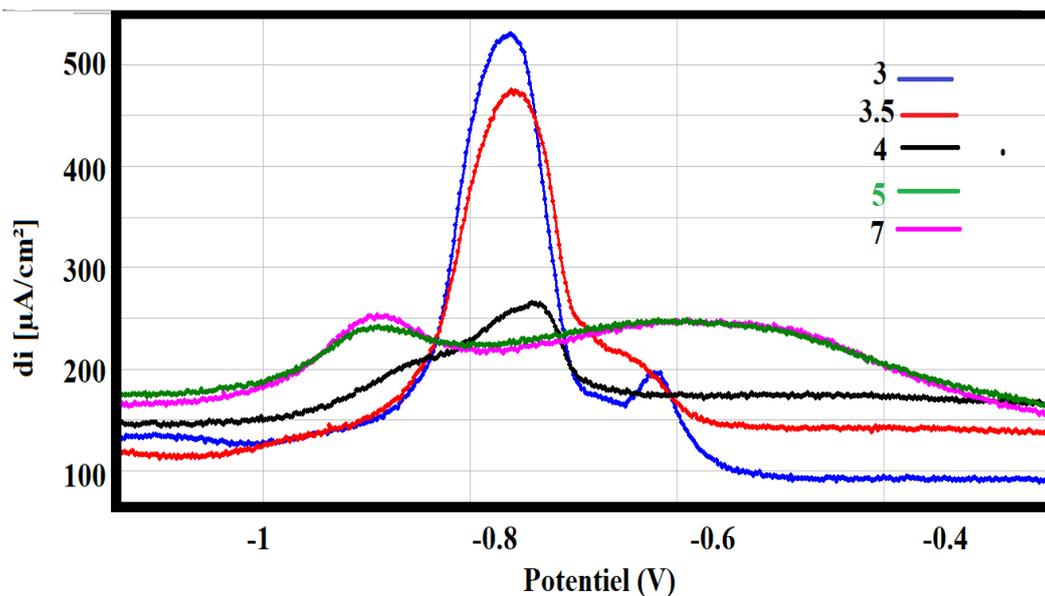
**c. Etape de Rédissolution anodique :**  $(\text{NP-ZnO-Cd}^0)_{\text{adsorption}} \rightarrow (\text{Cd}^{2+})_{\text{solution}} + (\text{NP-ZnO-})_{\text{surface}} + 2\text{e}^-$

#### I.2.2.2.1 Optimisation des conditions expérimentales

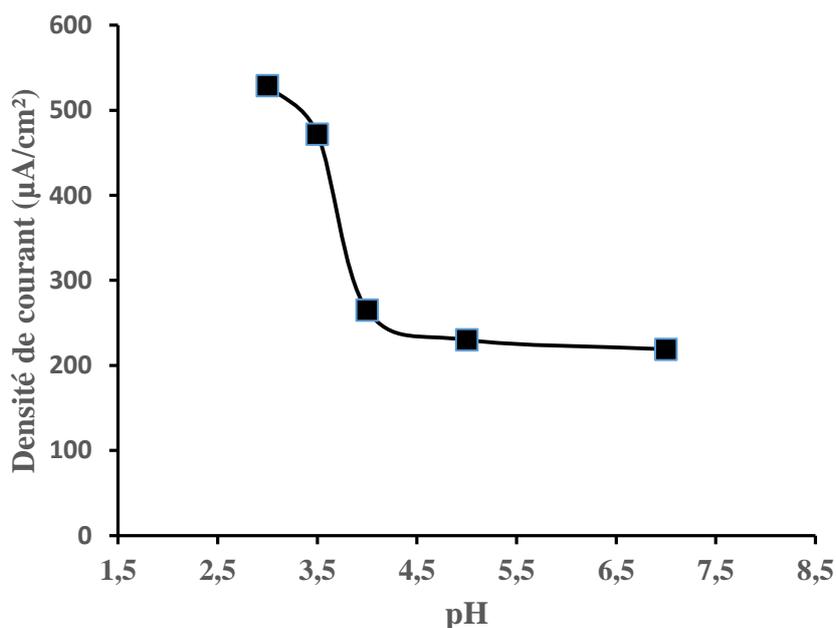
Afin d'obtenir la haute performance de l'électrode de carbone graphite modifiée par NP-ZnO destinée à l'analyse du  $\text{Cd}^{2+}$ , on a étudié et optimisé les différentes variables analytiques comme le pH de l'électrolyte, le temps de pré-concentration et la vitesse de balayage.

##### A. Influence du pH

Nous avons étudiée l'influence de l'acidité de la solution électrolytique sur la réponse de l'électrode par voltammétrie à ondes carrée, les expériences ont été étudiées dans la gamme de pH comprise entre 3 et 7 comme indiqué dans la **Figure 53**. La densité de courant maximale correspond à un pic maximal à  $\text{pH} = 3$ . Lorsque le pH de la solution est supérieur à 3 on constate une diminution de la densité de courant (**Figure 54**). Le  $\text{pH}=3$  a été choisi pour la suite des manipulations.



**Figure 53:** SWV enregistrées pour CPE- NP-ZnO dans une solution de 0,1 M NaCl après préconcentration dans une solution chargée d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,42 \text{ mmol. l}^{-1}$ ), à différentes valeurs de pH.



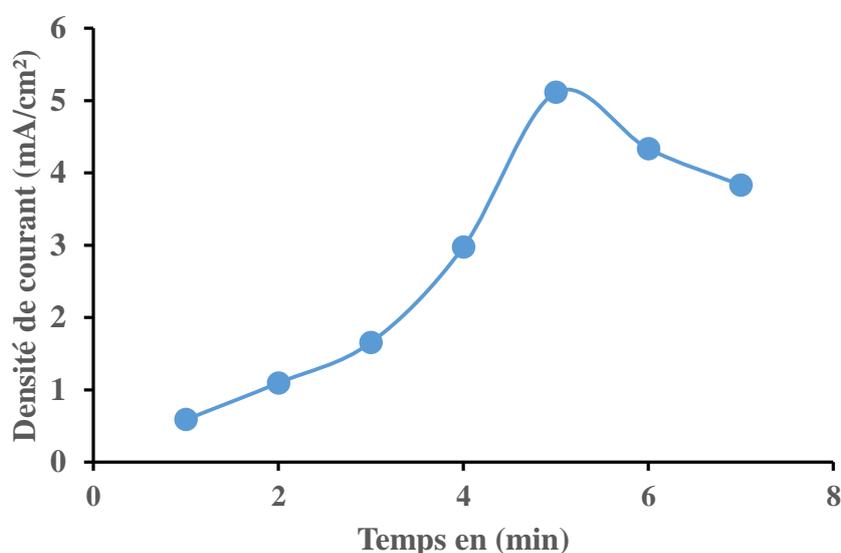
**Figure 54:** Influence du pH sur la réponse électrochimique du cadmium sur CPE/NP-ZnO, dans une solution de NaCl 0,1 M contenant  $0,42 \text{ mmol.l}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ .

La diminution des densités du courants à des valeurs de pH élevées peut être due à l'accumulation d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  à la surface de l'électrode, alors qu'à pH basique la présence de ions hydroxyde conduisent à la formation d'espèces de type  $\text{Cd}(\text{OH})_n$  qui délimitent l'accumulation de ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

## B. Influence du temps d'accumulation

On a étudié l'influence du temps d'accumulation sur l'intensité des pics dans un intervalle de 1 à 7 min dans la solution électrolytique 0,1 M NaCl avec 0,42 mmol l<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup>, afin de développer la relation entre le temps d'accumulation et les intensités de pic courant.

D'après la **Figure 55**, nous constatons que la densité de courant augmente pendant les cinq premières minutes. Au-delà de 5 min, l'intensité des pics de courant diminue, ce phénomène peut être expliqué par la saturation de la surface de l'électrode CPE/NP-ZnO.



**Figure 55: Influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation du cadmium (0,42 mmol l<sup>-1</sup>) dans 0,1M NaCl, V= 100 mV.s<sup>-1</sup> sur CPE/NP-ZnO.**

Le temps de pré-concentration qui sera retenu pour la suite de ces manipulations est donc égal à 5 minutes.

## C. Effet de la vitesse de balayage

La **Figure 56** représente des voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode **CPE/NP-ZnO** dans une solution de NaCl 0,1 M contenant 0,42 mmol/l du cadmium, à différentes vitesses de balayages (30 et 150 mV.s<sup>-1</sup>). On constate que l'effet de la vitesse de balayage sur les densités des courants des pics est remarquable. En effet, lorsque la vitesse de balayage augmente la densité de courant du pic anodique augmente. Plus la vitesse de balayage devient importante, plus la surface de l'électrode libère des sites actifs.

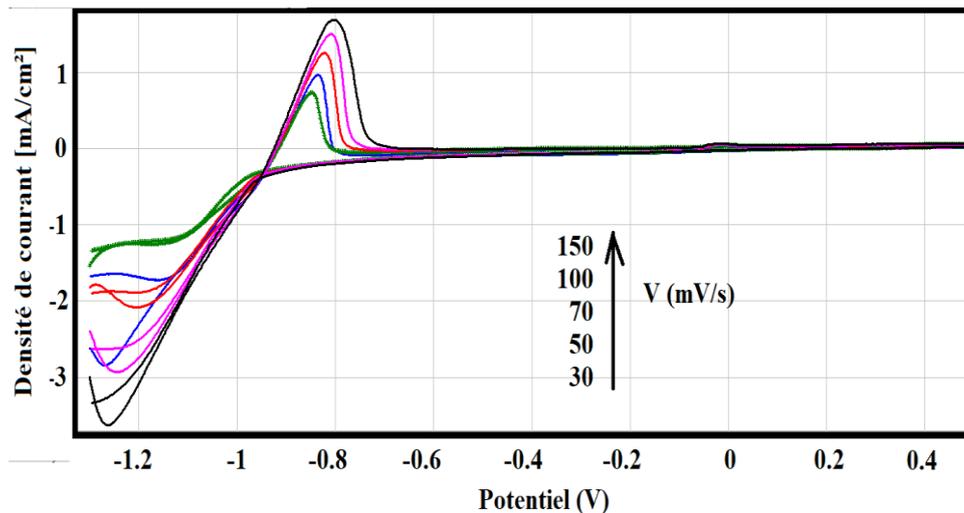


Figure 56: Voltammogrammes cycliques enregistrés par CPE/NP-ZnO avec 5 mM du cadmium dans 0.1M de NaCl à différentes vitesses de balayage de 30 à 150 mV.s<sup>-1</sup>.

La Figure 57 représente l'évolution de la densité de courant du pic anodique avec la vitesse de balayage. En effet, on constate que les intensités des pics anodiques, varient linéairement avec la racine de la vitesse de balayage, dans la gamme comprise entre 30 et 150 mV.s<sup>-1</sup>.

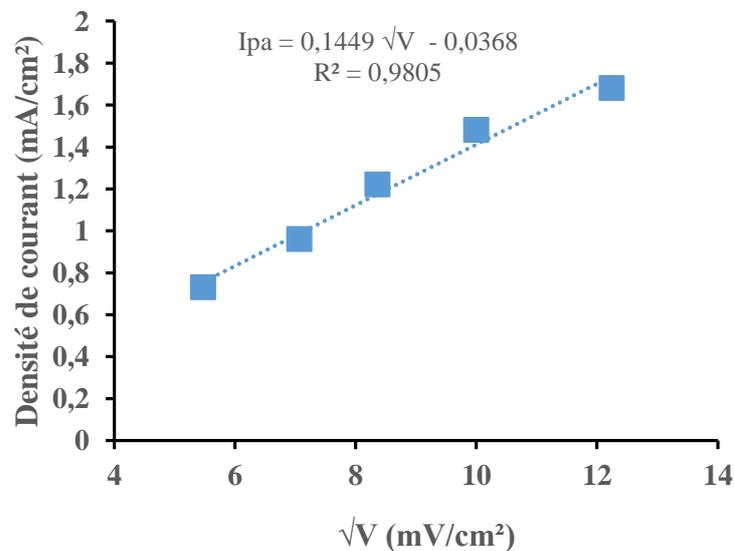


Figure 57: la variation du courant de pic anodique en fonction de la vitesse de balayage.

#### D. Détection du cadmium

Nous avons travaillé dans les conditions expérimentales optimales, l'électrode CPE/NP-ZnO a été testée avec succès pour l'analyse du cadmium en utilisant les voltammogrammes cyclique et les voltammogrammes à ondes carrée pour différentes concentrations du cadmium, comme illustré sur les Figures 58 et 59.

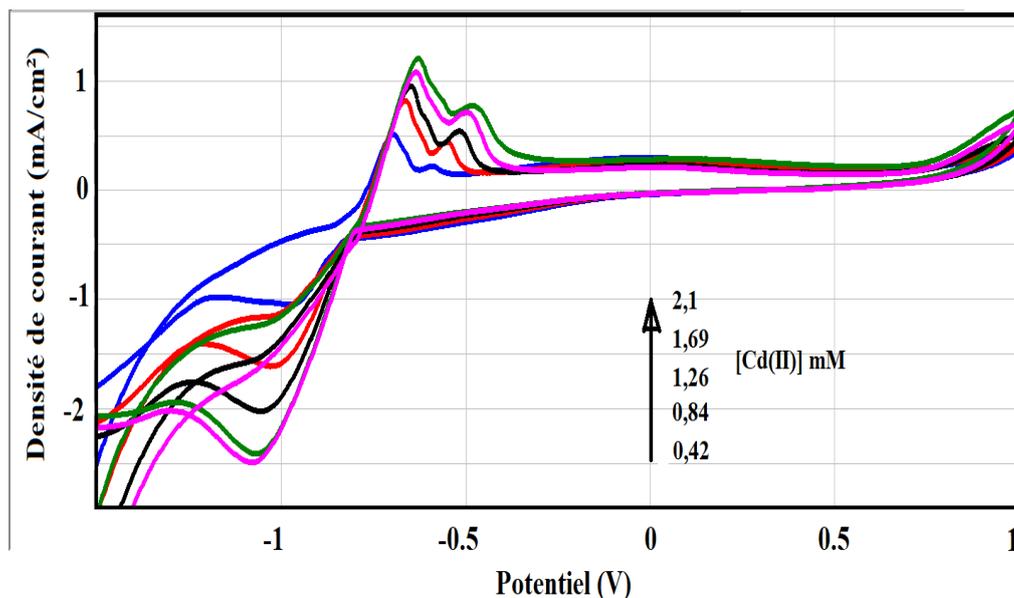


Figure 58: Voltammogrammes cycliques de différentes concentrations de  $\text{Cd}^{2+}$  (0,42 à 2,1 mM) dans 0,1 M de NaCl (pH = 3) sur CPE/NP-ZnO,  $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

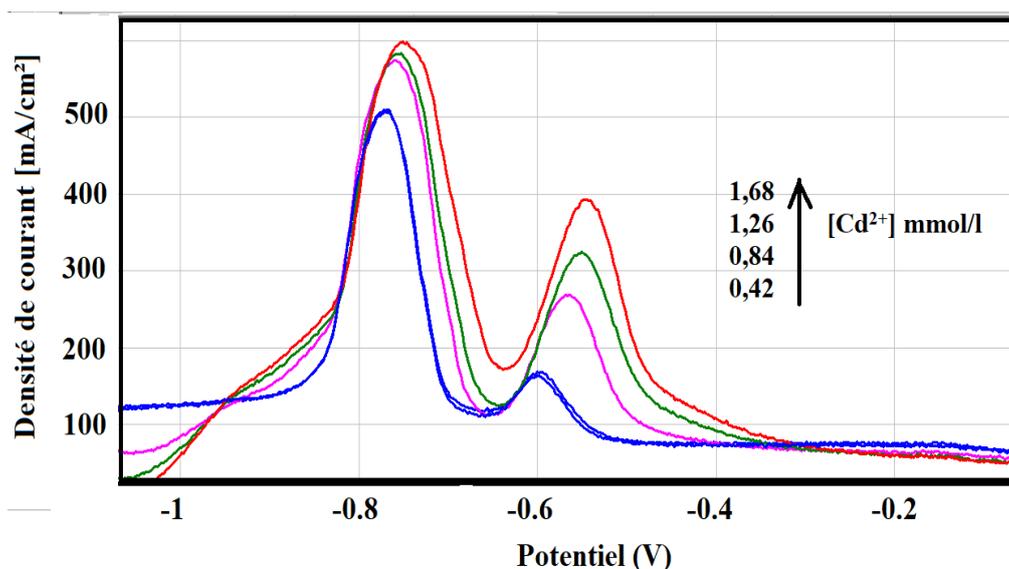
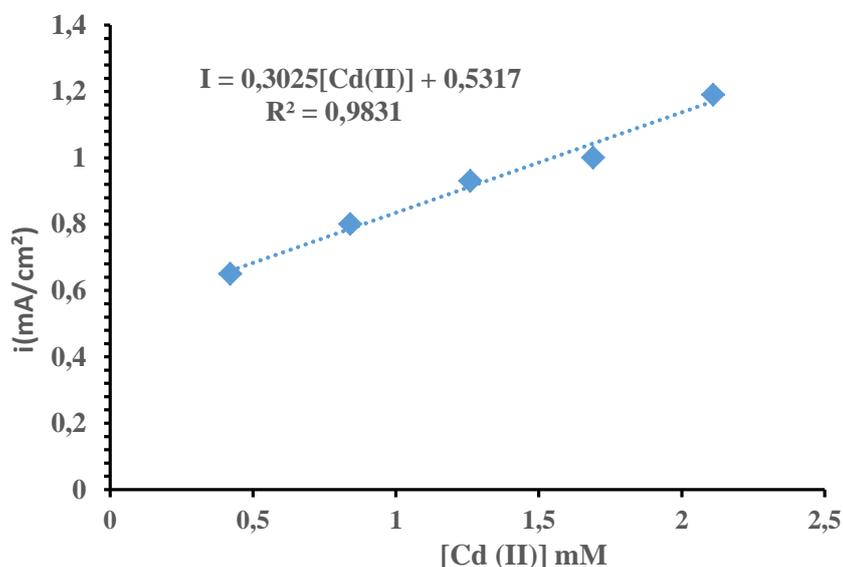


Figure 59: Voltammogrammes à onde carrée de différentes concentrations de Cd(II) (de 0,42 à 1,68 mmol/l) dans 0,1 M de NaCl, pH = 3 sur CPE/NP-ZnO.

D'après les voltammogrammes cycliques nous constatons l'apparition des pics d'oxydation et de réduction bien définis : le pic d'oxydation est observé presque à un potentiel -0.72 V, alors que le pic de réduction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  est enregistré à -0,99 V.

Les VC montrent que les densités de courant des pics augmentent avec la concentration en ions  $\text{Cd}^{2+}$ , alors que l'écart entre les deux pics redox évolue. Le système a tendance à devenir diffusionnel.

La **Figure 60** illustre la variation de la densité de courant du pic en fonction de la concentration des ions  $\text{Cd}^{2+}$ . On constate que les densités de courant varient linéairement avec la concentration.



**Figure 60: Influence de la concentration du cadmium sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par VC sur CPE/NP-ZnO.**

Le coefficient de corrélation linéaire obtenu est :  $R^2 = 0,9831$ .

L'équation de la courbe d'étalonnage est :

$$I = 0,3025 * [\text{Cd}^{2+}] + 0,5317$$

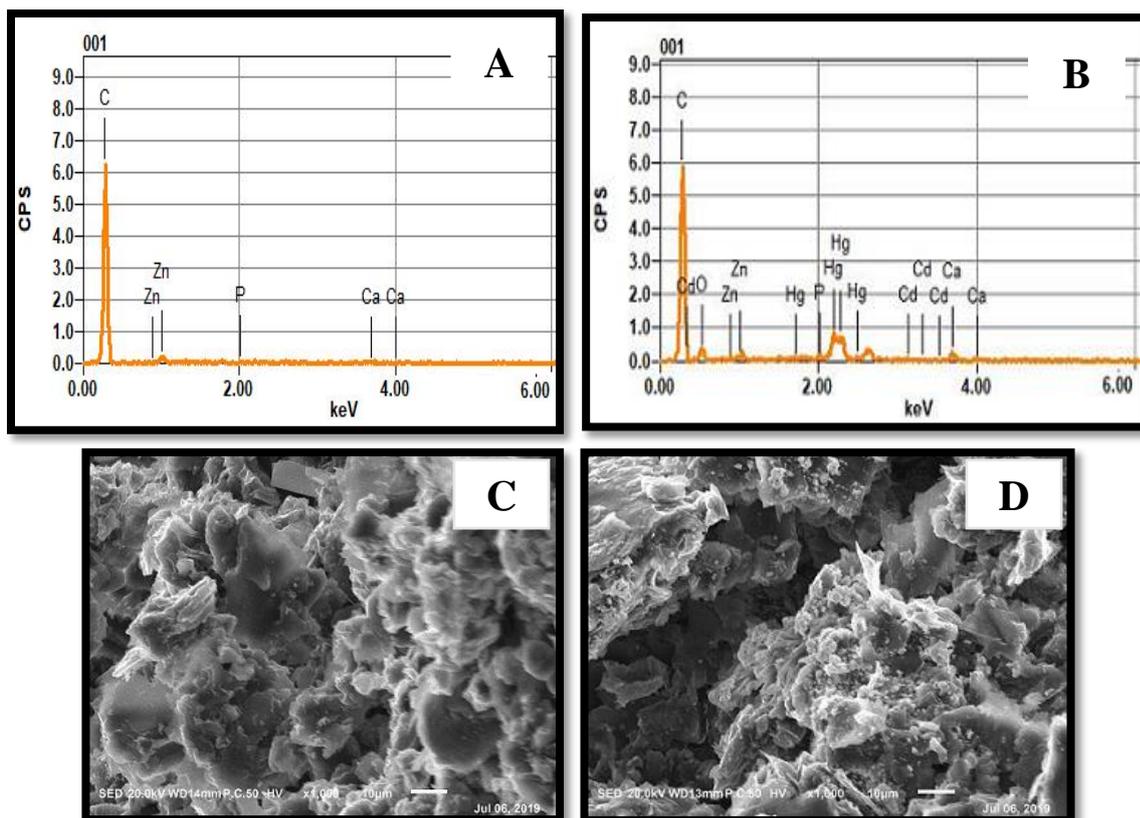
La sensibilité de l'électrode a été démontrée en calculant la limite de détection ( $LD = 3 \sigma / \text{pente}$ ) et la limite de quantification ( $LQ = 10 \sigma / \text{pente}$ ) pour les ions Cd (II), à partir des valeurs de courant de pic de cinq mesures à blanc. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.

**Tableau 4: Aperçu des limites de détection et des limites de quantification du Cd (II) par CPE/NP-ZnO.**

Concentration	0,42 - 2,1 mM
LD (mol/l)	$8,95 \cdot 10^{-8}$
LQ (mol/l)	$2,98 \cdot 10^{-7}$

### I.2.2.3 Etude morphologique

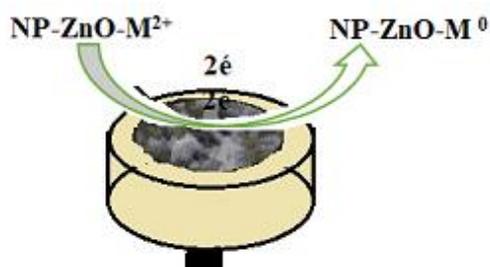
La morphologie de la surface de l'électrode à pâte de carbone modifiée par NP-ZnO a été observée par Microscopie Électronique à Balayage avant (l'image C) et après (l'image D) leur utilisation pour la détection des ions  $\text{Cd}^{2+}$  (**Figure 61**).



**Figure 61: La caractérisation morphologique de la surface de CPE/NP-ZnO observée par le MEB : avant (A), après (B) et EDX : avant (C), après (D) leur utilisation pour la détection du cadmium.**

La caractérisation morphologique montre que les ions  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbés à la surface constituent des particules compactes d'une dimension d'environ  $10 \mu\text{m}$ , en formant des agglomérats sur la surface, permettant une bonne rugosité.

Les Figures 61.A et 61.B donnent les spectres EDX pour la surface de CPE/NP-ZnO avant et après l'accumulation dans une solution de  $\text{Cd}^{2+}$ . On observe l'apparition des pics de cadmium sur les spectres EDX (60.B) de carbone modifié par NP-ZnO. Ces résultats confirment que ces ions ont été adsorbés dans les mailles du carbone modifié par NP-ZnO. On constate aussi que le métal reste coller à la surface de l'électrode après réduction électrochimique des ions selon la réaction suivante mentionnée sur la **Figure 62**.



**Figure 62: La réaction de réduction électrochimique des métaux lourds à la surface des électrodes NP-MO.**

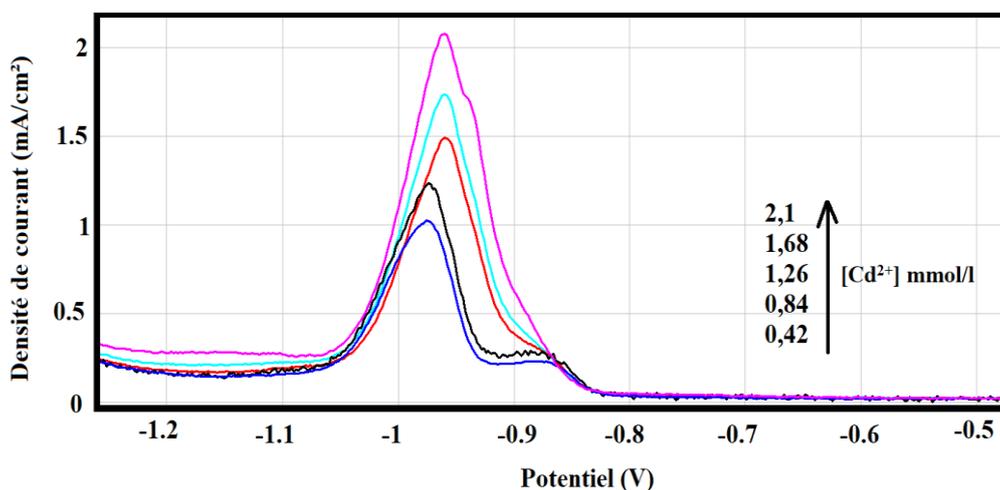
La pâte de carbone modifiée par NP-ZnO retient les métaux après leur réductions, cette propriété est très importante, elle va permettre, dans un premier temps, de réduire les métaux nocifs contenus dans des milieux aqueux et ensuite d'extraire le métal piégé dans la matrice du substrat (CPE- NP-ZnO). C'est le processus d'éponge à métaux [13].

### I.2.3 Application analytique du capteur : Eau de distribution.

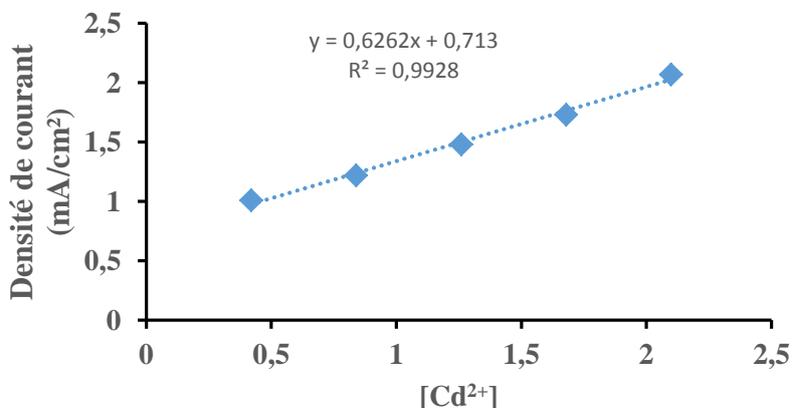
#### Résultats analytiques de CPE/NP-ZnO

Afin d'évaluer le fonctionnement de CPE/NP-ZnO, nous avons choisi l'analyse des ions de cadmium dans l'eau de distribution.

Nous avons appliqué la méthode de voltammétrie à ondes carrée qui a donné des bons résultats pour l'analyse du Cd (II) dans un échantillon réel (eau potable) en utilisant l'électrode CPE/NP-ZnO. D'après La **Figure 63** nous constatons que l'intensité des pics augment avec l'augmentation de la concentration des ions du cadmium ce qui nous permet de tracer la courbe de calibration (**Figure 64**).



**Figure 63:** Voltammogrammes à onde carrée de différentes concentrations du cadmium (de 0,42 à 2,1 mmol/l) dans 0,1 M de NaCl, sur CPE/NP-ZnO.



**Figure 64:** Courbe de calibration du cadmium, dans la gamme de 0,42 à 2,1 mmol.l<sup>-1</sup>.

A partir de la courbe de calibration, nous avons déduit la limite de détection et la limite de quantification pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$  comme suite dans le tableau 5 :

**Tableau 5: Paramètres analytiques**

	LD (M)	LQ (M)
$\text{Cd}^{2+}$	$1,01.10^{-6}$	$3,39.10^{-6}$

Selon les résultats obtenus précédemment, il apparaît que l'efficacité du capteur développé pour l'analyse de cadmium est sensible.

Dans le but de confirmer la sensibilité et la reproductibilité de notre capteur CPE/NP-ZnO, il fallait comparer nos résultats avec d'autres résultats soit avec les mêmes techniques d'analyse ou bien d'autres techniques comme on peut voir ci-dessous dans le tableau 6.

**Tableau 6: Étude comparative de la réponse électrochimique du CPE/NP-ZnO pour le Cd (II) avec différentes électrodes modifiées**

Capteurs	Méthode	Cd (II)		Ref
		Linear range	LOD (nM)	
TA/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> modified GCE	SWASV	400-1100	200	[14]
SnO <sub>2</sub> /reduced GO	ASV	-	40	[15]
Amino-functionalized carbon microsphere	ASV	50-120	50	[16]
Sal Acide- modified GC	DPASV.	1–10 $\mu\text{M}$	200	[17]
Clicked-CoPc-GCE	DPSV	0 - 0.1 mM	347	[18]
<b>CPE/NP-ZnO</b>	SWASV	0,42 -2,1 mM	89	Notre travail

Nous avons testé CPE/NP-ZnO dans un échantillon réel, les résultats que nous avons obtenus sont courageux et ont une capacité significative pour analyser le cadmium par rapport à d'autres capteurs.

## Conclusion

Dans ce chapitre, on suppose une méthode simple, facile à mettre en œuvre et efficace pour la détermination des métaux lourds. Les mesures de ces polluants cationiques ont été effectuées à l'aide des électrodes en pâte de carbone modifiée avec du phosphate naturel dopé avec des oxydes métalliques, en utilisant principalement des techniques voltamétriques. Ces

techniques, à savoir la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées, ont montré une grande efficacité pour des études cinétiques et analytiques.

Au cours de ce travail, nous avons focalisé l'étude sur les tests des électrodes dans des solutions électrolytiques contenant des métaux lourds avec des concentrations initiales de 3 mmol/l, afin d'avoir une haute sensibilité du capteur. Nous avons déterminé les conditions expérimentales optimales en fonction de la variation du pH, du temps de pré-concentration et de la composition de modificateur. Dans la plupart des cas, les pics de courant correspondent à l'électro-activité du composé analysé augmentent avec le temps d'accumulation, jusqu'à ce qu'ils atteignent un niveau limite entraînant une modification des densités de courant du pic. Il devient plus large et l'intensité de son pic diminue ou reste constante, probablement en raison de la saturation de la surface de l'électrode.

## Références bibliographiques

- [1]. Talidi, Abdellah. "Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée." (2006).
- [2]. Solum, M. S., et al. "Evolution of carbon structure in chemically activated wood." *Carbon* 33.9 (1995): 1247-1254.
- [3]. Chen, Yao, et al. "Effect of laser melting on plasma-sprayed aluminum oxide coatings reinforced with carbon nanotubes." *Applied Physics A* 94.4 (2009): 861-870.
- [4]. Adarakatti, Prashanth Shivappa, and Pandurangappa Malingappa. "Amino-calixarene-modified graphitic carbon as a novel electrochemical interface for simultaneous measurement of lead and cadmium ions at picomolar level." *Journal of Solid State Electrochemistry* 20.12 (2016): 3349-3358.
- [5]. Asadian, Elham, et al. "Glassy carbon electrode modified with 3D graphene-carbon nanotube network for sensitive electrochemical determination of methotrexate." *Sensors and Actuators B: Chemical* 239 (2017): 617-627.
- [6]. Wang, Yanying, et al. "Polymerized ionic liquid functionalized graphene oxide nanosheets as a sensitive platform for bisphenol A sensing." *Carbon* 129 (2018): 21-28.
- [7]. McNaughtan, A., K. Meney, and B. Grieve. "Electrochemical issues in impedance tomography." *Chemical Engineering Journal* 77.1-2 (2000): 27-30.
- [8]. Veksler, V. I. "Electron-exchange mechanisms of the secondary ion emission of metals and some incompatible experimental data." *Surface science* 397.1-3 (1998): 1-12.
- [9]. Bentiss, F., M. Lebrini, and M. Lagrenée. "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system." *Corrosion science* 47.12 (2005): 2915-2931.
- [10]. Labjar, Najoua, et al. "Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid." *Materials Chemistry and Physics* 119.1-2 (2010): 330-336.
- [11]. Boultif, Ali, and Daniel Louër. "Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method." *Journal of Applied Crystallography* 24.6 (1991): 987-993.
- [12]. Mori, Kohsuke, et al. "A single-site hydroxyapatite-bound zinc catalyst for highly efficient chemical fixation of carbon dioxide with epoxides." *Chemical communications* 26 (2005): 3331-3333.
- [13]. Gomdje, Valery Hambate, and Thérèse Rosie Lauriane Ngono. "Salah Eddine El quaatli, Rachida Najih, Abdelilah Chtaini." *Acta Technica Corviniensis* 6 (2013): 139-142.
- [14]. Deshmukh, Sujit, et al. "Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 788 (2017): 91-98.
- [15]. Wei, Yan, et al. "SnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite for the simultaneous electrochemical detection of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II): an interesting favorable mutual interference." *The journal of physical chemistry C* 116.1 (2012): 1034-1041.
- [16]. Sun, Yu-Feng, et al. "Sensitive and selective electrochemical detection of heavy metal ions using amino-functionalized carbon microspheres." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 760 (2016): 143-150.

- [17]. Raghu, Gunigollahalli Kempegowda, Srinivasan Sampath, and Malingappa Pandurangappa. "Chemically functionalized glassy carbon spheres: a new covalent bulk modified composite electrode for the simultaneous determination of lead and cadmium." *Journal of Solid State Electrochemistry* 16.5 (2012): 1953-1963.
- [18]. Fomo, Gertrude, Njemuwa Nwaji, and Tebello Nyokong. "Low symmetric metallophthalocyanine modified electrode via click chemistry for simultaneous detection of heavy metals." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 813 (2018): 58-66.

---

***CHAPITRE IV : DEGRADATION DU  
PHENOL PAR UN BIOCAPTEUR DE CUIVRE  
MODIFIE PAR LE POLY (CAPROLACTONE).***

---

# Introduction

Le but de ce travail est d'étudier l'efficacité de la voltammétrie cyclique (VC) et à onde carrée (SQW), sur l'oxydation électrochimique d'un composé organique toxique tel que le phénol à la surface d'une électrode métallique de cuivre modifiée par un film de poly-  $\epsilon$ -caprolactone.

## I. Résultats et discussion

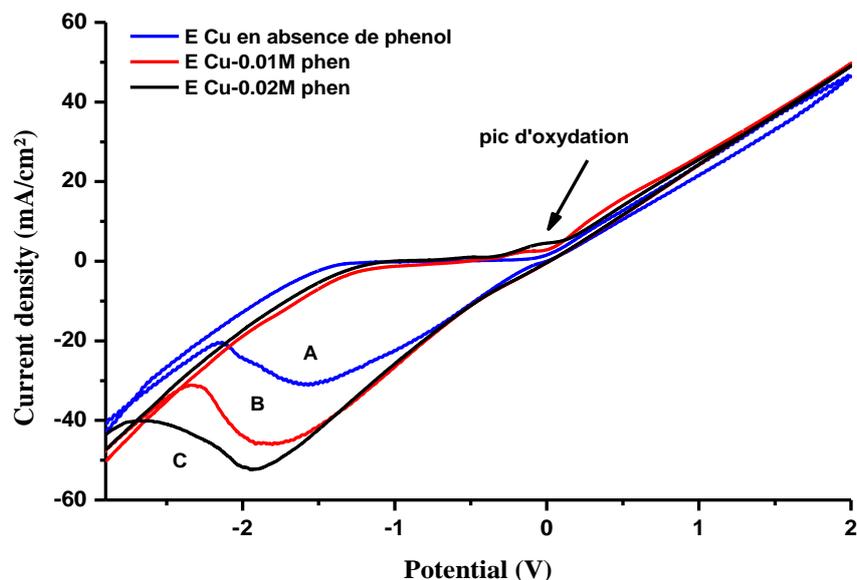
### I.1 Analyse électrochimique du phénol

#### I.1.1 Oxydation du phénol sur électrode de cuivre nu

L'électrode de travail est immergée dans une solution électrolytique NaCl 1M. Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, 10 cycles en voltammétrie cyclique ont été effectués sur la plaque, permettent de stabiliser la surface de la plaque (électrode de travail).

L'oxydation du phénol sur l'électrode métallique de cuivre a été étudiée par la voltammétrie cyclique (VC) (**Figure 65**) et la voltammétrie à ondes carrée (SQW) (**Figure 66**).

Dans la **Figure 65** nous représentons les voltamogrammes enregistrés à la surface de l'électrode de Cu en absence et en présence de différentes concentrations du phénol.

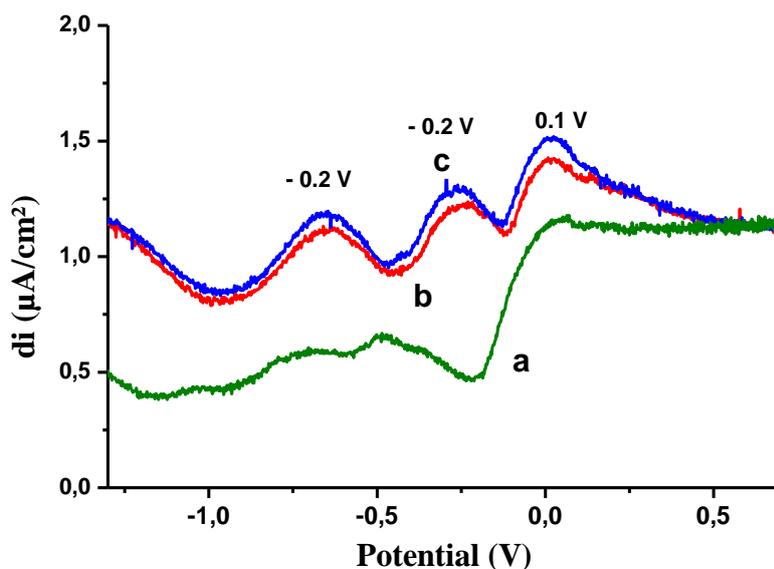


**Figure 65:** Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre (A) en absence du phénol (B) en présence du phénol 0,01 M ;(C) 0,02 M phénol dans 1M de NaCl (pH=5) avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Nous constatons que la présence du phénol dans la solution électrolytique montre

l'apparition d'un pic d'oxydation de faible intensité vers -0.1V, ce pic augmente avec la concentration du phénol, il est attribuée à l'oxydation du phénol .Dans le sens de balayage cathodique le pic de réduction de cuivre a été provoqué par la présence du phénol.

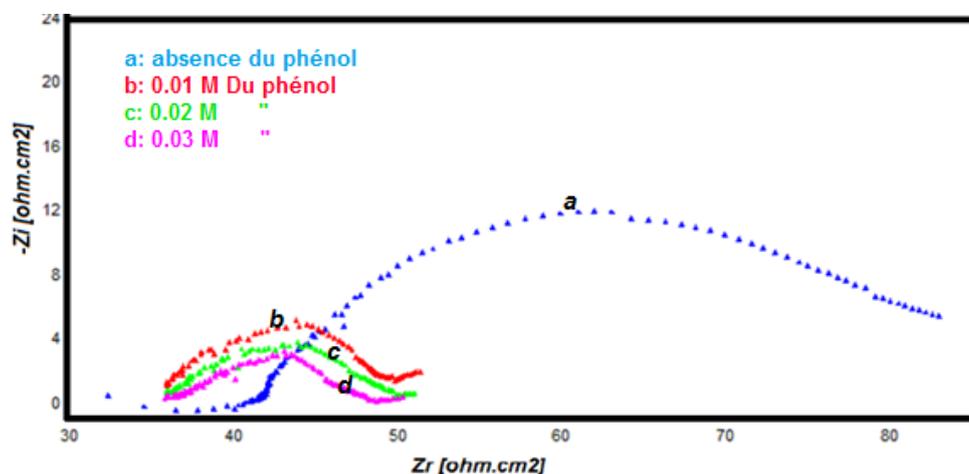
Les performances de cuivre, vis-à-vis, de l'oxydation du phénol ont été étudiées par SWV (Figure 66), cette méthode a l'avantage de négliger le courant capacitif et de mesurer uniquement le courant faradique qui résulte des réactions électrochimiques, d'où une augmentation de la sensibilité de l'électrode.



**Figure 66: Voltammogrammes à ondes carrée obtenus par électrode de cuivre (a) en absence du phénol et (b) en présence du phénol 0,01 M ;(c) 0,02 M**

Nous constatons l'apparition de deux pics de réduction à des potentiel -0.2 V et -0.6 V, qui augmentent avec la concentration du phénol, alors que vers 0.1 V apparaissent un pic d'oxydation qui évolue aussi avec l'augmentation de concentration de phénol.

Pour confirmer ces résultats nous avons fait appel à l'impédance électrochimique sur le diagramme de Nyquist (**Figure 67**).



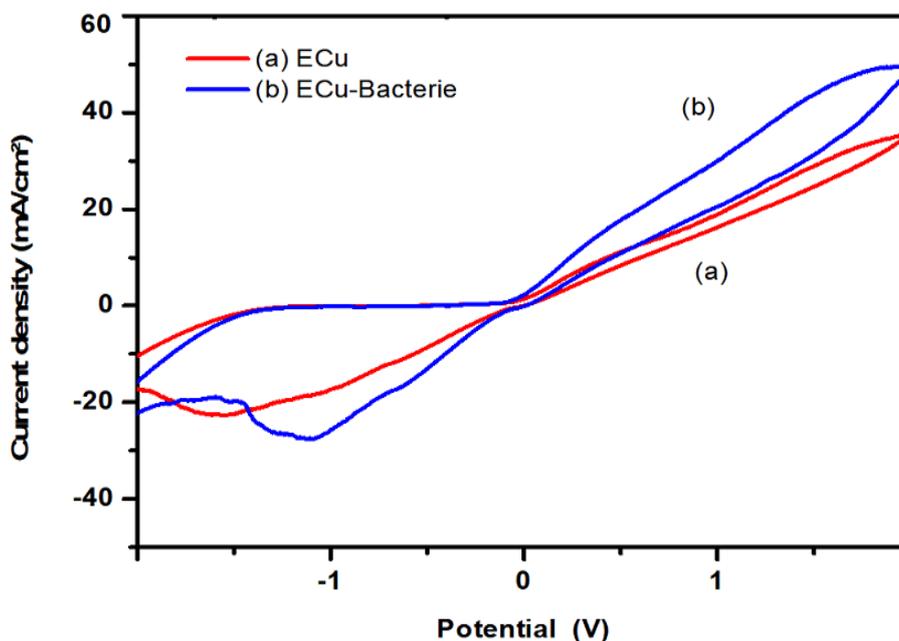
**Figure 67: Diagrammes d'impédance du cuivre : (a) en absence du phénol (b) (c) (d) en présence du phénol 0,01 M ; 0,02 M ; 0,03M.**

Ces diagrammes ont la forme des demi-boucles dont le diamètre correspond à la résistance de l'électrode à échanger les électrons avec les espèces électroactives, cette résistance de transfert de charge diminue en présence du phénol.

**I.1.2 Caractérisation électrochimique de l'immobilisation des bactéries à la surface de l'électrode de cuivre**

**I.1.2.1 Caractérisation par la voltammétrie cyclique**

La **Figure 68** montre les voltammogrammes cycliques enregistrés respectivement pour les électrodes Cu et Cu-Bactérie après 20 min de contact entre l'électrode et les bactéries en suspensions, dans un milieu électrolytique 1 M NaCl et à une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>. Nous pouvons constater que la densité de courant augmente après l'immobilisation des bactéries à la surface de l'électrode, en effet, la présence des bactéries à la surface de l'électrode augmente son activité. En présence des bactéries, le voltammogramme cyclique a conservé la même allure, ce qui montre que les bactéries ne changent pas les caractéristiques électrochimiques de l'électrode.

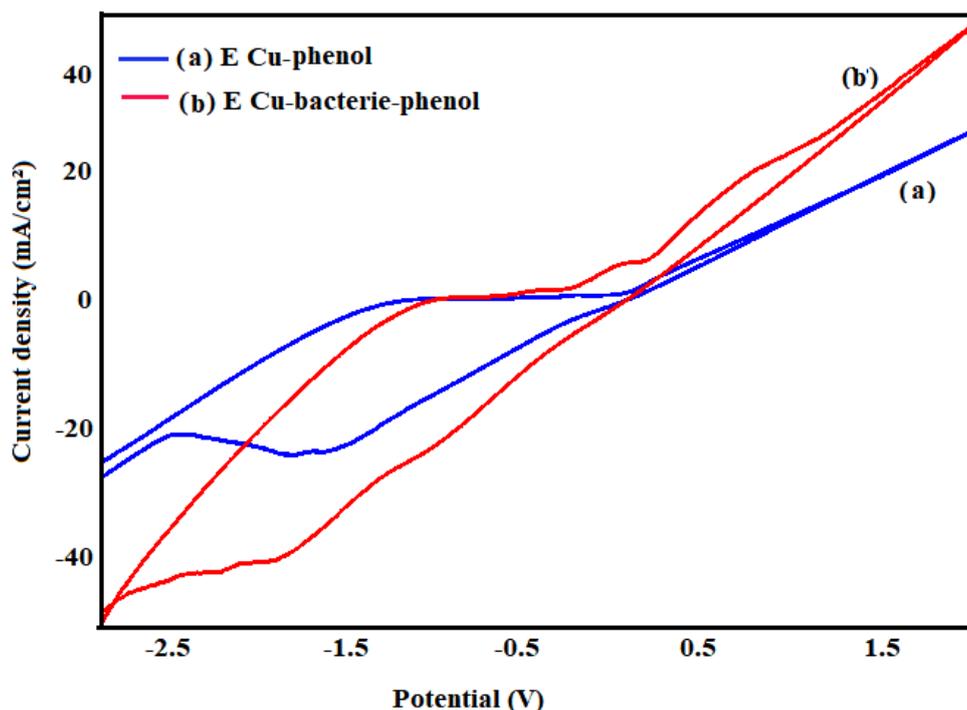


**Figure 68: Voltammogrammes cycliques obtenus par électrode de (a) cuivre seul Cu (b) Cu-bactéries, dans NaCl de 1M (pH=5), 100 mV.s<sup>-1</sup>.**

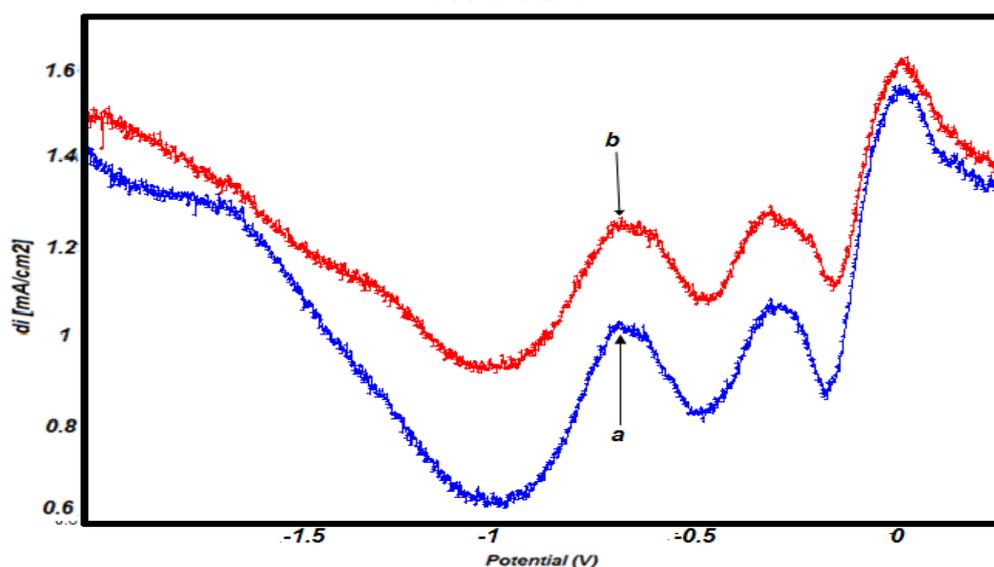
**I.1.2.2 Oxydation du phénol sur l'électrode de cuivre en présence des bactéries**

Pour activer l'oxydation du phénol nous avons suggéré l'utilisation des bactéries comme bio-catalyseur.

Dans les **Figures 69 et 70**, nous représentons respectivement les voltamogrammes cycliques **et à ondes carrées** enregistrés pour l'électrode de cuivre (a) et pour l'électrode de Cu-bactéries (b) en présence du phénol, en milieu électrolytique NaCl, à une vitesse de balayage  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figure 69:** Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre (a) et par l'électrode de Cu-bactéries, (b) en présence du phénol dans NaCl de 1M (pH=5),  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figure 70: Voltammogrammes à ondes carrées obtenus par l'électrode de cuivre (a) par l'électrode de Cu-bactéries (b), en présence du phénol dans NaCl de 1M (pH=5), 100 mV.s<sup>-1</sup>.**

Les figures 69 et 70 présentent, en effet, une analyse comparative de l'influence des bactéries à la surface de l'électrode dans un milieu électrolytique contenant 4 mmol.l<sup>-1</sup> du phénol. Cette étude a montré que la présence des bactéries a un effet positif sur la réponse de l'électrode.

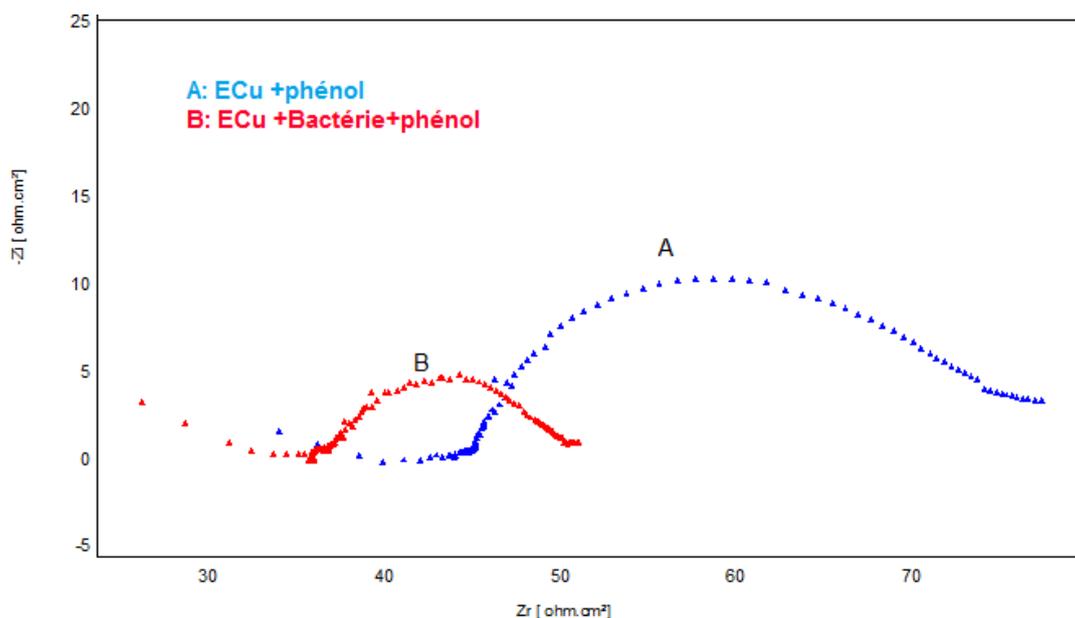
Ce qui nous laisse penser que les bactéries ont une activité très importante sur la catalyse de l'oxydation du phénol, pour cette raison nous avons proposé une relation par laquelle nous pouvons calculer l'activité bactérienne immobilisée sur la surface de l'électrode élaborée (16).

$$\alpha = \left( \left| 1 - \frac{I_{bac}}{I} \right| \right) * 100 \quad (16)$$

D'après les voltammogrammes à ondes carrées nous avons choisi le courant d'un pic d'oxydation pour calculer l'activité des bactéries à la surface de l'électrode comme suite :

$$\alpha = \left( \left| 1 - \frac{1,45}{0,95} \right| \right) * 100 = 52,63 \%$$

La **Figure. 69**, illustre les voltammogrammes cycliques enregistrés respectivement pour les électrodes Cu (a) et Cu-bactéries (b) en présence de phénol, à une vitesse de balayages de 100 mV.s<sup>-1</sup>. Nous constatons que la présence des bactéries sur la surface de l'électrode cuivre entraîne l'augmentation des densités du courant, ce phénomène est très remarquable dans les SWV's (**Figure 70**) ; les résultats ci-dessus sont confirmés par les mesures d'impédances (**Figure 71**), qui montrent une baisse de résistance. Ce qui laisse penser que les bactéries ont catalysé l'oxydation électrochimique du phénol.

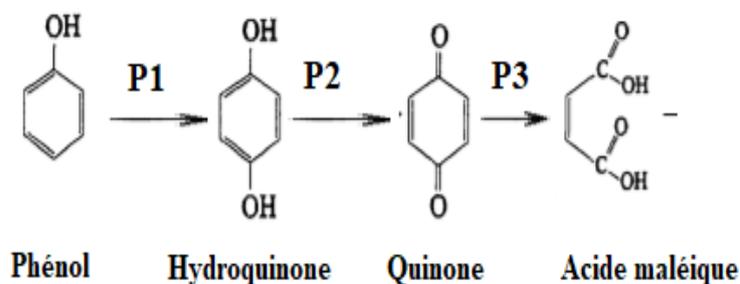


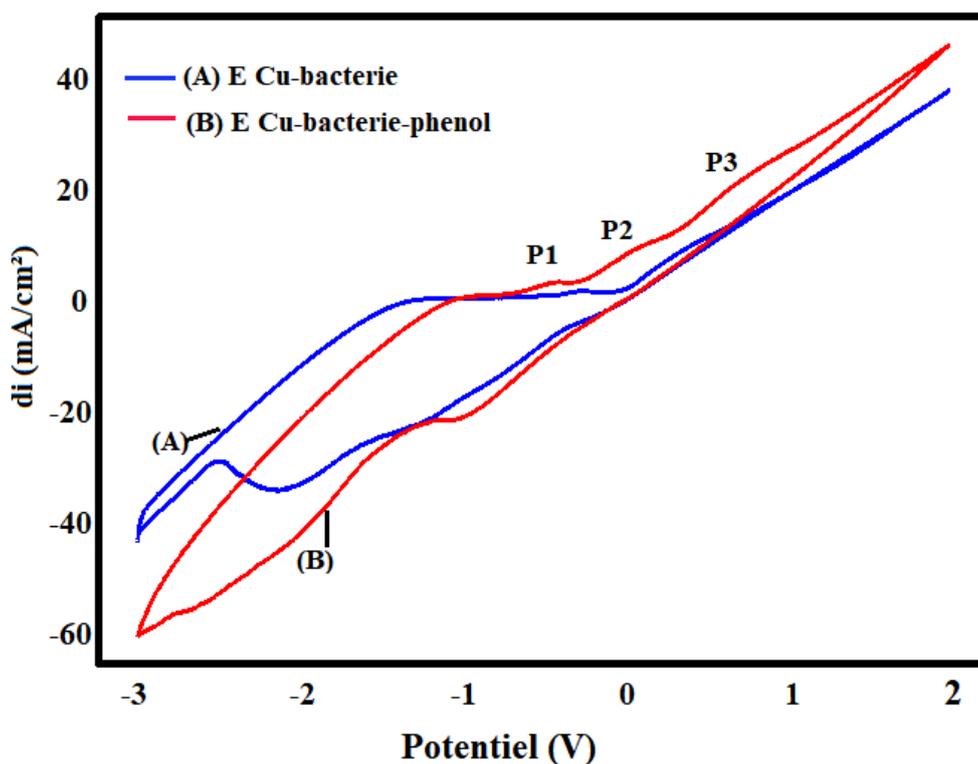
**Figure 71: Diagrammes d'impédance de l'électrode de cuivre (a) et l'électrode Cu-bactéries (b), en présence de phénol.**

### I.1.2.3 Électro-oxydation du phénol

Le processus d'électro-oxydation du phénol par la bio-électrode Cu-Bactérie, a été réalisé par la technique de voltammétrie cyclique, à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans une solution électrolytique NaCl de concentration 1M. La **Figure 72** montre les voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de cuivre modifiée par les bactéries (Cu-Bactérie), dans une plage de potentiel comprise entre -3 V et 2 V, en présence et en l'absence du phénol.

Nous avons noté l'apparition de 3 pics anodiques, respectivement un -0,43V, 0,07V et 0,71V dus à l'oxydation du phénol et de ses dérivés, pour lesquels nous avons proposé le mécanisme suivant :



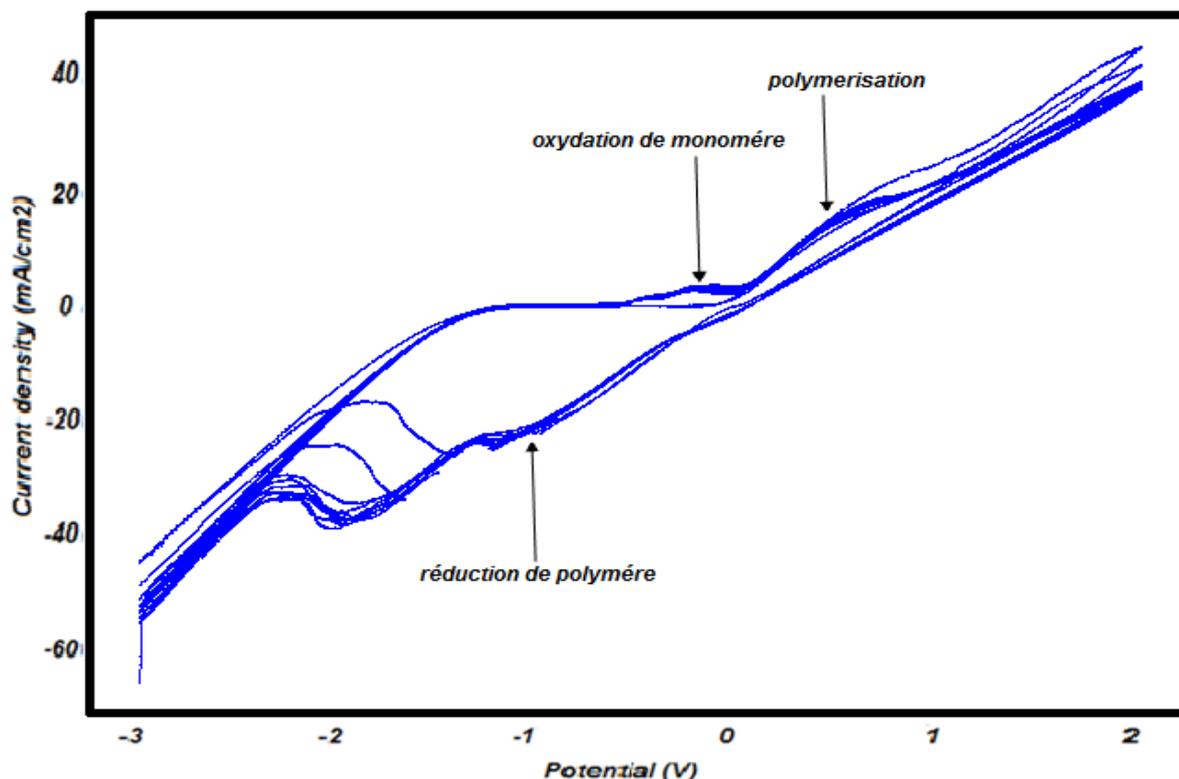


**Figure 72: Voltamogrammes cycliques obtenus par électrode de Cu-bactéries (A) absence du phénol (B) présence du phénol dans NaCl de 1M (pH=5), 100 mV.s<sup>-1</sup>.**

### I.1.3 La modification de la surface de l'électrode de cuivre par un polymère

Le film de polymère à savoir le poly-ε-caprolactone a été élaboré par la voie électrochimique, in situ, à la surface de l'électrode de cuivre.

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, 10 cycles de voltammétrie cyclique ont été effectués sur l'électrode de cuivre. Pour former le film à la surface de l'électrode. Cela se traduit par l'augmentation de l'intensité du pic de polymérisation.

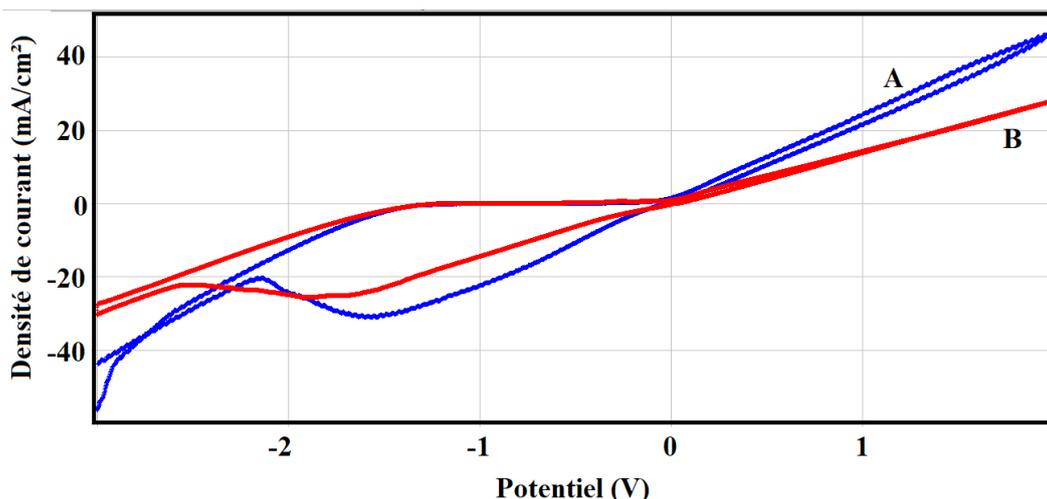


**Figure 73:** Voltammogrammes cycliques de l'électro polymérisation de monomère et la formation d'un film à la surface de cuivre dans 1 M de NaCl (pH = 5),  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La polymérisation électrochimique est un moyen simple et rapide pour l'immobilisation d'enzymes et les bactéries à la surface d'une électrode. L'électro polymérisation est conduite à partir d'une solution contenant le monomère et les bactéries et permet le dépôt d'un film mince à la surface de l'électrode.

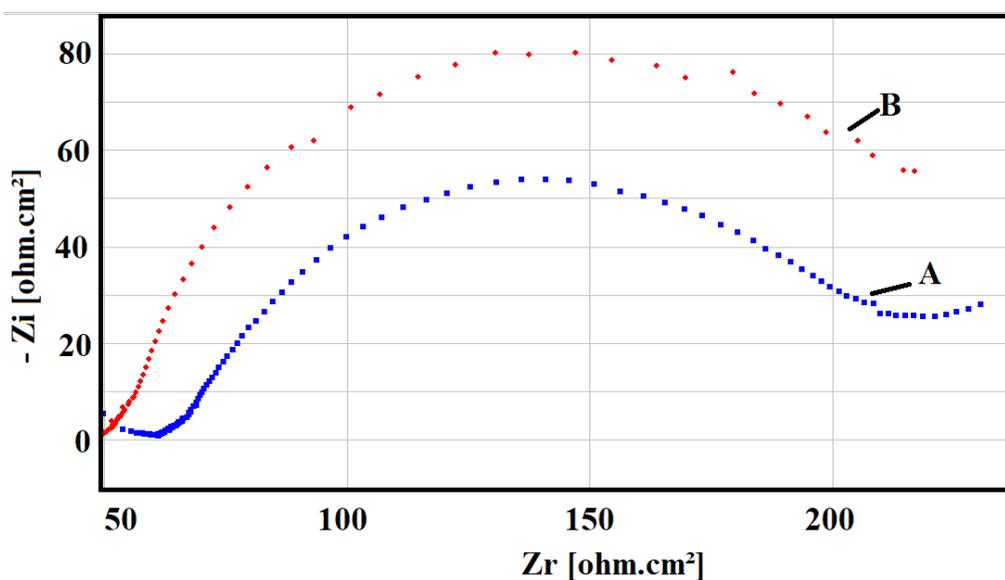
Comme nous avons constaté sur la **Figure 73** l'apparition d'un pic d'oxydation de monomère et un pic de polymérisation ce qui confirme la modification de la surface de l'électrode.

La **Figure 74** représente les voltammogrammes cycliques enregistrés respectivement pour les électrodes cuivre (A) et Cuivre-polymère (B), en milieu électrolytique NaCl 1M à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous pouvons constater que les voltammogrammes présentent des allures différentes, ce qui suggère que la surface de l'électrode Cu-polymère est bien modifiée par le film de poly- $\epsilon$ -caprolactone et c'est ce qui est confirmé par EIS dans la Figure 75.



**Figure 74: Voltammogrammes cycliques obtenus par l'électrode Cu avant (A) et après (B) la polymérisation du monomère  $\epsilon$ - caprolactone dans 1M de NaCl, à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

La **Figure 75**, montre les diagrammes d'impédance enregistrés, pour l'électrode de cuivre avant et après la polymérisation de monomère de  $\epsilon$ -caprolactone. On constate que le diamètre de la demi-boucle correspond à la résistance de transfert des électrons, augmente après la polymérisation, et la diminution de la capacité de double couche, ce qui confirme la formation du film à la surface de l'électrode [1].



**Figure 75: Diagramme d'impédance obtenue par l'électrode Cu avant (A) et après (B) la polymérisation du monomère  $\epsilon$ -caprolactone dans 1M de NaCl.**

**Tableau 7: Paramètres électrochimiques d'impédance ( $R_1$  étant la résistance de l'électrolyte et  $R_2$  la résistance de transfert, et C la capacité du double couche).**

Electrode	$R_1(\text{ohm.cm}^2)$	$R_2(\text{ohm.cm}^2)$	$C(\text{mF/cm}^2)$
-----------	------------------------	------------------------	---------------------

Cu	66	152	2,33
Cu-polymère	53,7	185,7	2,1

### I.1.3.1 Oxydation du phénol à la surface de cuivre modifié par un polymère

Nous constatons que la densité de courants d'oxydation du phénol électro-active sur l'électrode de cuivre modifiée par le polymère augmente avec l'augmentation de la concentration du phénol, de même le pic de réduction du phénol évolue de la même façon avec la concentration du phénol (Figure 76).

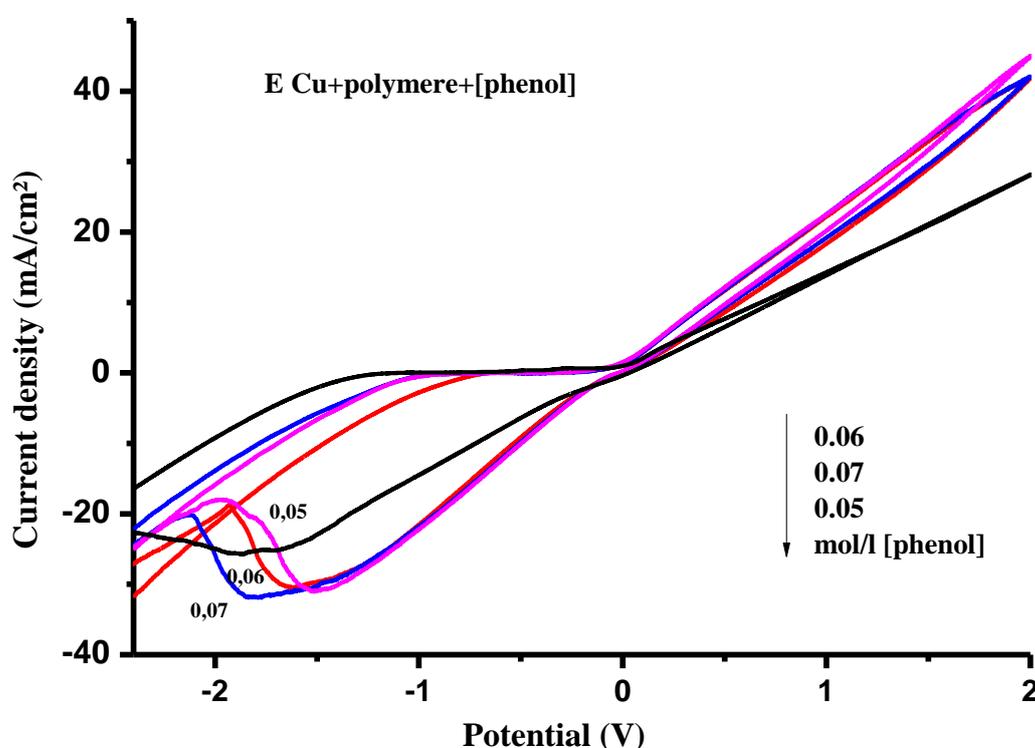


Figure 76: Voltammogrammes cycliques de l'effet de concentrations du phénol (de 0,05M - 0,07M) dans 1 M de NaCl (pH = 5) sur l'électrode Cu modifier par poly-  $\epsilon$ -caprolactone,  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Nous présentons l'évolution des diagrammes d'impédances (EIS) avec la concentration du phénol, d'après la Figure 77 nous constatons que la présence du phénol entraîne une diminution du diamètre de la demi-boucle obtenue à hautes fréquences qui correspond à la résistance de transfert d'électron. Plus la concentration du phénol est élevée plus la résistance de transfert de charge diminue.

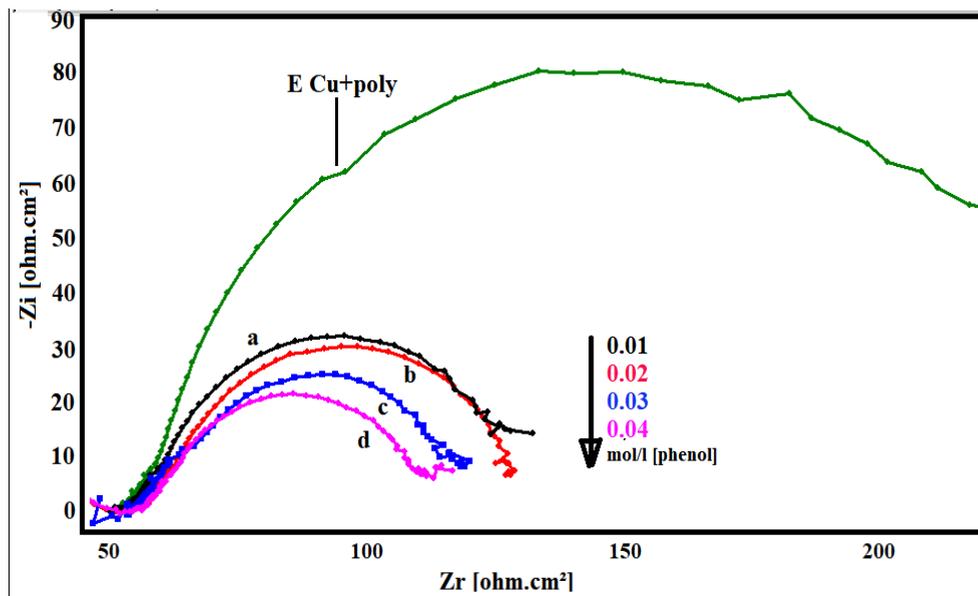


Figure 77: Influence de la concentration du phénol sur les diagrammes d'impédance du cuivre modifiée par polymère : 0,01 (a), 0,01 (b), 0,03 (c), 0,04 (d).

#### I.1.4 Elaboration et caractérisation des bio-électrodes

##### I.1.4.1 Caractérisation par voltammétrie

L'électrode de cuivre est polymérisée selon la procédure précédente. L'électrode obtenue Cu-polymère est immergée dans une solution contenant des bactéries en suspension, la durée de contact est 20 min.

Les Figures 78 et 79 représentent respectivement les voltammogrammes cycliques et à ondes carrées enregistrées sur les électrodes, Cu-polymère (A) et Cu-polymère-bactérie (B), en milieu électrolytique NaCl (1M) a une vitesse de balayage  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

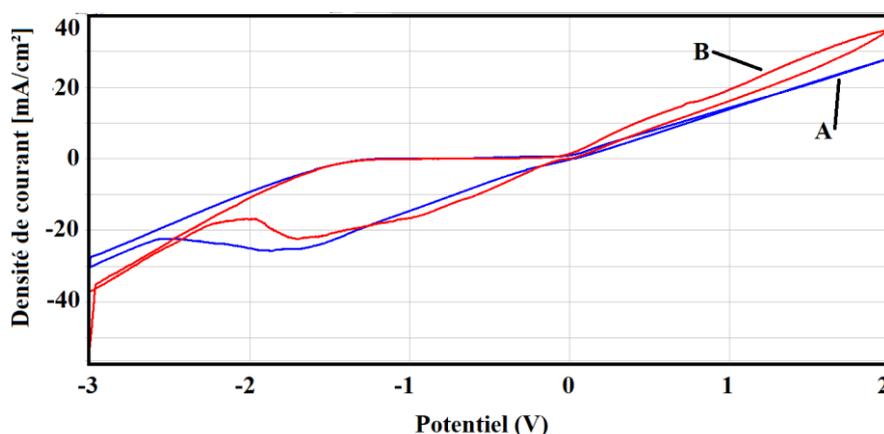


Figure 78: Voltammogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre-polymère (a) et Cu-polymère-bactéries (b), dans 1M de NaCl (pH=5),  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Nous pouvons constater que la présence des bactéries à la surface de l'électrode Cu-polymère entraîne l'augmentation des densités de courant. Ces résultats ont été confirmés par voltammétrie à ondes carrée (Figure 79).

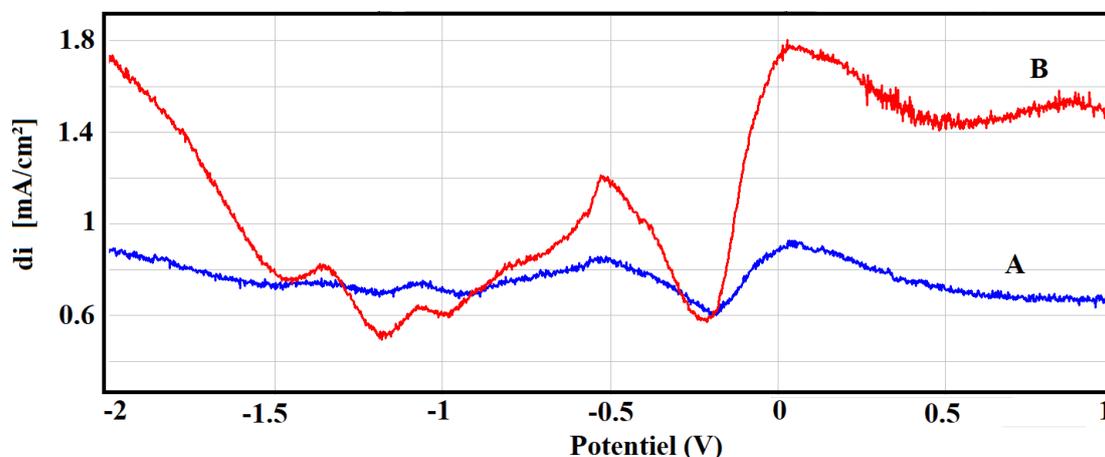


Figure 79: Voltammogrammes à ondes carrées obtenus par électrode de cuivre-polymère (a) et Cu-polymère-bactéries (b), dans 1M de NaCl (pH=5).

#### I.1.4.2 Électro-oxydation du phénol à la surface de l'électrode Cu-polymère-bactérie

L'électro-oxydation du phénol sur la bioélectrode Cu-polymère-bactérie a été étudiée par la voltammétrie cycliques (Figure 80) et par la voltammétrie à ondes carrée (Figure 81).

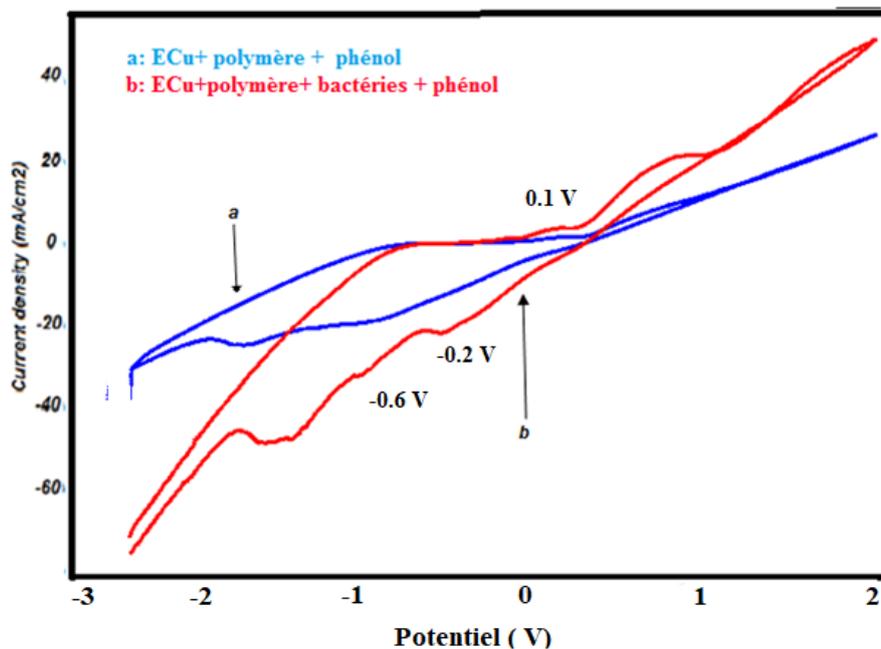
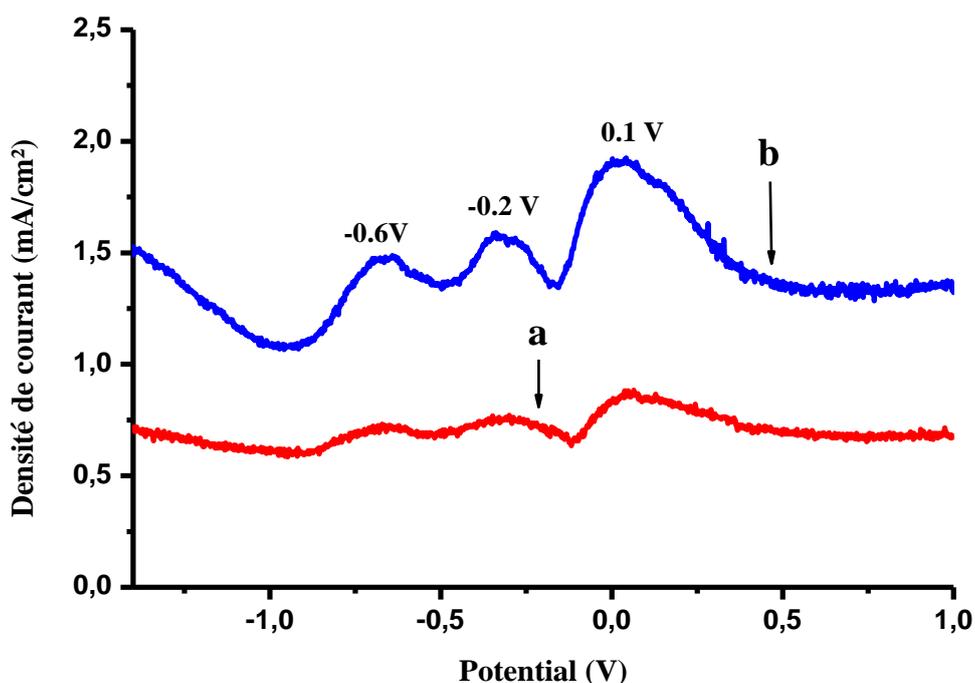


Figure 80: Voltammogrammes cycliques obtenus par électrode de cuivre modifiée par le polymère (a) et Cu-polymère-bactéries (b) en présence du phénol dans 1M de NaCl (pH=5),  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La **Figure 80** montre les voltammogrammes cycliques enregistrés par l'électrode de Cu-polymère (**courbe a**) et l'électrode Cu-polymère-bactérie (**courbe b**), respectivement, dans un milieu électrolytique contenant du phénol 0,01 M.

Nous constatons que la présence des bactéries entraîne l'apparition de 3 pics : un pic d'oxydation apparaît vers un potentiel de 0,1 V et 2 pics de réduction qui apparaissent aux potentiels -0,2 V et -0,6 V, ainsi la densité de courant des pics est remarquablement très importante.

On peut dire que l'immobilisation des bactéries à la surface de l'électrode de Cu-polymère a un effet positif sur l'activité de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation du phénol, ce qui accélère la destruction du phénol à un stade plus avancé (pic d'oxydation). Ces résultats ont été confirmés par la technique de la voltammétrie à ondes carrée comme le montre la **Figure 81**.



**Figure 81: Voltammogrammes a onde carrées obtenus par électrode de cuivre-polymère (a) Cu-polymère-bactéries (b) en présence du phénol dans 1M de NaCl (pH=5),  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .**

Les résultats obtenus par la technique de voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrée ont été confirmés par la spectroscopie d'impédance électrochimique. D'après la **Figure 82** l'effet de la variation de la concentration du phénol a été étudié par EIS, nous constatons que lorsque la concentration du phénol augmente, le diamètre de la boucle de transfert d'électron baisse, ce qui signifie que la surface de l'électrode proposée dispose d'un

nombre important de sites actifs. Nous constatons que les demi-boucles sont très éloignées de l'origine, en raison d'une résistance d'électrolyte très élevée.

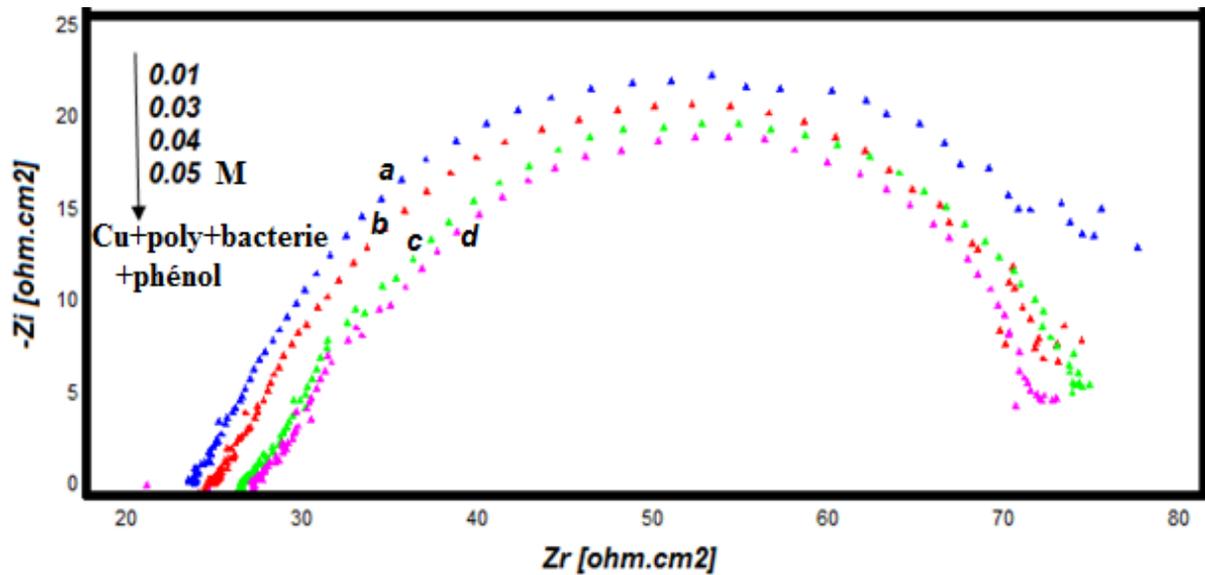


Figure 82: Influence de la concentration de phénol sur les diagrammes d'impédance du cuivre modifié par polymère encapsule les bactéries ; 0.01 (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0.05 (d).

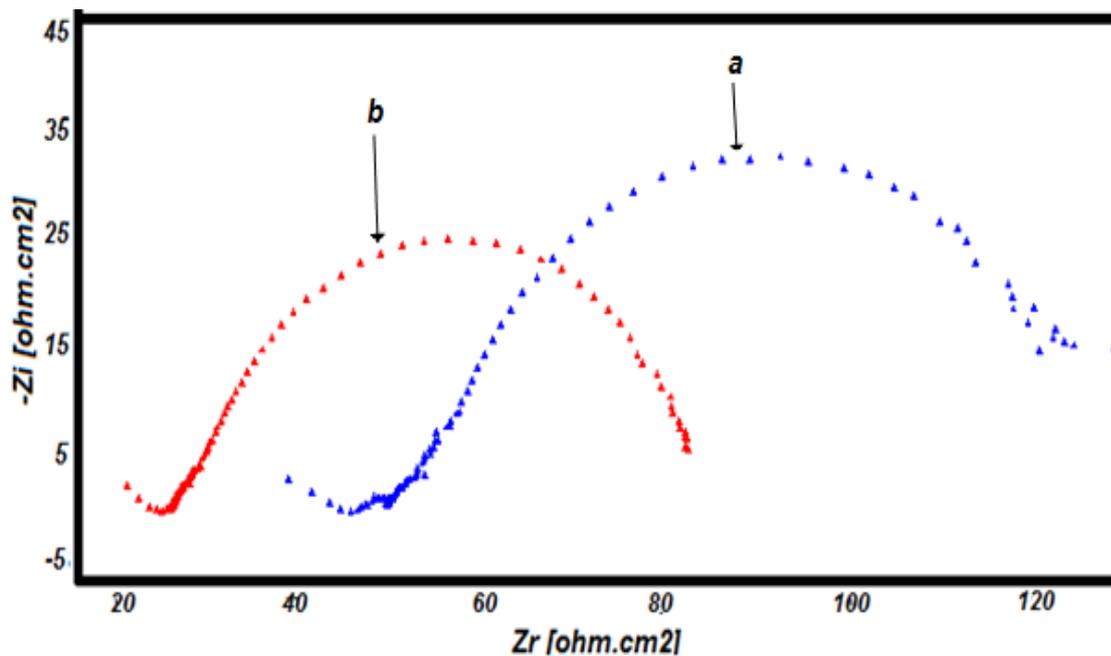


Figure 83: Diagrammes d'impédance de cuivre modifié par polymère (a) en présence de phénol (b) les bactéries en présence de phénol.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces diagrammes (Figure 83) sont regroupés dans le Tableau 8.

Le diamètre de la boucle capacitive diminue en présence du phénol et des bactéries, ce qui s'explique par la diminution de la résistance de transfert de charge. La capacité de la

double couche, qui modélise l'effet de la chute du potentiel à proximité de l'électrode, augmente en présence des bactéries et du phénol, ceux-ci est dû à l'oxydation importante du phénol à la surface de l'électrode de cuivre modifiée par le poly-  $\epsilon$ - caprolactone.

**Tableau 8: Paramètres électrochimiques d'impédance (R1 étant la résistance de l'électrolyte et R2 la résistance de transfert, et C la capacité du double couche).**

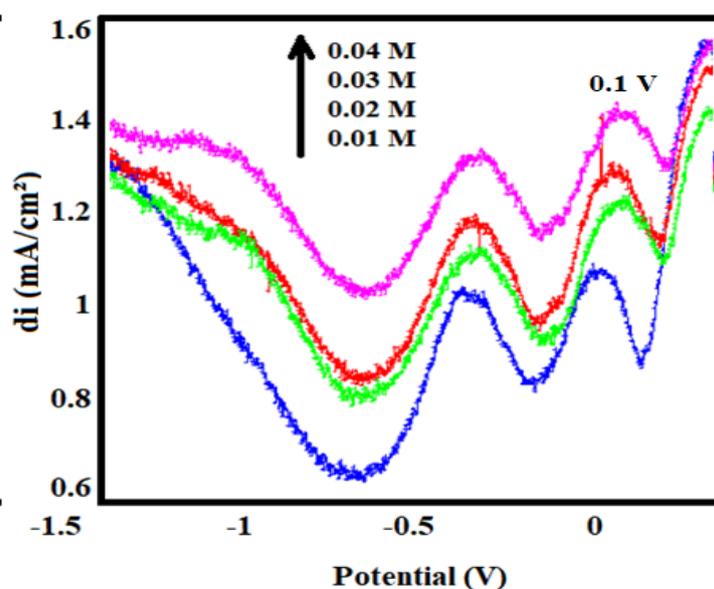
	$R_1$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_2$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	C (mF/cm <sup>2</sup> )	Diamètre (ohm.cm <sup>2</sup> )
<b>Cu-Poly-phén</b>	55,14	110,3	1,026	109,6
<b>Cu-Poly-Bact-phén</b>	35,85	72,26	2,2	71,87

#### I.1.4.2.1 Courbe d'étalonnage

La variation de l'intensité du pic cathodique en fonction de la concentration du phénol a été suivie par voltammétrie à ondes carrée **Figure 84**. Nous avons établi la courbe de calibration par addition progressive du phénol dans la solution électrolytique (pour des concentrations comprises entre 0,01 et 0,05 mol.l<sup>-1</sup>) (Figure. 85). Les courants du pic d'oxydation augmentent linéairement avec la concentration du phénol. Cette linéarité est exprimée par la relation suivante :

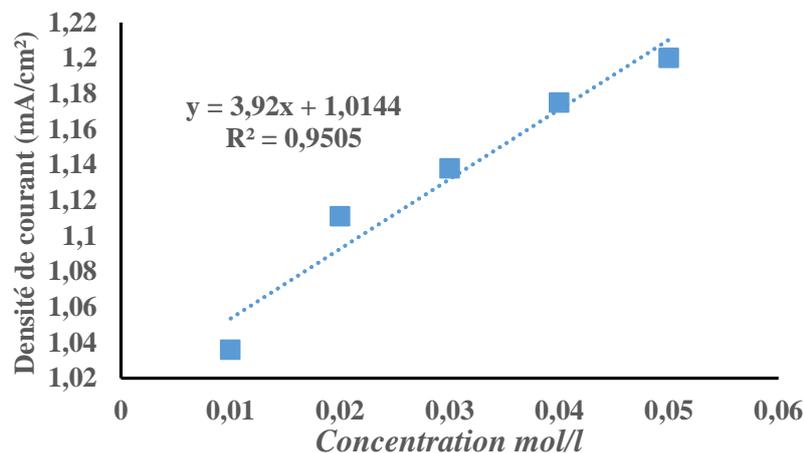
$$di = 3,92 [\text{phénol}] + 1,0144$$

$$R^2 = 0,9505$$



**Figure 84: Voltammogrammes à ondes carrée enregistré pour l'électrode de cuivre modifiée par poly-  $\epsilon$ - caprolactone encapsule les bactéries. Effet de la concentration du phénol, 0.01 M ; 0.02 M ; 0.03 M ; 0.04 M - 100 mV.s<sup>-1</sup>.**

D'après les voltammogrammes à ondes carrée nous constatons que l'augmentation de la concentration du phénol entraîne une augmentation des pics d'oxydation. L'intensité de ces pics a été utilisée pour tracer la droite de calibration comme le montre la **Figure 85**.



**Figure 85: Influence de la concentration du phénol sur l'intensité des pics d'oxydation obtenus par SWV à la surface de l'électrode de Cuivre modifiée par poly-  $\epsilon$ - caprolactone encapsule les bactéries.**

A partir de cette courbe, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en particulier la limite de détection, la déviation standard et la limite de quantification. Ces grandeurs ont été déterminées en se basant sur la méthode Miller-Miller.

**Calcul de la limite de détection (DL) et la quantification limite (QL) :**

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=0}^n (i_j - I_j)^2 \quad (17)$$

$i_j$  : est la valeur expérimentale du courant calculé à la manipulation  $j$ .

$I_j$  : est la valeur correspondante recalculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration.

$n = 5$  : nombre d'expériences.

SD : correspond à une valeur de comptage à partir de laquelle on peut affirmer avec un risque suffisamment faible, la présence de produit toxique dans l'échantillon mesuré.

QL : est la plus petite valeur à partir de laquelle il existe un résultat de mesure avec une fidélité.

DL : une méthode est la plus basse concentration pour un composé, analysé dans une matrice réelle.

**Tableau 9: les densités de courants obtenu par SWV en fonction de concentration**

C (mol/l)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
$i_j(\text{mA/cm}^2)$	1,036	1,111	1,138	1,175	1,2
$I_j(\text{mA/cm}^2)$	1,0536	1,0928	1,132	1,1712	1,2104
$(i_j - I_j)^2$	0,00030976	0,00033124	3,6E-05	1,444E-05	0,0001082

$$SD = (1/3) \times (54,619 \cdot 10^{-4}) = 2.66 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$$

$$DL = (3 \times S.D) / \text{pente} = (3 \times 2.66 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3}) / 3,7 = 2.156 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$QL = (10 \times S.D) / \text{pente} = (10 \times 2.66 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3}) / 3,7 = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Les limites de détection et de quantification sont respectivement de  $2.156 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  et  $7,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ .

Cette méthode électro-analytique a été appliquée pour détecter le phénol, dans des échantillons réels, tels que, l'eau. Nous pouvons constater que cette électrode proposée à une haute sensibilité, vis-à-vis, de la détection du phénol ( $2.156 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ )

## I.2 Discussion

Dans ce travail, le comportement électrochimique d'un produit polluant organique toxique, tel que le phénol a été évalué, à l'interface de l'électrode de cuivre modifiée par le poly- $\epsilon$ - caprolactone.

La sensibilité de l'électrode modifiée est relativement importante pour l'oxydation et la dégradation du phénol.

L'amélioration de la condition expérimentale telle que la variation de concentration, la nature et le pH de la solution nous a permis d'augmenter la sensibilité de notre capteur.

L'intensité du pic correspondant à l'oxydation de l'élément analysé augmente avec la concentration, dans la plus part des cas.

## Conclusion

De nombreux domaines liés aux activités humaines et à l'environnement nécessitent de développer de nouvelles technologies de détection ultra-sensible et rapide des polluants. Le

biocapteur est devenu aujourd'hui très intéressant du fait de ses nombreuses applications dans divers domaines. Les normes relatives aux problèmes d'environnement sont de plus en plus sévères. Il a clairement été mentionné qu'un certain nombre de composés chimiques vont devoir, du fait de la pollution qu'ils engendrent et des risques qu'ils représentent pour l'homme du point de vue de la santé publique, faire place à des produits de substitution.

Dans ce travail, nous avons adopté une nouvelle méthode d'immobilisation des bactéries Staphylocoque sur l'électrode de cuivre modifiée par un film de poly-caprolactone.

Il est apparu que l'électrode proposée dans ce travail a des performances satisfaisantes pour la détection et l'oxydation du phénol dans la gamme de concentration proposée avec une LD de  $2.156.10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  et une LQ de  $7,2.10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ .

A l'examen de ces données, nous avons étudié, de nouvelles électrodes modifiées par le polymère pour le contrôle de la qualité de l'eau. La simplicité et la reproductibilité de la réalisation des électrodes modifiées constituées une nouvelle technique prometteuse pour la détection des traces des polluants organiques.

## Références bibliographiques

- [1]. El Mhammedi, M. A., Achak, M., Bakasse, M., Chtaini, A. (2007). Physicochemical characterization of electrochemical deposit of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  on copper surfaces. *Applied surface science*, 253(14), 5925-5930.

---

***Chapitre V : Détection du 4-nitrophénol dans  
l'eau de distribution par l'électrode à pâte de  
carbone modifiée par Cu-NiO.***

---

# Introduction

Les nanoparticules métalliques ont un intérêt croissant dans différents domaines de la science et de la technologie. Grâce à leurs propriétés optiques et électriques non linéaires, ainsi qu'à leur très grande surface active, les nanoparticules métalliques suscitent un intérêt croissant dans divers domaines scientifiques et technologiques, ces matériaux ont de multiples utilisations dans des domaines aussi divers que la catalyse, l'analyse biologique, le photovoltaïque ou l'électronique du futur.

Les propriétés des nanomatériaux varient en fonction de leur composition chimique, de leur taille, de leur surface spécifique, de leur état de surface ou de la forme du nano-objet considéré. En outre, la réactivité ou le comportement de chaque nanomatériau peut être différent selon la formulation et la matrice du produit fini qui le contient.

La plupart du temps, les catalyseurs étudiés sont à base de métaux nobles (Au, Ag,...). Cependant, en raison de contraintes économiques, la recherche sur des systèmes à faible coût a été stimulée, comme les catalyseurs à base de métaux de transition (Cu, Ni, Co, ...).

Dans le domaine de l'électro-catalyse, l'utilisation d'électrodes modifiées par ces catalyseurs a pris un essor considérable. Le présent travail a été poursuivi en permanence en impliquant ce type de matériaux d'électrode dans de multiples domaines d'application dans le but d'étudier leur comportement électrochimique, leur activité électro-catalytique.

Dans le présent chapitre, nous faisons le point sur la réactivité électrochimique d'une électrode à pâte de carbone modifiée par le composé Cu-NiO, ce dernier est synthétisé par la méthode simple de Co-précipitation.

La caractérisation de la matrice Cu-NiO a été effectuée par différentes techniques telles que la Microscopie Electronique à Balayage, la Spectroscopie d'Infrarouge et Diffraction des Rayons X. Cette étude a pour but de comprendre l'efficacité des techniques électrochimiques telles que la voltammétrie à balayage cyclique et la voltammétrie à ondes carré.

## I. Caractérisation du composé synthétisé Cu-NiO

### I.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformé de Fourier de marque Shimadzu, modèle IR Affinity-1 dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

La spectroscopie FT-IR est sensible aux vibrations des liaisons métal-oxygène, fournit des informations essentielles pour vérifier l'intégrité structurale du catalyseur. Pour l'élimination des impuretés adsorbées sur la surface du NP, le Cu-NiO NP a été calciné à 600 °C puis évalué par la technique FT-IR. La **Figure 86** montre des spectres FT-IR Cu-NiO (1:1). Les pics entre 3480-3548, 1628 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  sont liés à la l'eau adsorbée sur la surface de cette NP [1]. La large bande à environ 400- 500  $\text{cm}^{-1}$  d'oxydes mixtes peut être due à la vibration M-O, qui démontre la présence des PN dans le système mixte [2]. La région inférieur à 1000  $\text{cm}^{-1}$  démontre généralement les bandes intensives en tous les spectres, qui sont en association avec l'étirement le mode de vibration de la liaison M-O et ainsi vérifier la présence de l'oxyde métallique [3,4]. Ainsi, la large bande à 509.1  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable aux vibrations d'étirement de ( $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}$ ) alors que la bande à 432  $\text{cm}^{-1}$  est liée à l'étirement  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O}$  [5-7].

En se basant sur le spectre FT-IR obtenu, deux pics remarquables sont observés dans le domaine 400-700  $\text{cm}^{-1}$ , qui peuvent être attribués à la formation de nano composite Cu-NiO.

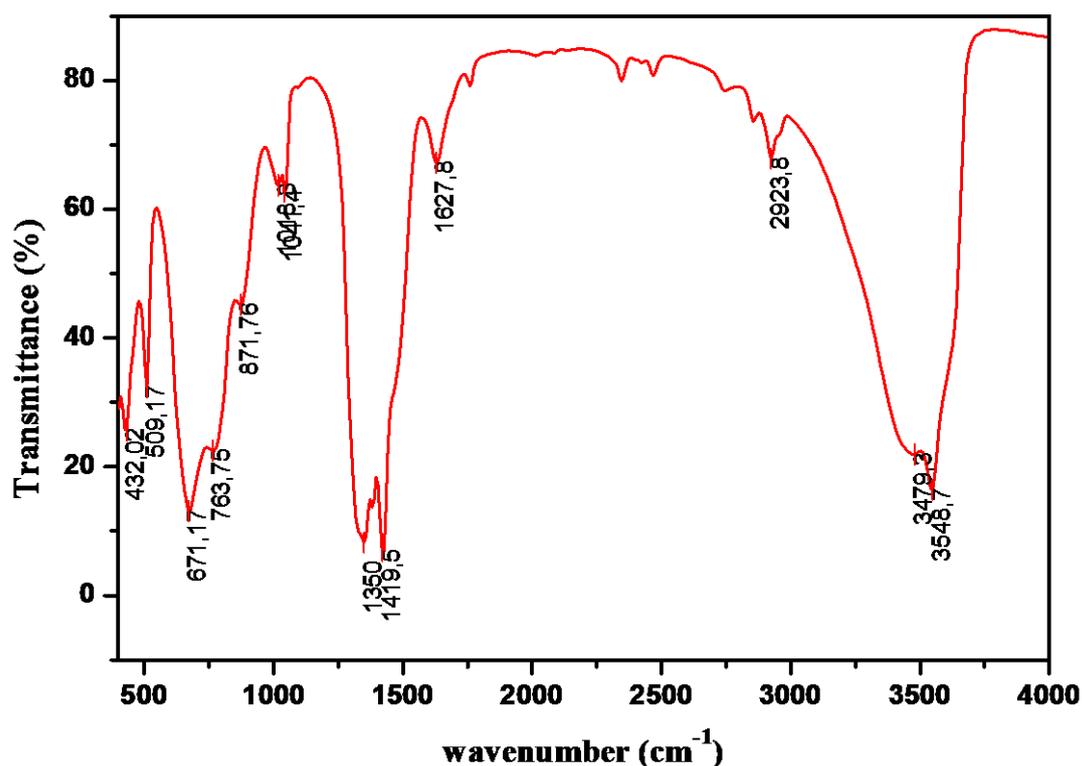


Figure 86: Spectre Infrarouge de nanoparticule d'alliage Cu-NiO en pastille de KBr.

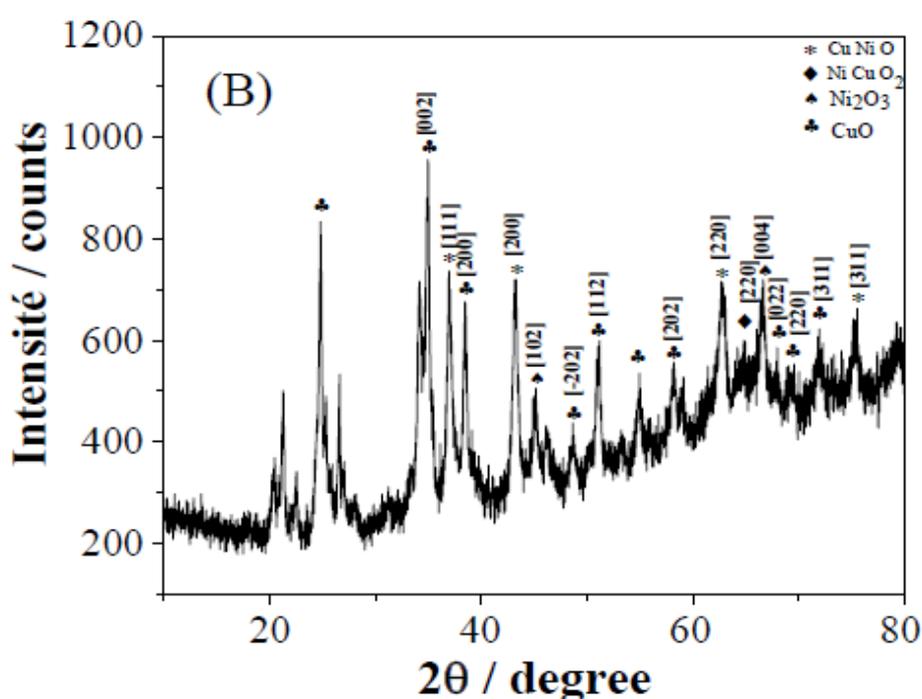
## I.2 Analyse structurale par DRX

La caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) de nanoparticule métallique synthétisé est réalisée afin de déterminer la nature de la phase cristalline, la taille

approximative des particules et voir l'effet de la calcination (effectuée à 600°C – 3h) sur notre catalyseur. Le diffractogramme DRX de ces nanoparticules métalliques calcinées est présenté dans la Figure 87.

Le spectre DRX de nanoparticules métalliques de l'alliage Cu-NiO (**Figure 87**), est caractérisé par trois pics situés respectivement à  $2\theta = 44,23^\circ$  ;  $50,33^\circ$  ;  $74,86^\circ$  attribués à la formation de cet alliage. Quant à l'alliage calciné, on observe également l'apparition de plusieurs pics. Le pic plus intense situé à  $2\theta = 37,004^\circ$  est attribué à l'alliage oxydé Cu-NiO.

D'après les résultats obtenus par l'analyse DRX, on constate que la forme géométrique des nanoparticules Cu-NiO est cubique à face centrée.



**Figure 87: Spectre de Diffractions des Rayons X de nanoparticule : spectre de Cu-NiO.**

### I.3 Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Nous avons effectuées une étude par le MEB couplé à l'EDX sur le catalyseur d'alliage Cu-NiO avant leur calcination.

La Figure 88 illustre l'image de Microscope Electronique à Balayage ainsi que les spectres EDX de l'alliage Cu-NiO. On observe que la morphologie est sphérique avec un diamètre très petit de l'ordre nanométrique.

En outre, nous avons également analysé la poudre de cette nanoparticule après calcination par l'EDX (**Figure 88**). Les résultats obtenus confirment la présence des oxydes métalliques Cu-NiO.

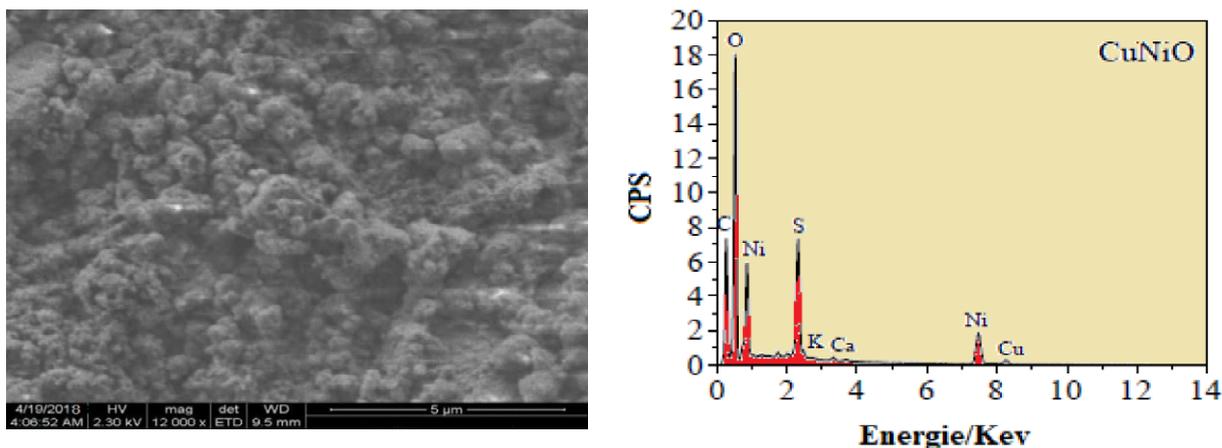


Figure 88: Image MEB et Spectres EDX de Cu-NiO

## II. Analyse électrochimique des produits toxiques

### II.1 Détection du 4-nitrophénol

#### II.1.1 Comportement électrochimique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par la matrice Cu-NiO (Cu-NiO/CPE)

Sur la **Figure 89**, on donne les voltammogrammes cycliques enregistrés dans un milieu électrolytique 0,1 M PBS ; pH=5, dans la plage de potentiel comprise entre -1,5 V et 1,5 V, correspondent respectivement aux électrodes CPE (courbe 1) et Cu-NiO/CPE (courbe 2), à une vitesse de balayage  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

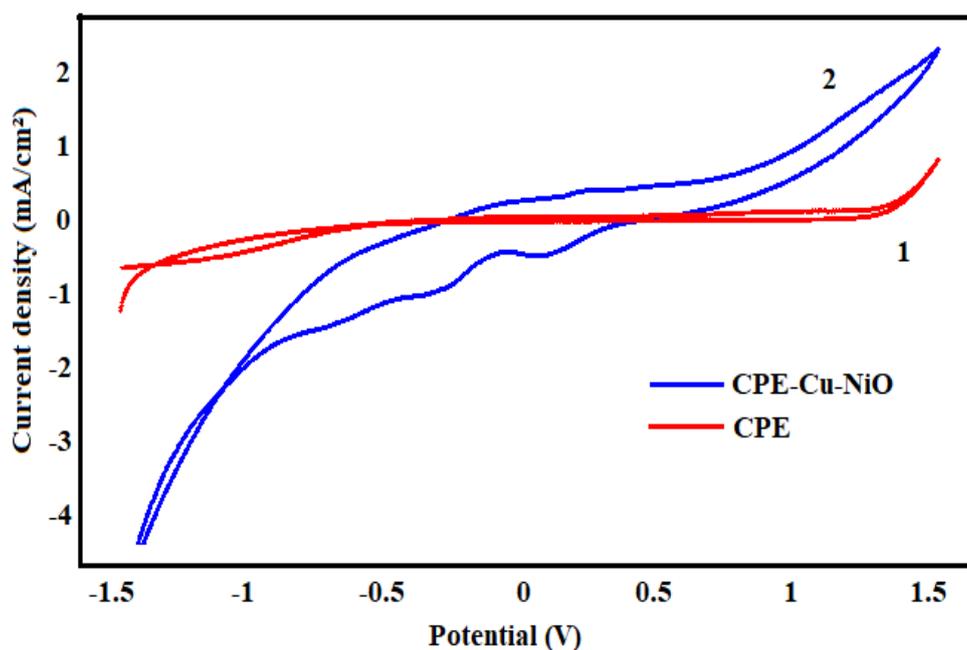


Figure 89: Voltammogrammes cycliques enregistrés par : (1) CPE et (2) Cu-NiO/CPE dans 0,1 M de PBS (pH=5) à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

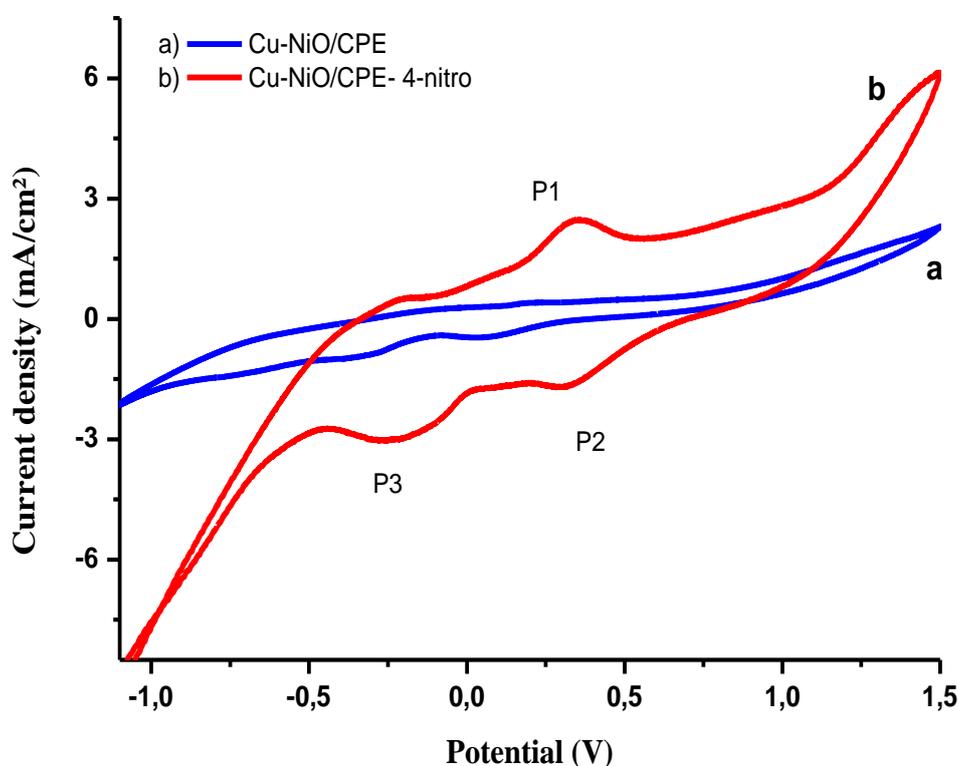
Nous constatons que les voltamogrammes cycliques (VC) enregistrés n'ont pas les mêmes formes, ce qui suggère que le composite Cu-NiO a bien modifié à la surface du carbone.

Le VC de l'électrode non modifiée ne présente pas de pics d'oxydoréduction, car le carbone ne présente aucune activité dans le milieu utilisé.

### II.1.2 Eletro-analyse du 4-nitrophénol

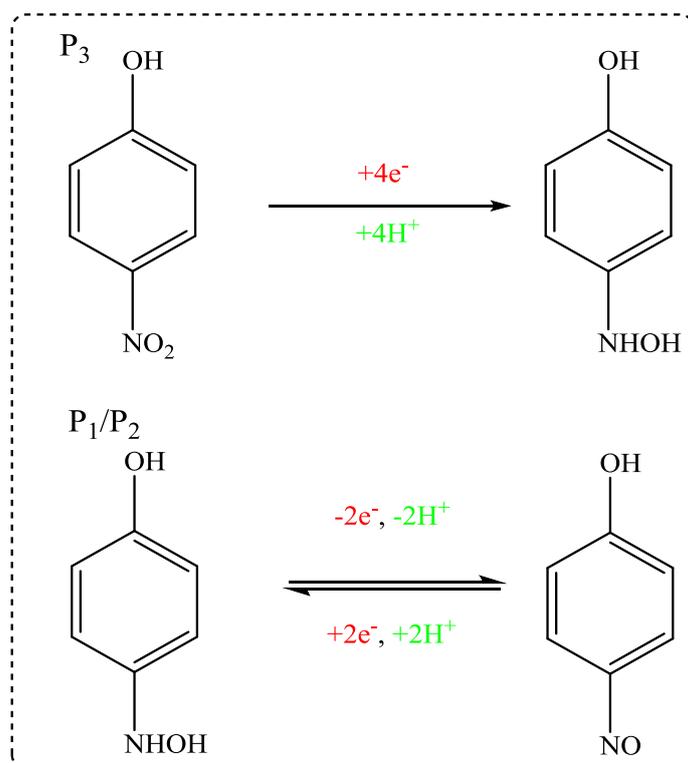
La technique de la voltamétrie cyclique a été utilisée afin d'étudier le comportement électrochimique du 4-nitrophénol à la surface de l'électrode modifiée Cu-NiO/CPE dans la solution électrolytique acide (PBS), dans un intervalle de potentiel compris entre -1 et 1,5 V, à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La **Figure 90** montre qu'en l'absence du 4-nitrophénol, le voltamogramme cyclique ne montre pas de pics significatifs (**Fig (a)**). Par contre, après l'ajout de  $0,35 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  de 4-nitrophénol à la solution d'électrolyte, on constate l'apparition de trois pics, dont le premier est un pic d'oxydation (P1) à  $0,33 \text{ V}$ , et les deux autres sont des pics de réduction (P2 et P3) à des potentiels  $-0,22 \text{ V}$  et  $-0,3 \text{ V}$  (**Fig (b)**).



**Figure 90:** Voltamogrammes cycliques obtenus par Cu-NiO/CPE en absence (a) et en présence (b) de  $4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  du 4-nitrophénol dans  $0,1 \text{ M}$  de PBS ( $\text{pH}=5$ ) à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le mécanisme d'oxydo-réduction de 4-nitrophenol par l'électrode modifiée proposée est illustré par la **Figure 91** :



**Figure 91 : Mécanisme d'oxydo-réduction de 4-nitrophenol par l'électrode CPE/Cu-NiO [8]**

En analogie avec le mécanisme présenté dans la Figure 91, nous pouvons affecter les différents pics apparait dans les voltammogrammes cycliques de la Figure 90 comme suite :

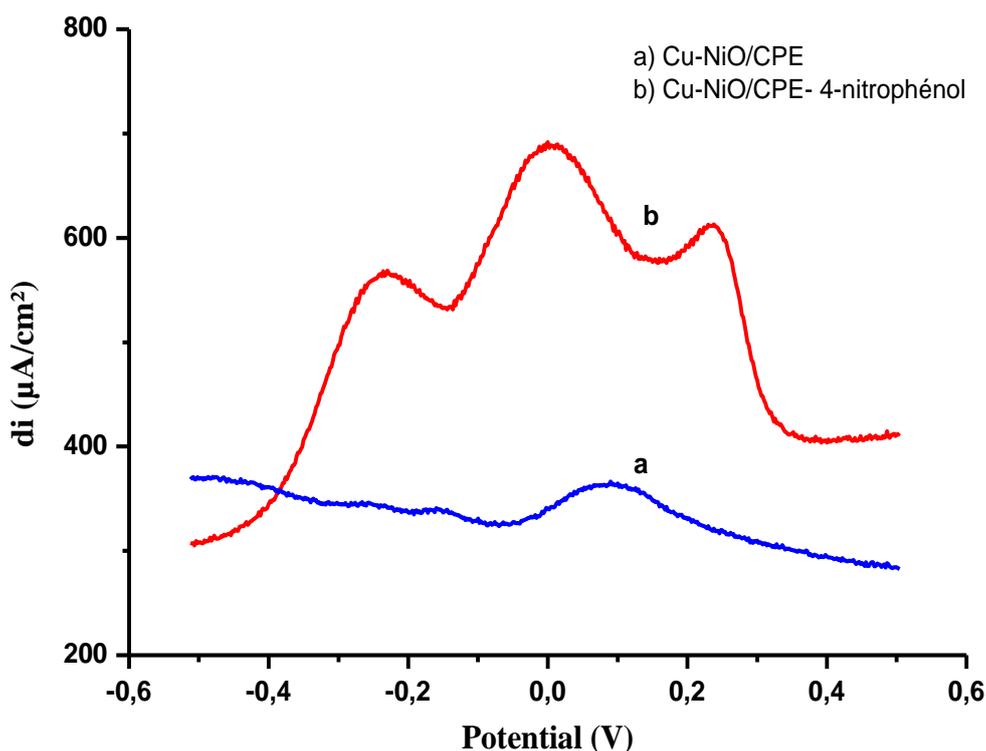
- Pic 3, il s'agit de la réduction du 4-nitrophenol en en 4-hydroxyaminophénol.



- Les pics 1 et 2 sont superposés et correspondent à une réaction d'oxydo-réduction réversible d'un même système, nous pouvons les attribuer à la transformation réversible du hydroxy-aminophénol en 4-nitrosophénol.



Ces résultats sont confirmés par la voltammétrie à ondes carrée (**Figure 92**). Les 3 pics (P1, P2 et P3) sont situés dans la même zone de potentiel qu'en voltammétrie cyclique.



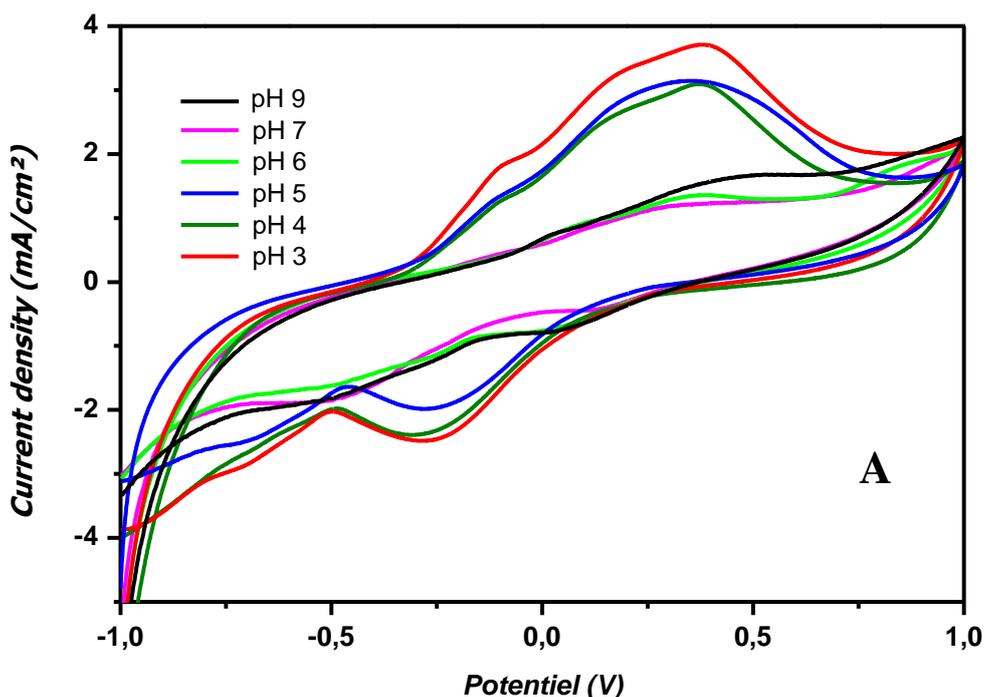
**Figure 92:** Voltammogrammes à ondes carré obtenus par Cu-NiO/CPE en absence (a) et en présence (b) de  $4 \text{ mmol.l}^{-1}$  de 4-nitrophénol dans  $0,1 \text{ M}$  de PBS ( $\text{pH}=5$ ) à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

### II.1.3 Optimisation des paramètres expérimentaux

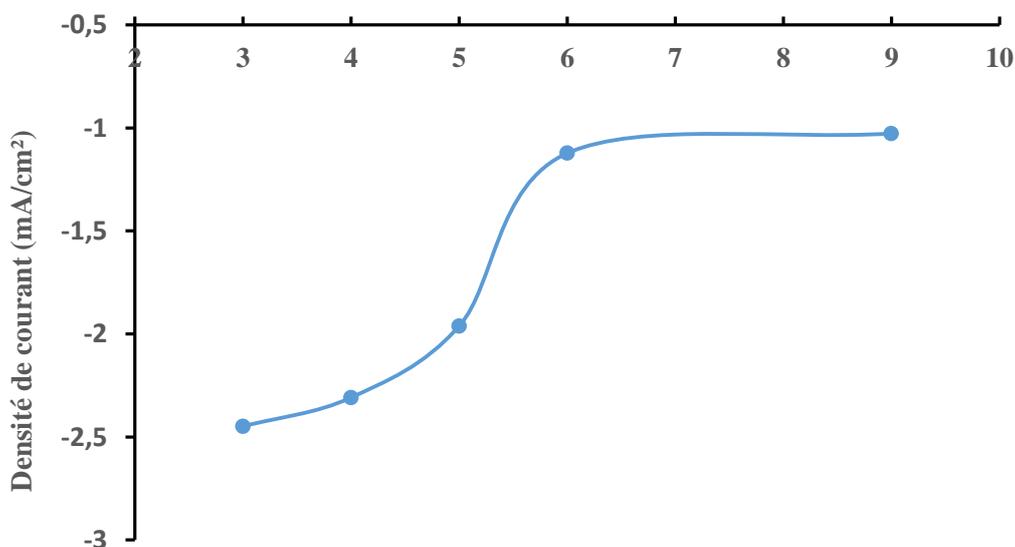
D'après les résultats obtenus ci-dessus nous avons confirmé que le matériau Cu-NiO utilisé comme modificateur est un catalyseur ayant une performance efficace, il a une forte activité électro-catalytique en particulier vis-à-vis au 4-nitrophenol.

#### II.1.3.1 Effet de pH

L'effet du pH sur les densités de courant des pics P1, P2 et P3 est illustré par la **Figure 93**. Nous pouvons constater que les formes et les densités de courants des trois pics dépendent fortement du pH, elles baissent lorsque le pH augmente (**Figure 94**). Le milieu acide favorise les réactions d'oxydoréductions du 4-nitrophénol [9]. Dans la suite de nos manipulations nous adoptons le  $\text{pH}=3$  pour toutes les solutions.



**Figure 93: (A) Courbes voltamogrammes cycliques de l'électrode Cu-NiO/CPE dans le milieu électrolytique PBS 0,1M contenant le 4-NP à différentes valeurs de pH (3,0 - 9,0).**

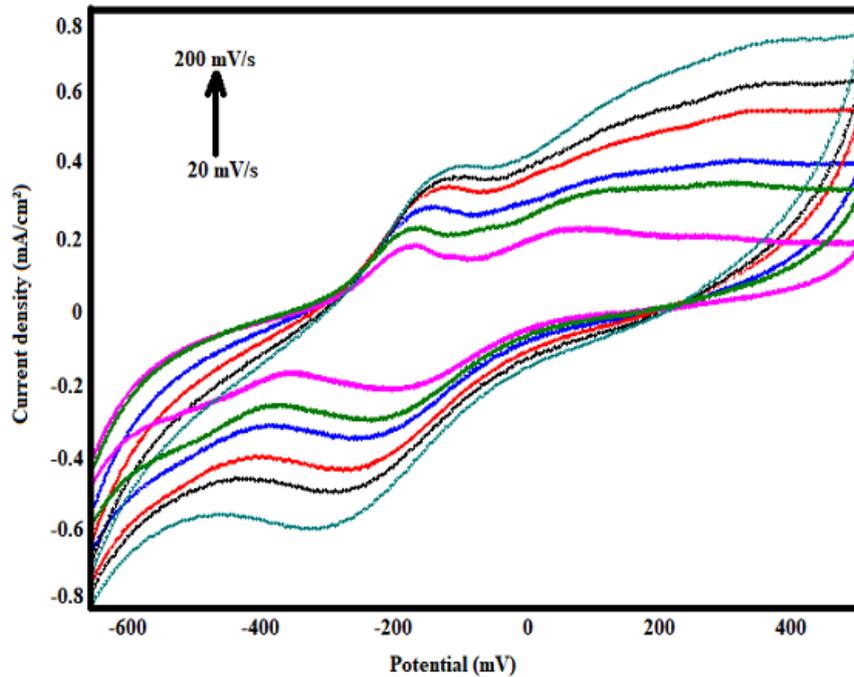


**Figure 94: Influence du pH sur la réponse électrochimique du 4-nitrophenol (P2 pic de réduction) sur l'électrode Cu-NiO/CPE.**

### II.1.3.2 Vitesse de balayage

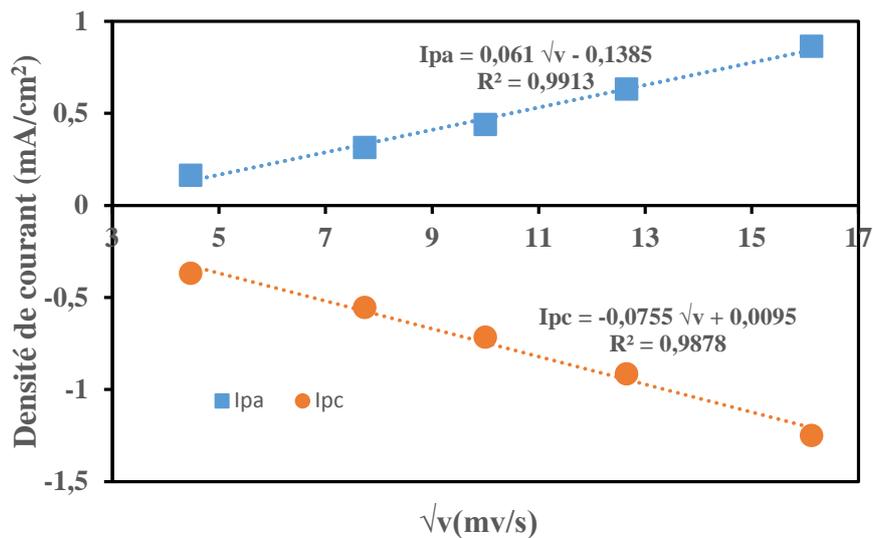
Nous avons examiné l'effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du 4-nitrophenol à la surface de l'électrode en un milieu électrolytique PBS en utilisant la technique de la voltammétrie cyclique afin de déterminer le mécanisme de la réaction. On a constaté que Les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs, au fur

et à mesure que la vitesse de balayage augmente, alors que, les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs à hautes vitesses de balayage (**Figure 95**). La vitesse de balayage élevée provoque la libération des sites actifs de l'électrode.



**Figure 95:** Voltammogrammes enregistrés par Cu-NiO/CPE avec 1,83 mM de 4-nitrophénol dans 0.1M de PBS à différentes vitesses de balayage de 20 à 200 mV.s<sup>-1</sup>.

L'effet de la vitesse de balayage, sur la densité de courant du 4-nitrophenol est présenté sur la figure 96.



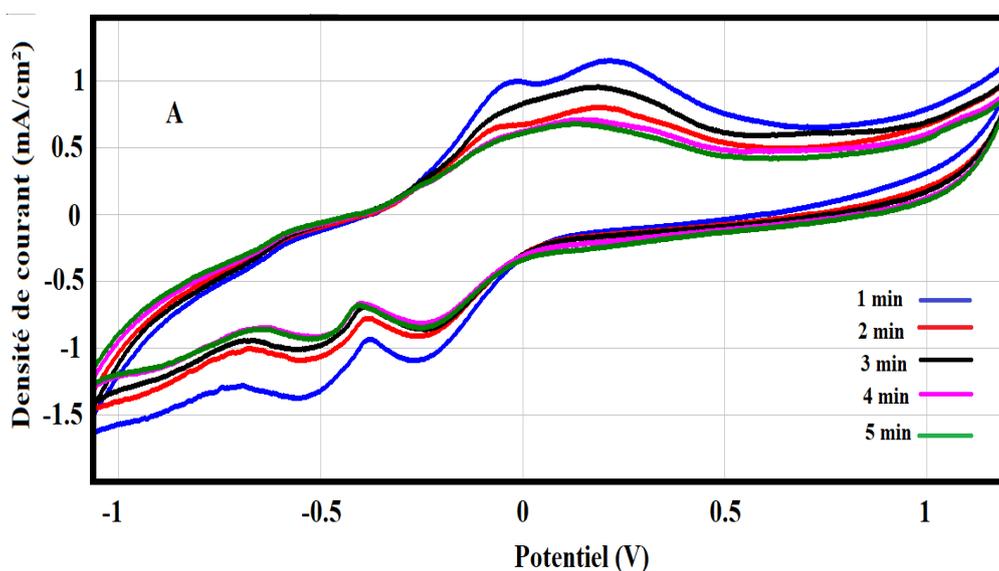
**Figure 96:** Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics d'oxydo-réduction du 4-nitrophénol obtenus par VC à la surface de Cu-NiO/CPE

Nous constatons que les densités de courant des pics, varient linéairement avec vitesse de balayage (Figure 96). Nous pouvons conclure, que le processus redox est contrôlé par la diffusion.

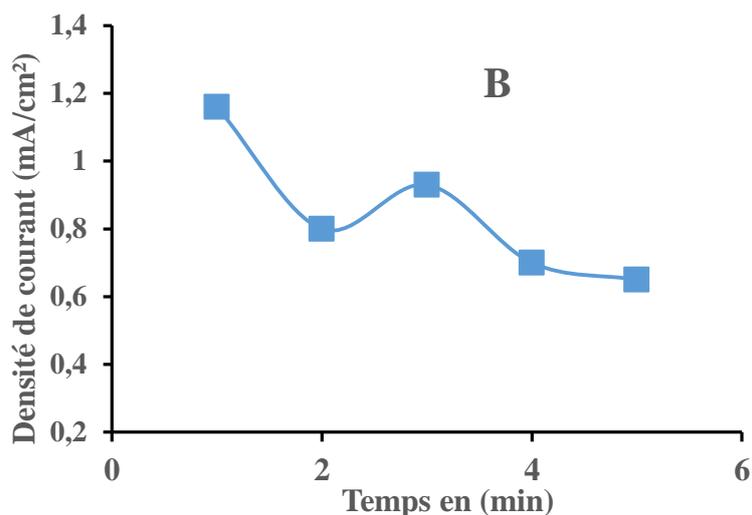
### II.1.3.3 Influence du temps d'accumulation

Dans le processus de détection électrochimique, le temps d'accumulation est l'un des facteurs importants qui peuvent améliorer la sensibilité du capteur, nous avons étudié l'influence du temps d'accumulation sur le courant de pic d'oxydation dans un électrolyte contenant  $7,2 \cdot 10^{-5}$  mol/l 4-nitrophénol par la technique de la voltammétrie cyclique comme montré sur la **Figure 97**.

Les densités de courant du pic de 4-nitrophénol, subissent une chute remarquable pendant les quatre premières minutes, puis devient presque stable, ceci est probablement dû la saturation des sites à la surface de l'électrode (**Figure 98**).



**Figure 97:** Voltammogrammes cycliques enregistrées sur Cu-NiO/CPE, dans une solution de PBS ( $0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ ), après l'accumulation dans une solution contenant  $3,39 \text{ mmol.l}^{-1}$  du 4-nitrophenol, à différents temps de préconcentration.



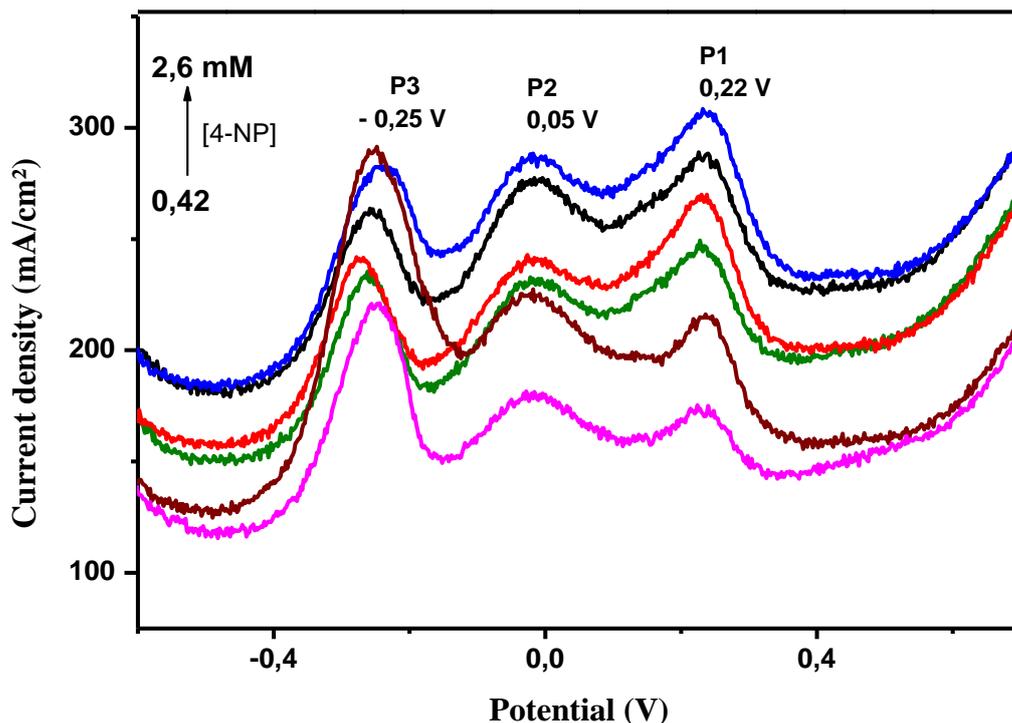
**Figure 98: Influence de temps de pré-concentration sur l'intensité du pic d'oxydation du 4-nitrophenol (3,39 mmol.l<sup>-1</sup>) dans PBS (0.1 mol.l<sup>-1</sup>), pour Cu-NiO/CPE**

#### II.1.3.4 Effet de concentration de 4-nitrophenol

##### II.1.3.4.1 Influence de la concentration

La **Figure 99** montre les courbes de la voltammétrie à ondes carrée enregistrées, dans des conditions expérimentales optimisées, à la surface de l'électrode Cu-NiO/CPE, après 1 min d'accumulation dans une solution contenant l'analyte 4-nitrophenol à différentes concentrations allant de 0,42 à 2,6 mmol.l<sup>-1</sup>.

Nous constatons que le voltammogramme présente deux pics de réduction et un autre d'oxydation, le premier correspond à la réduction du 4-NP en 4-hydroxyaminophénol à environ -0.26V, le second à -0.04 V et le troisième a environ 0,22 V correspondent à l'oxydation de 4-hydroxyaminophénol en 4-nitrosophénol suivi d'une réduction réversible, ces résultats sont cohérents avec la littérature [10]. Les intensités de courant de ces pics augmentent avec la concentration du 4-nitrophenol, alors que l'écart entre les deux pics redox évolue.



**Figure 99: Voltamogrammes à onde carrée dans 0.1 M PBS, sur Cu-NiO/CPE. Effet de la concentration du 4-NP.**

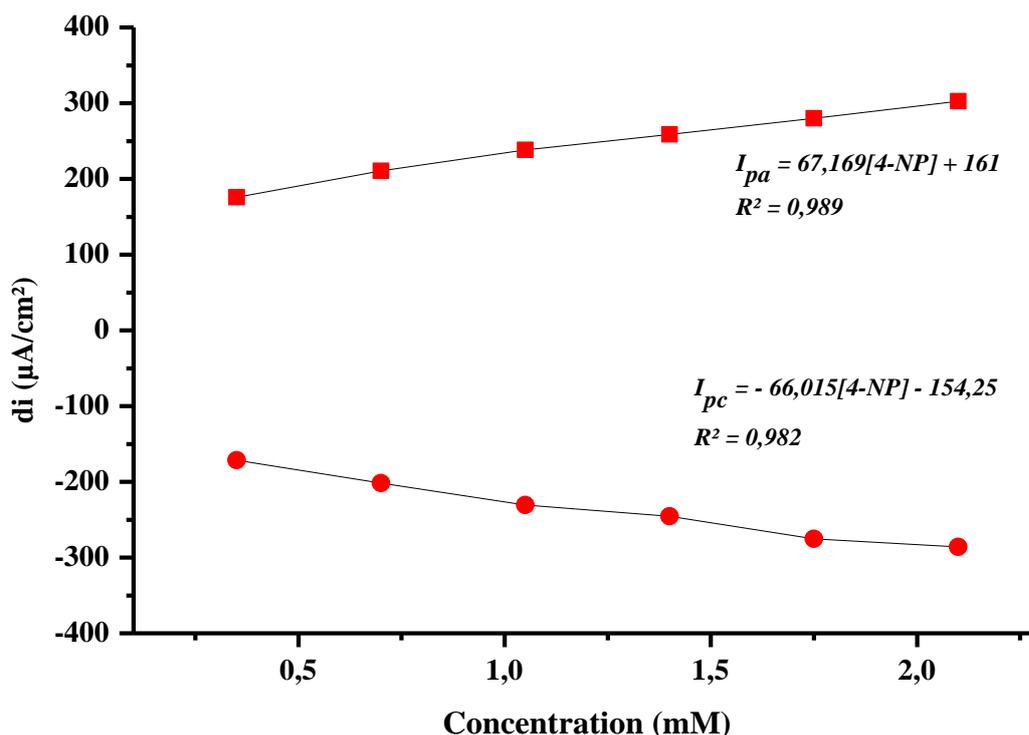
#### II.1.3.4.2 Courbe de calibration

La courbe de calibration représentée par la **Figure 100**, est déduite à partir des voltamogrammes à ondes carrée (Figure.99). Nous constatons que les densités de courant des pics d'oxydation et de réduction varient linéairement avec la concentration du 4-NP.

Une courbe d'étalonnage a été établie pour les concentrations comprises entre 0,42 et 2,6 mmol.l<sup>-1</sup>. Les équations de régression linéaire pour le pic d'oxydation et le pic de réduction, ont été déduites :

$$I_{pa} \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 67,16 \text{ [4-nitrophenol]} + 161 \quad R^2 = 0,989$$

$$I_{pc} \text{ (mA/cm}^2\text{)} = - 66,015 \text{ [4-nitrophenol]} - 154,25 \quad R^2 = 0,982$$



**Figure 100: Effet de la concentration du 4-NP sur l'intensité des pics redox du 4-NP obtenus par voltammétrie à ondes carrée sur Cu-NiO/CPE, en milieu électrolytique PBS**

A partir de la courbe de calibration, nous avons déduit les différents paramètres analytiques, en l'occurrence la limite de détection et la limite de quantification.

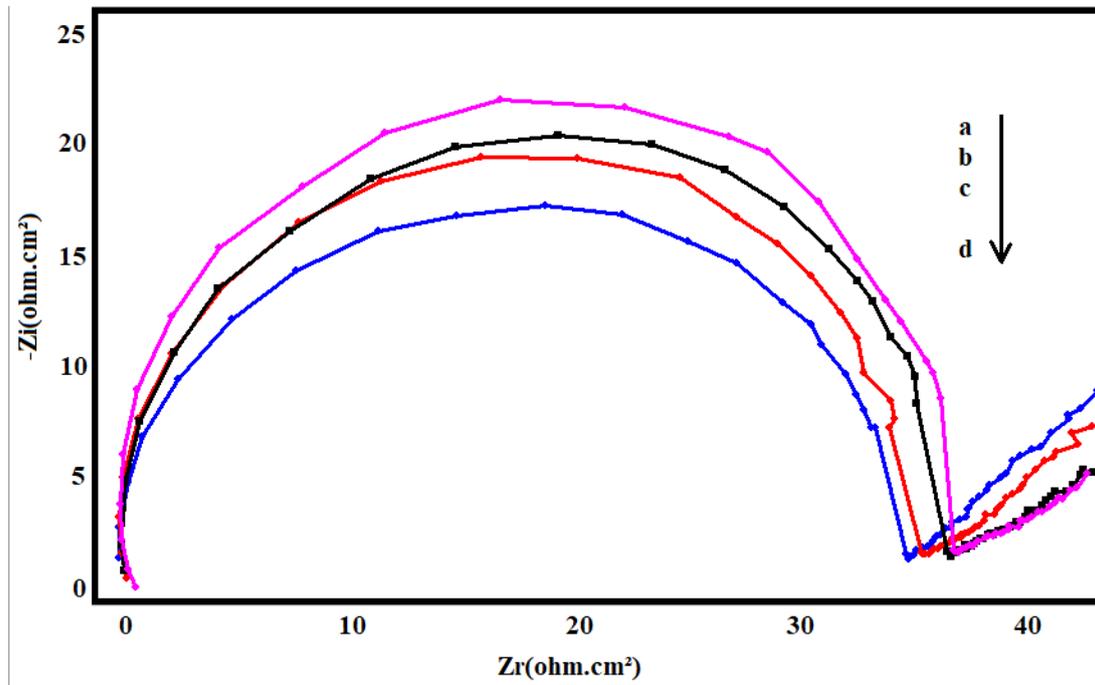
La limite de détection ( $3 \times S.D$ ) est de  $1,51 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  et  $1,96 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  pour le pic d'oxydation et le pic de réduction respectivement. La limite de quantification ( $10 \times S.D$ ) est de  $5,04 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  et  $6,54 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  respectivement pour le pic d'oxydation et le pic de réduction.

### II.1.3.5 Etude de l'effet de concentration par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier l'interaction entre l'électrode Cu-NiO/CPE et le 4-nitrophénol. Les résultats montrent que la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  diminue avec l'augmentation de la concentration de 4-nitrophénol (**Figure 101**), alors que la surface de l'électrode Cu-NiO/CPE adsorbe le 4-nitrophénol et que le processus de transfert est contrôlé par diffusion [12].

L'efficacité de l'électrode (CPE/Cu-NiO) est due à la capacité à adsorbée sur sa surface une grande quantité du 4-Nitrophenol. Selon des études antérieurs sur le même réactifs, la détermination des isothermes caractérisant le comportement d'adsorption de substance analysé

est important car elle fournit des indices importants sur la nature de l'interaction entre la surface (Cu-NiO) et le 4-NP [13, 14].



**Figure 101: Diagrammes d'impédance à différentes concentrations de 4-nitrophénol : 0.01 (a), 0.03 (b), 0.04 (c), 0.05 (d) sur Cu-NiO/CPE dans 0.1M PBS,**

Pour déterminer l'isotherme décrivant mieux le processus d'adsorption, nous avons utilisé les valeurs du degré de couverture de la surface  $\theta$  correspondant à différentes concentrations de l'analyte, à température ambiante, après 40 minutes d'immersion.

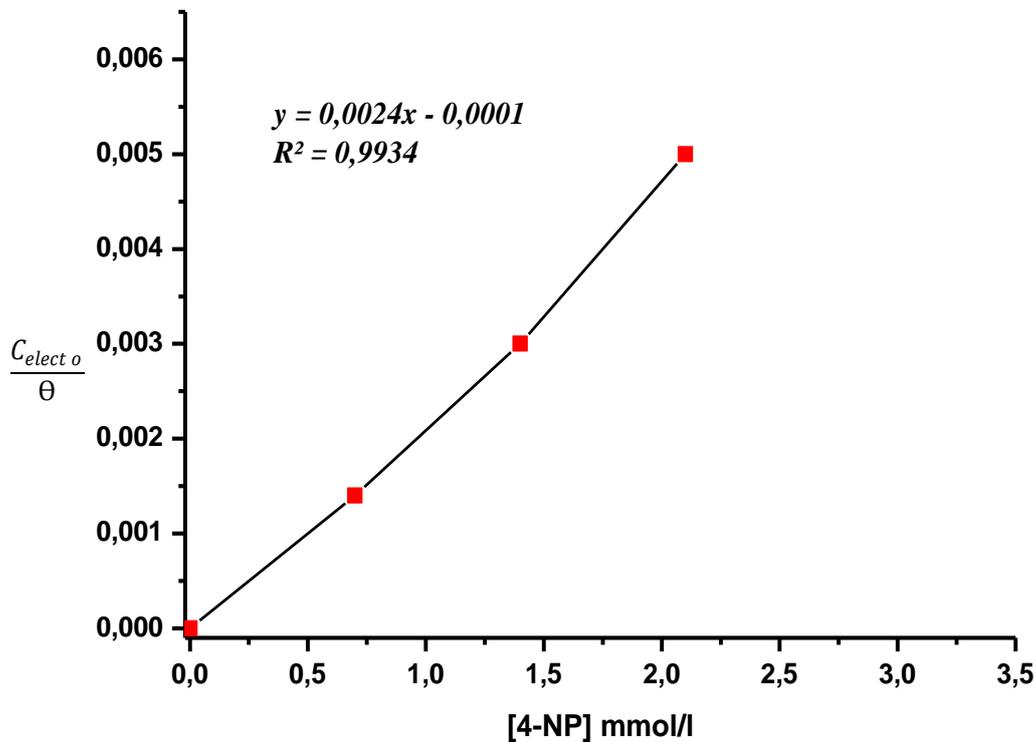
Au cours de la présente étude, les valeurs de  $\theta$  ont été calculées en utilisant les résultats obtenus à partir de l'impédance selon l'équation (18) suivante [15] :

$$\theta = \frac{(R_{ct}^0 - R_{ct})}{R_{ct}^0} \quad (18)$$

Avec :  $R_{ct}^0$  et  $R_{ct}$  sont les valeurs de la résistance du transfert de charge en absence et en présence de 4-nitrophenol respectivement. Les résultats obtenus pour la solution de 4-nitrophenol correspondent bien à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, donné par l'équation (19) :

$$\frac{C_{electo}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{electro} \quad (19)$$

Avec :  $\theta$  est le degré d'attaque en surface,  $C_{att}$  est la concentration de 4-nitrophenol dans l'électrolyte et  $K_{ads}$  correspond à la constante d'équilibre du processus d'adsorption.



**Figure 102: Diagramme d'adsorption de Langmuir pour Cu-NiO/CPE dans PBS 1,0 M à différentes concentrations de 4-nitrophenol**

Comme le montre la Figure 102, le coefficient de corrélation linéaire ( $R^2 = 0,993$ ) est proche de 1, ce qui indique que l'adsorption de 4-nitrophenol sur la surface de l'électrode CPE/ Cu-NiO suit le modèle de Langmuir et présente une caractéristique d'adsorption en couche unique. L'interception de la ligne droite  $C/\theta$  et l'axe des concentrations de 4-Nitrophenol nous permet de calculer la valeur de  $K_{ads}$ . Cette constante d'équilibre du processus d'adsorption  $K_{ads}$  est associée à l'énergie libre d'adsorption standard,  $\Delta G_{ads}^0$ , selon l'équation (20) suivante:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad (20)$$

Avec :  $R$  est la constante des gaz et  $T$  la température absolue de l'expérience et la valeur constante de 55,5 est la concentration de l'eau en solution en  $\text{mol L}^{-1}$ . D'après la Figure 102, nous avons déterminé la valeur de  $1/K_{ads}$ , qui est de  $3,305 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Pour la température de 25 °C, la valeur calculée de l'énergie libre d'adsorption standard de substance 4-nitrophenol était de  $-41,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cette valeur négative suggère que l'adsorption de 4-nitrophenol est un processus spontané.

De façon générale, une adsorption est considérée comme physisorption si la valeur absolue des  $\Delta G_{ads}^0$  est inférieure à 20 kJ mol<sup>-1</sup>. La réaction d'attaque agissant en raison des interactions électrostatiques entre le 4-nitrophenol et le matériau Cu-NiO, tandis que les valeurs absolues des  $\Delta G_{ads}^0$  est supérieure à 40 kJ mol<sup>-1</sup>, sont associées à la chimisorption en raison du partage ou du transfert d'électrons des molécules organiques à la surface de l'électrode pour former un type de liaison coordonnée (chimisorption) [16].

Ensuite, selon l'équation (II), nous avons calculé l'énergie libre d'adsorption standard qui est :  $\Delta G_{ads}^0 = -41,43$  kJ/mol. On peut donc conclure que l'adsorption du 4-nitrophenol, sur la surface de l'électrode de carbone modifiée par Cu-NiO, est chimique plus que physique, donc la réaction de surface est une chimisorption [17].

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail est de proposer une méthodologie simple, peu coûteuse, efficace et particulièrement sensible pour la détection de pesticide à savoir le composé toxique 4-nitrophenol.

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé des nanoparticules métalliques de type Cu-NiO par la méthode simple de co-précipitation. Celles-ci sont utilisées comme catalyseurs modifiant la pâte de graphite de carbone. Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour la caractérisation des catalyseurs. La spectrométrie Infrarouge (FTIR) a permis d'identifier les groupes fonctionnels présents dans le composé. Grâce à la Diffraction des Rayons X, nous avons pu déterminer la nature des phases cristallines, la taille approximative des particules et voir l'effet de la calcination sur notre catalyseur. La microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX est utilisée pour étudier la morphologie et la composition du composite Cu-NiO.

Un système simple et efficace pour l'électro-analytique du 4-nitrophenol, a été développé dans ce chapitre. Les analyses de ce polluant ont été effectuées à l'aide d'une électrode à Cu-NiO/CPE, en utilisant principalement la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées.

Les conditions expérimentales optimisées ont été déterminées par la variation du temps d'accumulation, l'influence du pH de la solution de préconcentration. L'intensité du pic correspondant à l'électroactivité du 4-nitrophenol augmente avec la durée d'accumulation jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle le profil du pic change. Il devient plus large et l'intensité de son maximum diminue ou reste constante, probablement, en raison de la saturation de la surface de l'électrode.

Les résultats obtenus indiquent que les techniques voltammétriques sont très efficaces pour l'analyse électrochimique du 4-Nitrophénol avec une électrode à pâte de carbone modifiée par Cu-NiO. L'électrode Cu-NiO /CPE préparée peut être considérée comme un capteur électrochimique avec une grande sensibilité et reproductibilité pour la détermination et l'électroanalyse du 4-nitrophénol en solution aqueuse.

L'adsorption du 4-nitrophénol sur l'électrode modifiée par Cu-NiO suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur calculée de la  $\Delta G_{ads}^0$  a montré que la réaction de la surface est principalement contrôlée par un processus de chimisorption.

## Références bibliographiques

- [1]. Abazari, R., Mahjoub, A. R., Saghatforoush, L. A., & Sanati, S. (2014). Characterization and optical properties of spherical WO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized via the reverse microemulsion process and their photocatalytic behavior. *Materials Letters*, 133, 208-211.
- [2]. Abazari, R., Sanati, S., & Saghatforoush, L. A. (2014). A unique and facile preparation of lanthanum ferrite nanoparticles in emulsion nanoreactors: morphology, structure, and efficient photocatalysis. *Materials science in semiconductor processing*, 25, 301-306.
- [3]. Salavati-Niasari, M., Mir, N., & Davar, F. (2009). Synthesis and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(5), 847-852.
- [4]. Gabal, M. A., El-Bellihi, A. A., & Ata-Allah, S. S. (2003). Effect of calcination temperature on Co (II) oxalate dihydrate–iron (II) oxalate dihydrate mixture: DTA–TG, XRD, Mössbauer, FT-IR and SEM studies (Part II). *Materials Chemistry and Physics*, 81(1), 84-92.
- [5]. Chen, L., Li, L., & Li, G. (2008). Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1-2), 532-536.
- [6]. Bayal, N., & Jeevanandam, P. (2012). Synthesis of CuO@ NiO core-shell nanoparticles by homogeneous precipitation method. *Journal of alloys and compounds*, 537, 232-241.
- [7]. Dharmaraj, N., Prabu, P., Nagarajan, S., Kim, C. H., Park, J. H., & Kim, H. Y. (2006). Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly (vinyl acetate) precursor. *Materials Science and Engineering: B*, 128(1-3), 111-114.
- [8]. Thirumalraj, B. et al. (2017) ‘Determination of 4-nitrophenol in water by use of a screen-printed carbon electrode modified with chitosan-crafted ZnO nanoneedles’, *Journal of Colloid And Interface Science*. Elsevier Inc., 499, pp. 83–92.
- [9]. Jiao, X. X., Luo, H. Q., & Li, N. B. (2013). Fabrication of graphene–gold nanocomposites by electrochemical co-reduction and their electrocatalytic activity toward 4-nitrophenol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 691, 83-89.
- [10]. Jiao, X. X., Luo, H. Q. and Li, N. B. (2013) ‘Fabrication of graphene – gold nanocomposites by electrochemical co-reduction and their electrocatalytic activity toward 4-nitrophenol oxidation’, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 691, pp. 83–89.
- [11]. Miller, Ann. 208, 223 (1881); Huisinga, Rec. trav. chim. 27 (1908) 261.
- [12]. Luz, R. D. C. S., Damos, F. S., de Oliveira, A. B., Beck, J., & Kubota, L. T. (2004). Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a lithium tetracyanoethylene (LiTCNE) modified glassy carbon electrode. *Talanta*, 64(4), 935-942.
- [13]. Isotherms, S. A. and Areas, S. S. (1958) ‘Giles, MacEwan, Nakhwa, and Smith. 3973 786. Studies in Adsorption. Part XI.\* A System’, 846.

- [14]. Ayranci, E. and Duman, O. (2005) 'Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth', 124, pp. 125–132.
- [15]. Labjar, N., Lebrini, M., Bentiss, F., Chihib, N. E., El Hajjaji, S., & Jama, C. (2010). Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid. *Materials Chemistry and Physics*, 119(1-2), 330-336.
- [16]. Szklarska-Smialowska, Z., & Mankowski, J. (1978). Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution. *Corrosion Science*, 18(11), 953-960.
- [17]. Mistry, B. M., & Jauhari, S. (2015). Studies on the inhibitive effect of (Z)-4-chloro-N-((2-chloroquinolin-3-yl) methylene) aniline Schiff base on the corrosion of mild steel in 1 N HCl solution. *Research on Chemical Intermediates*, 41(9), 6289-6307.

## Conclusion générale et perspectives

Ces dernières années, la pollution de l'environnement et l'exposition humaine à des niveaux élevés de polluants organiques cationiques et toxiques ont considérablement augmenté vue leur utilisation croissante dans les processus technologiques et les produits industriels. En outre, un certain nombre de composants chimiques devront être remplacés en raison du renforcement des réglementations environnementales.

La compréhension de leur évolution sous l'effet des restrictions environnementales et la recherche de techniques de détection efficaces et rentables sont de la plus haute importance. Cela permettra d'élaborer des stratégies pour s'en débarrasser.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis de développer de nouvelles électrodes modifiées à base de phosphate dopé par des oxydes, notamment NP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  et NP-ZnO, pour la détection de métaux lourds (Mercure, Cadmium et Plomb) à l'état de traces, ainsi que l'électrode modifiée par l'alliage synthétique Cu-NiO conçue pour l'électroanalyse de composés organiques toxiques, notamment le 4-nitrophénol. En effet, on a élaboré une électrode métallique de cuivre modifiée par un polymère-bactérie pour la dégradation du phénol.

Ces matériaux ont été utilisés dans ce travail comme agents modificateurs des surfaces des électrodes développées et ils ont prouvé leur efficacité vis-à-vis des métaux lourds et des composés organiques toxiques, notamment le 4-nitrophénol.

La simplicité et la reproductibilité de la réalisation des électrodes modifiées sont également des points importants. Il est donc possible de réaliser très simplement un matériau d'électrode stable avec de bonnes propriétés d'électrode.

Les conditions expérimentales optimisées ont été décrites par la variation du temps de d'accumulation, le pH du milieu analytique, la vitesse de balayage et la concentration des polluants. Ces polluants ont été détectés à la surface de des différentes électrodes à des potentiels différents. Cette détection se manifeste par l'augmentation de la densité de courant du pic correspondant à l'électro-activité de l'élément analysé en fonction du temps d'accumulation jusqu'à atteindre une limite à laquelle le profil et la forme du pic changent. Il devient plus large et l'intensité de son maximum reste constante. De même, pendant un temps de préconcentration, inférieur à celui nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'augmentation de la

concentration de la solution analysée est suivie d'une augmentation du pic correspondant à l'électro-activité de l'élément analysé.

Des études complémentaires devraient être réalisées pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels ayant lieu à chacune des électrodes, les bio-électrodes, notamment les interactions entre la surface (médiateur) et le centre actif des éléments à analyser dans le but d'obtenir des données sur la cinétique de ces réactions.

Les résultats obtenus ont montré une grande efficacité en milieu analytique. Ces capteurs offrent aussi certains avantages, tels que la simplicité de fabrication, la rapidité de mesure, sont peu coûteuse et applicable. Les paramètres analytiques, tels que, la limite de détection et la détection standard ont été déterminés après optimisation de divers paramètres expérimentaux.

Au vu des résultats obtenus, il est possible d'envisager les perspectives suivantes pour la poursuite de ces travaux sur les électrodes modifiées à base d'oxydes afin d'améliorer la capacité de ces capteurs à détecter les polluants :

- Le développement des nouveaux capteurs à base d'oxydes à faible composition, non polluants et moins chers.
- L'optimisation de la surface spécifique des électrodes développées.

# **RESUME**

Le développement d'une nouvelle génération d'électrodes à base de phosphate naturel dopé aux oxydes, d'alliages synthétiques, notamment Cu-NiO, et de l'électrode métallique est l'objectif principal de ce travail. Afin d'évaluer le pouvoir électroanalytique de ces capteurs, ils ont été utilisés pour la détection et le dosage de micropolluants cationiques (métaux lourds) et organiques (phénol, 4-nitrophénol).

En utilisant les méthodes électrochimiques de voltamétrie cyclique et de voltamétrie à onde carrée, l'activité électrochimique intrinsèque et l'efficacité des électrodes développées ont été évaluées.

Les techniques de MEB, de spectroscopie infrarouge et de diffraction des rayons X ont été utilisées pour étudier la structure et la morphologie des matériaux qui composent ces capteurs. En conséquence, nous avons pu les utiliser comme capteurs électrochimiques pour la détection de divers micropolluants.

Les électrodes modifiées développées dans ce travail ont montré d'excellentes performances pour la détection de composés organiques toxiques tels que le 4-nitrophénol et le phénol ainsi que des traces de métaux lourds.

L'utilisation de ces capteurs pour la détection et la quantification de micropolluants dans l'eau du robinet a montré que le type et la concentration des analytes influencent significativement la sensibilité des électrodes proposées.