

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

Présenté par

CHILLA Lynda & YAHIAOUI Khokha

*En vue de l'obtention du diplôme de
Master II*

En Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

Etude d'une électrode à pâte de carbone modifiée par des oxydes (CuO, NiO et CuNiO) : application comme capteur pour la détermination de l'acide urique.

Soutenu le 29 /06/2016.

Devant le jury composé de :

M ^r L. MAKHLOUFI	Professeur	UAM, Bejaia	Président
M ^{me} D.OUKIL	Maitre de conférences (A)	UAM, Bejaia	Examinatrice
M ^{lle} R. AITOUT	Professeur	UAM, Bejaia	Encadreur
M ^{lle} D. AIT ABDESSELAM	Doctorante	UAM, Bejaia	Co-Encadreur

Promotion Juin 2016

REMERCIEMENTS

Grâce à Dieu ce mémoire a été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquelles notre travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie, de Corrosion et de Valorisation Energétique (L.E.C.V.E), du département de génie des procédés, la faculté de technologie d'Université A.Mira de Bejaia.

On remercie vivement notre encadreur M^{elle} R.AITOUT Professeur à l'université de Bejaia de nous avoir encadré tout au long de notre travail. Les conseils, les critiques et le soutien toujours enrichissants que nous avons eus lors du travail de recherche et pendant la rédaction.

On tient également à remercier notre Co-Encadreur M^{elle} D .AIT ABDESSELAM Doctorante à l'université A.Mira de Bejaia pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec son encouragement, ces conseils.

Nous remercions Mr L.MAKHLOUFI, Professeur à l'université de bejaia de nous avoir accueilli dans son laboratoire, et d'avoir accepté d'examiner ce travail en nous faisant l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nos vifs remerciements vont également à M^{me} D.OUKIL Maitre de conférences à la faculté de Technologie, à notre jury de mémoire et l'honneur qu'elle nous a fait en faisant partie du jury.

Nous ne pouvons manquer surtout pas de remercier techniciens de laboratoire du département génie des procédés pour leur disponibilité.

Un grand merci à nos parents, pour leur soutien constant, leur présence et la confiance dont ils ont fait preuve

Dédicaces

A nos parents si chers et précieux, qui ont toujours été là pour nous avec leur

Soutien, sacrifices et leurs amour et qui nous ont donné un magnifique

Modèle de labeur et de persévérances.

A nos très chers frères et sœurs,

Et toute la famille

A nos amis (es)

A tous ceux qui nous sont chers

Lynda & Khokha

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique.....	10
Figure I.2 : Rosmarinus officinalis L.....	16
Figure I.3 : le montage de l'hydrodistillation.....	17
Figure I.4 : le montage de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	19
Figure I.5 : Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en graphite pyrolytique.....	22

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma du montage de l'extraction à reflux dans l'eau.....	27
Figure II.2 : Protocole de préparation de l'extrait de romarin.....	28
Figure II.3 : Montage de la filtration sous vide.....	28
Figure II.4 : Protocole de préparation des électrodes à pâte de CG modifiées.....	32
Figure II.5 : Cellule électrochimique composées de trois électrodes.....	33
Figure II.6 : Electrode à pâte de carbone graphite modifiée et non modifiée.....	33
Figure II.7 : Electrode de référence (ER).....	34
Figure II.8 : Aspect général d'un voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f	37
Figure II.9 : Spectrophotomètre UV-visible.....	38
Figure II.10 : Spectromètre à Transformé de Fourier de marque Shimadzu, modèle IR Affinity-1.....	39
Figure II.11 : Représentation de l'appareillage électrochimique utilisé.....	41
Figure III.12 : pH mètre utilisé.....	41

Chapitre III

- Figure III.1 :** Variation temporelle du potentiel redox et du pH du mélange réactionnel (10ml de la solution CuSO_4 (0,1 M) + 20ml d'extrait de romarin), pendant le processus de synthèse des NPs métalliques de Cu.....43
- Figure III.2 :** Variation temporelle du potentiel redox et du pH du mélange réactionnel (10ml de la solution NiSO_4 (1 M) + 20ml d'extrait de romarin), pendant le processus de synthèse.....44
- Figure III.3 :** Variation temporelle du potentiel redox et du pH du mélange réactionnel (10ml de la solution NiSO_4 (1M) + 10 ml de la solution CuSO_4 (0,1 M) et 20ml extrait de romarin), pendant le processus de synthèse.....45
- Figure III.4 :** Spectres UV-visible du mélange réactionnel (10ml CuSO_4 (0,1M) +20ml extrait de romarin).....46
- Figure III. 5:** Spectres UV-visible du mélange réactionnel (10ml NiSO_4 (1M) et 20ml extrait de romarin).....47
- Figure III.6 :** Spectres UV-visible du mélange réactionnel (10ml de la solution NiSO_4 (1M) + 10 ml de la solution CuSO_4 (0,1 M) et 20ml extrait de romarin).....48
- Figure III.7 :** Spectres Infrarouge des nanoparticules des poudres Cuivre, Nickel et l'alliage Cu-Ni en pastille de KBr.....49
- Figure III.8 :** Spectres de Diffraction des Rayons X des catalyseurs : (A) Cu, (B) CuO50
- Figure III.9 :** Spectres de Diffraction des Rayons X des catalyseurs : (A) Ni, (B) NiO50
- Figure III.10 :** Spectres de Diffractions des Rayons X des catalyseurs : (A) Cu-Ni, (B) spectre de diffraction X du catalyseur CuNiO51
- Figure III.11 :** Images MEB et Spectres EDX des NPs de : Cu, Ni et l'alliage Cu-Ni et des NPs calcinées CuO , NiO et CuNiO54
- Figure III.12 :** Spectre EDX de l'extrait de la plante de romarin.....54
- Figure III.13 :** Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique (tampon phosphate 0,1 M et pH= 6), en absence (a) et en présence (b) de 2 mM de l'AU sur l'électrode CG/10% CuO et (c) sur une électrode de carbone graphite non modifiée ($[\text{AU}] = 2\text{mM}$) , $V_b=10\text{mV/s}$55

Figure III.14 : Voltampérogramme d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode calcinée (a) CG/10%CuO et non calcinée (b) CG/10%Cu dans la solution tampon phosphate 0,1 M, pH= 6 et [AU] = 2mM, Vb=10mV/s.....	56
Figure III.15 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M), sur une 'électrode de CG/ 10% CuO à différents pH, Vb=10mV/s.....	57
Figure III. 16 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M), sur une électrode à pâte de carbone graphite contenant différentes teneurs en CuO, Vb=10mV/s.....	57
Figure III. 17: (a) Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations en AU (tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/10% CuO. (b) Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de l'acide urique.....	58
Figure III.18 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M), sur une 'électrode de CG/ 10% CuO à différents vitesses de balayage.....	60
Figure III.19 : (A) Variation du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'AU. (B) Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'AU.....	61
Figure III.20 : (A) Chronoampérogrammes de l'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (2, 4, 6mM) sur l'électrode CG/10%CuO. (B) $i=f(t-1/2)$ pour différentes concentrations en acide urique.....	62
Figure III.21 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique (tampon phosphate 0,1 M et pH= 6), en absence (a) et en présence (b) de 2 mM de l'AU sur l'électrode CG/5%NiO et (c) sur une électrode de carbone graphite non modifiée ([AU] = 2mM) , Vb=10mV/s.....	63
Figure III. 22: Voltampérogramme d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode calcinée (a) CG/5%NiO et non calcinée (b) CG/5%Ni dans la solution tampon phosphate 0,1 M , pH= 6 et [AU] = 2mM, Vb=10mV/s.....	64
Figure III.23 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M), sur une électrode de CG/ 5%NiO à différents pH de la solution, Vb=10mV/s.....	65

Figure III. 24 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M), sur une 'électrode de CG/ 5% NiO à différents teneurs en nickel, $V_b=10\text{mV/s}$	66
Figure III. 25: (A) Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations en AU (tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/5% NiO. (B) Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de l'acide urique.....	67
Figure III.26 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M), sur une 'électrode de CG/ 5% NiO à différents vitesses de balayage.....	68
Figure III.27: (A) Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation de l'AU. (B) Variation du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'AU.....	69
Figure III.28 : (A) Chronoampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentration (2, 4, 6mM) sur l'électrode CG/5%NiO. (B) $i=f(t-1/2)$ pour différentes concentrations en acide urique.....	70
Figure III. 29 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1M et pH=6), en absence (a) et en présence(b) de 2mM de l'AU sur une électrode CG/10%CuNiO et (c) sur une électrode de carbone graphite non modifiée ([AU] = 2mM), $V_b= 10\text{mV/s}$	71
Figure III. 30 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode calcinée (a) CG/10%CuNiO et non calcinée (b) CG/10%Cu-Ni dans la solution tampon phosphate 0.1M, pH=6 et [AU]= 2mM, $V_b=10 \text{ mV/s}$	72
Figure III.31 : Voltampérogramme d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/CuNiO à différents pH, $V_b=10 \text{ mV/s}$	73
Figure III. 32 : Voltampérogramme d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/CuNiO à différents teneurs en alliage CuNiO, $V_b=10 \text{ mV/s}$	73
Figure III. 33 : (A) Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentration, (Tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/10% CuNiO. (B)	

Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de l'acide urique.....74

Figure III.34 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M), sur une 'électrode de CG/ 10% CuNiO à différents vitesses de balayage.....75

Figure III.35 : (A) Variation du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'AU. (B) Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'AU76

Figure III.36 : (A) Chronoampérogrammes d'oxydation de l'AU à différentes concentrations (Tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/10% CuNiO. (B) Courbe de Cottrell, pour [AU]= 2 mM, 4mM et 6mM.....77

Figure III.37 : Réponses ampérométriques des électrodes (A) CG/10%CuO, (B) CG/5%NiO et (C) CG/10%CuNiO dans le milieu tampon phosphate 0,1M, pH= 6 aux potentiels imposés 503 mVECS, 541 mVECS et 481 mVECS respectivement lors de l'addition successive de 10 mM de nitrate, 10 mM de nitrite et 2 mM de l'acide urique.....78

Figure III.38: Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M et pH= 6), sur les électrodes de carbone graphite non modifiée CG et modifiées, CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10%CuNiO respectivement, $V_b=10\text{mV/s}$79

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1: Caractéristiques de l'AU.....	21
---	----

Chapitre II

Tableau II.1: Pourcentage du CG, paraffine et catalyseurs utilisés lors de la préparation des électrodes à pâte CG/Catalyseur.....	31
---	----

Tableau II.2 : Volumes des solutions KH_2PO_4 et K_2HPO_4 à différents pH.....	35
---	----

Chapitre III

Tableau III.I : Taille des NPs métalliques.....	51
--	----

Tableau III.2 : Evaluation du coefficient de diffusion D à partir des courbes de Cottrell.....	62
---	----

Tableau III.3 : Evaluation du coefficient de diffusion D à partir des courbes de Cottrell.....	70
---	----

Tableau III.4 : Evaluation du coefficient de diffusion D à partir des courbes de Cottrell.....	77
---	----

Sommaire

Table des matières

Remerciment

Dedicace

Liste des figures

Liste des tableaux.

Introduction générale.....1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I-Généralités sur les nanomatériaux.....5

I.1-Nanoparticules.....6

I. 1. 1-Définition.....7

I.1.2- Propriétés des nanoparticules.....7

a) Propriétés structurales.....7

b) Propriétés de surface.....7

I.1.3- Synthèse des nanoparticules métalliques.....8

I.1.3.1- Synthèse par réduction chimique de sels métalliques..... 8

I.1.3.2- Synthèse biologique.....9

I.1.3.3- Synthèse par réduction électrochimique.....10

I.1.4- Application des nanoparticules.....10

I.2- Généralités sur la catalyse.....11

I.2.1-Différents types de catalyse.....11

I.2.1.1-Catalyse homogène.....12

I.2.1.2-Catalyse hétérogène.....12

I.2.1.3-Catalyse enzymatique.....12

I.2.2- Catalyseurs.....13

a) Oxydes métalliques.....13

b) catalyseurs à base de carbone.....	13
I.3-Electrodes modifiées à pate de carbone graphite.....	14
I.4- Antioxydants.....	14
I.4.1-Définition d'un antioxydant.....	14
I.4.2-Mécanisme d'action d'un antioxydant.....	14
I.4.3-Antioxydants naturels.....	15
I.5-Romarin.....	15
I.5.1- Définition.....	15
I.5.2- Description botanique du <i>Rosmarinu sofficialis</i> L.....	16
I.5.3- Répartition géographique.....	16
I.5.4- Domaine d'utilisation de la plante.....	17
I.6- Techniques extractives.....	17
I.6.1- Hydrodistillation.....	17
I.6.2- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau.....	18
I.6.3- Extraction par solvants organique (soxhlet).....	19
I.6.4- Extraction à reflux.....	19
I.6.5- Infusion.....	20
I.6.6- Décoction.....	20
I.6.7- Macération.....	20
I.7- Oxydation électrocatalytique de l'acide urique.....	20
I.7.1- Généralités sur l'acide urique.....	20
I.7.2- Détection électrochimique de l'acide urique.....	22
I.7.3- Mécanisme d'oxydation de l'AU.....	22
Références bibliographiques.....	23

Chapitre II : Conditions expérimentales et Méthodes d'étude.

II.1- Conditions expérimentales.....	27
II.1.1- Préparation de l'extrait de la plante de romarin.....	27
II.1.2- Synthèse des nanoparticules de Cu, de Ni, et de l'alliage Cu-Ni.....	29
II.1.3- Préparation de l'électrode à pâte de carbone graphite modifié par les NPs métalliques CG/Cu, CG/Ni, CG/ (Cu-Ni).....	30
II.1.4- Cellule électrochimique.....	33
a) Electrode de travail (ET).....	33
b) Electrode de référence (ER).....	34
c) Contre électrode (CE)	34
II.1.5- Milieu de détection.....	35
II.2- Méthodes d'étude.....	35
II.2.1- Méthodes électrochimique.....	35
II.2.1.1- Evolution du potentiel réactionnel et pH en fonction du temps.....	35
II.2.1.2- Voltammétrie.....	36
II.2.1.3- Voltammétrie cyclique.....	36
II.2.1.4- Chronoampérométrie.....	37
II.2.2- Méthodes d'analyses.....	37
II.2.2.1- UV-visible.....	37
II.2.2.2- Spectroscopie InfraRouge (IR).....	38
II.2.2.3- Diffraction des rayons X(DRX).....	39
II.2.2.4- Microscope électronique à balayage (MEB).....	40
II.2.2.5- Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	40
II.3- Dispositifs électrochimique.....	41

II.4- pH mètre.....	41
Références bibliographiques.....	42

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1- Caractérisation des nanoparticules (NPs) métalliques de cuivre, de nickel et de l'alliage cuivre-nickel (Cu-Ni).....	43
III.1.1-Evolution temporel du potentiel et du pH pendant le processus de synthèse..	43
III.1.2- Analyse UV-visible.....	45
a) Spectres d'absorption de la formation des NPs de cuivre.....	45
b) Spectres d'absorption de la formation des NPs de nickel	46
c) Spectres d'absorption de la formation des NPs de l'alliage cuivre-nickel.....	47
III.1.3- Analyse structurale par infrarouge.....	48
III.1.4- Analyse structurale par DRX	49
III.1.5- Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX.....	52
III.2-Etude de l'oxydation de l'acide urique (AU) sur les électrodes à pâte de carbone graphite (CG) modifiées par des NPs de CuO, NiO et l'alliage CuNiO.....	54
III.2.1- Etude de l'oxydation de l'AU sur une électrode de CG /CuO.....	55
III.2.1.1- Comportement électrocatalytique d'une électrode à pâte de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU.....	55
III.2.1.2- Etude de l'effet de certains paramètres sur le comportement électrocatalytique de l'électrode CG/CuO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique.....	56
a) Effet de la calcination du catalyseur.....	56
b) Effet du pH.....	56
c) Effet de la teneur en CuO dans la pâte de carbone graphite.....	57
d) Effet de la concentration.....	58
III.2.1.3- Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode CG/10% CuO.....	58
a) Vitesse de balayage.....	59

III.2.1.4-Etude chronoampérométrie de la réaction d'oxydation de l'acide urique.....	61
III.2.2- Etude de l'oxydation de l'AU sur une électrode de CG/NiO.....	63
III.2.2.1- Comportement électrocatalytique d'une électrode à pâte de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU.....	63
III.2.2.2- Etude de l'effet de certains paramètres sur le comportement électrocatalytique de l'électrode CG/NiO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique.....	63
a) Effet de la calcination du catalyseur.....	63
b) Effet du pH.....	64
c) Effet de la teneur en NiO dans la pâte de carbone graphite.....	65
d) Effet de la concentration.....	66
III.2.1.3- Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode CG/5%NiO.....	67
a) Effet de la vitesse de balayage.....	67
III.2.3- Etude de l'oxydation de l'AU sur une électrode de CG/CuNiO.....	70
III.2.3.1- Comportement électrocatalytique d'une électrode à pâte de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU.....	70
III.2.3.2- Etude de l'effet de certains paramètres sur le comportement électrocatalytique de l'électrode CG/CuNiO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique.....	71
a) Effet de la calcination du catalyseur.....	71
b) Effet du pH.....	73
c) de la teneur en CuNiO dans la pâte de carbone graphite.....	73
d) Effet de la concentration.....	74
III.2.3.3- Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode CG/10%CuNiO.....	74
a) Vitesse da balayage.....	74
III.2.3.4- Etude chronoampérométrique de la réaction d'oxydation de l'acide urique...	76
III.3- Etude des interférences sur les électrodes.....	77
III.4- Comparaison du comportement électrocatalytique des électrodes CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10%CuNiO vis-à-vis l'oxydation de l'AU.....	78
Références bibliographiques.....	80

Conclusion générale.....	81
---------------------------------	-----------

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

Les nanoparticules (NPs) métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies. En raison de leur comportement quantique qui induit des propriétés optiques et électriques non-linéaires, ainsi que de leur très importante surface active, ces matériaux présentent de nombreuses applications dans des domaines aussi divers que la catalyse, l'analyse biologique, la photovoltaïque ou l'électronique du futur [1, 6].

Les propriétés des nanomatériaux varient notamment selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, l'état de surface, ou encore la forme du nano-objet considéré. De plus, chaque nanomatériau peut être doté d'une réactivité ou d'un comportement différent selon la formulation et la matrice du produit fini qui le contient.

Les méthodes les plus populaires et les plus largement utilisées pour produire les nanoparticules métalliques sont des procédures chimiques, tel que la synthèse par réduction électrochimique. Cependant, ces méthodes présentent les inconvénients, tel que la contamination qui résulte des précurseurs chimique, la toxicité des solvants utilisés et la production des sous-produits dangereux.

En revanche, les méthodes biologiques sont considérées comme «chimie verte», elles ont tendance à être des approches respectueuses de l'environnement pour la production de NPs métalliques puisqu'elles impliquent des processus naturels qui se déroulent dans les systèmes vivants. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés catalytiques et antimicrobiennes remarquables, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxiques comme réducteurs dans la synthèse des NPs métalliques [7]. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits bruts de plantes, solubles dans les milieux de synthèse. L'avantage de ces composés naturels est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

Le plus souvent les catalyseurs étudiés sont à base de métaux nobles (Au, Ag,...). Cependant, les contraintes économiques ont stimulé les recherches sur des systèmes à faible coût tels que les catalyseurs à base de métaux de transition (Cu, Ni, Co,...).

L'emploi des électrodes modifiées par ces catalyseurs a enregistré un élan considérable dans le domaine de l'électrocatalyse. Parmi les matériaux d'électrodes qui sont couramment

développés, on peut citer la pâte de carbone dont les recherches furent initiées par Adams en 1958 [8]. Ces travaux ont été poursuivis sans cesse en faisant impliquer ce type de matériaux d'électrode dans de multiples domaines d'application dans le but d'étudier leur comportement électrochimique et leur activité électrocatalytique ainsi que leur aptitude à l'électrocatalyse. Parmi ces travaux, on peut citer ceux qui ont été consacrés à l'oxydation des phénols, de méthanol [9]. L'avantage de l'emploi de ces matériaux d'électrode offre la possibilité de réaliser la catalyse hétérogène permettant l'utilisation de faibles concentrations en catalyseurs et facilitant la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse, par voie chimique, des NPs des métaux de transition tels que le Cuivre, le Nickel ainsi que leur alliage (Cu-Ni) en utilisant l'extrait de la plante romarin (du nom scientifique *rosmarinusofficinalis*) comme agent réducteur. Cette plante pousse abondamment dans la région de Béjaia et présente de nombreuses propriétés médicinales, vantés depuis l'antiquité. De nos jours, elle rentre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage), l'extrait de la plante de romarin est obtenu par la technique à reflux dans l'eau. Cet extrait est ensuite utilisé comme réducteur dans l'élaboration des nanoparticules métalliques Cuivre, Nickel et leur alliage.

Par la suite, ce travail est orientée à l'élaboration et l'étude des propriétés électrochimiques des électrodes composites à pâte de carbone modifiées par des catalyseurs de CuO, NiO et CuNiO (obtenus après calcination de Cu, Ni et Cu-Ni) vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique. Il constitue une continuité à l'étude entamée l'année dernière par les étudiants de fin de cycle [10]. En effet, les résultats obtenus, dans le domaine catalytique semblaient incohérent avec la littérature, et s'avère utile de vérifier l'effet des catalyseurs oxydés, à base de métaux de transition, dans la détection des espèces organiques, notamment l'acide urique.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur l'élaboration des nanoparticules métalliques ainsi que les électrodes modifiées, et leur application à l'oxydation de l'acide urique.

Le chapitre II présente la mise en place de différents montages d'extraction et la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude.

Le chapitre III englobe les résultats de la caractérisation des nanoparticules métalliques (Cu, Ni et l'alliage Cu-Ni) et leurs oxydes (CuO, NiO et CuNiO), ainsi que, les tests électrocatalytiques de l'oxydation de l'acide urique réalisés sur les électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par ces NPs métalliques.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir cette étude.

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette étude.

Nous exposerons tout d'abord des généralités sur les nanomatériaux. Suivie de la description des méthodes de synthèse des nanomatériaux usuelles. Une revue bibliographique est présentée sur l'application des extraits de plantes comme réducteurs verts dans l'élaboration des nanoparticules métalliques. Enfin, on termine cette partie en proposant le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'acide urique.

I- Généralités sur les nanomatériaux

Depuis deux décennies, les nanomatériaux ne cessent de susciter un grand intérêt chez les chercheurs dans plusieurs domaines de la science. Grâce à leurs nouvelles propriétés, ces matériaux ouvrent de nouveaux horizons pour différents champs de la recherche que ce soit au niveau fondamental ou au niveau appliqué. L'apparition de puissants outils d'analyse et de caractérisation a grandement avantagé le progrès dans ce domaine. Les nouvelles propriétés dont disposent ces matériaux ouvrent la voie à des applications très prometteuses et d'un impact économique de taille. Le domaine de la catalyse est particulièrement concerné par le développement des nanomatériaux et plus précisément par la synthèse des nanoparticules. La taille de la nanoparticule étant réduite, le rapport surface/volume devient élevé et par conséquent le nombre de sites actifs et de défauts de surface se trouve décuplé [1]. D'autres effets quantiques s'ajoutent à cela pour conférer aux nanoparticules des propriétés uniques pouvant être très bénéfiques pour les réactions catalytiques. Une multitude de méthodes de préparation des nanoparticules ont été mises au point. Les méthodes dites physiques, basées sur l'électrodéposition ou l'évaporation métallique, présentent l'avantage de produire des nanoparticules de haute pureté et d'être facilement extrapolable à plus grande échelle. Elles sont cependant, difficilement utilisables pour l'obtention de monodispersions, par opposition aux méthodes chimiques, en particulier la synthèse en phase liquide, méthode la plus employée par les chimistes, possède un caractère versatile permettant un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie. Au sein de cette méthode, différentes stratégies de synthèse ont été également rapportées parmi lesquelles figurent la coprécipitation, les méthodes nonhydrolytiques, la synthèse par microémulsion etc. De nombreuses variétés de nanoparticules (métalliques, oxydes métalliques, sulfures métalliques ...), ont été synthétisées via un bon contrôle de la cinétique des étapes de nucléation et décroissance [2].

Les propriétés des nanomatériaux varient notamment selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, l'état de surface ou encore la forme du nano-objet considéré. De plus, chaque nanomatériau peut être doté d'une réactivité ou d'un comportement différent selon la formulation et la matrice du produit fini qui le contient.

Plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques sont disponibles pour la synthèse des nanomatériaux. Parmi celles-ci, Laser pulsé, Implantation ionique et pyrolyse laser seraient classés comme des méthodes physiques de production des nanoparticules (NPs) métalliques. Les principaux inconvénients de ces méthodes sont leurs faibles taux de production, forte consommation d'énergie et les coûts élevés.

Les méthodes les plus populaires et les plus largement utilisées pour produire les nanoparticules métalliques sont des procédures chimiques, qui consistent en une réduction contrôlée des sels métalliques pour obtenir des NPs métalliques avec la taille et la forme désirée. Diverses méthodes chimiques sont utilisées pour la production des NPs métalliques telles que le transfert de phase liquide-liquide [3], la voie micellaire inverse [4] et méthode Sol-gel [5]. Ces approches chimiques ont des avantages bien que certains procédés chimiques sont peu coûteux, et elles présentent les inconvénients tels que la contamination résulte des précurseurs chimiques, la toxicité des solvants utilisés et la production des sous-produits dangereux.

En revanche, les méthodes biologiques sont considérées comme «chimie verte», elles ont tendance à être des approches respectueuses de l'environnement pour la production des NPs métalliques puisqu'elles impliquent des processus naturels.

C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés catalytiques remarquables, que plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxiques comme réducteurs dans la synthèse des NPs métalliques tel que les plantes [7]. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits bruts solubles dans les milieux de synthèse. L'avantage de ces composés naturels est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

I.1- Nanoparticules

L'étude des nanoparticules n'est pas tout à fait récente comme certains pourraient le croire. Dès 1850, Michael Faraday réalisa l'une des premières investigations dans le domaine [6]. Il avait préparé une dispersion de nanoparticules d'or en milieu aqueux d'une remarquable stabilité en raison de l'adsorption des ions citrates sur leur surface. Il avait lui-même attribué la couleur rouge-vin de la «pseudo-solution» d'or à la taille infime des nanoparticules. Pour décrire une telle suspension, ce n'est que plus tard en 1861 que le scientifique britannique Thomas Graham inventa le mot «colloïde» [8]. L'étude des phénomènes colloïdaux se sont poursuivis dès lors et ont beaucoup contribué au développement de la chimie-physique durant le 19^e et le début du 20^e siècle. Aujourd'hui, l'engouement sans précédent à l'égard des nanomatériaux a eu un très fort impact sur le progrès dans plusieurs domaines de la science. L'apparition de nouveaux outils d'analyse et de caractérisation tels que le microscope à effet tunnel (STM), le microscope à force atomique (AFM) et le microscope électronique à transmission à haute résolution, ainsi que les progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes physiques intervenant à l'échelle nanoscopique ont grandement contribué à

l'essor du domaine des nanosciences. Pour fabriquer des structures de taille nanométrique il existe classiquement deux grandes approches. La première consiste en la diminution de la taille des objets déjà existants, c'est la démarche descendante ou «top-down» bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes. Cette approche a besoin de technologie de précision, comme par exemple, la nanolithographie, qui en utilisant la lumière visible permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant cette lumière par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les Ultraviolets ou les rayons X, on parvient à graver des motifs plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm. La seconde approche consiste en un assemblage de précurseurs atomiques ou moléculaires pour construire des systèmes de plus en plus complexes, c'est la démarche montante «bottom-up». La synthèse chimique figure parmi les méthodes les plus efficaces qui permettent d'obtenir différents types de nanostructurations.

I. 1. 1- Définition

Les nanoparticules sont généralement définies comme étant des particules dont la taille varie de 1 à 100 nm. Elles manifestent de nouvelles propriétés tout à fait différentes de celles des matériaux massifs. La réduction de la taille à l'échelle nanométrique modifie les propriétés structurales, électroniques et de surface [9].

I.1.2- Propriétés des nanoparticules

a) Propriétés structurales

Les matériaux massifs cristallins sont des systèmes stables ayant des structures cristallines bien définies. Suite à la diminution de la taille, leur stabilité thermodynamique se trouve altérée et des changements des paramètres de maille ou des transformations de la structure cristalline peuvent survenir pour compenser cette instabilité [9]. De cette manière, des matériaux massifs de faible stabilité peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules chose qui a été observée pour le TiO_2 [2].

b) Propriétés de surface

Les propriétés de surface sont intimement liées aux configurations électroniques et structurales. En quelque sorte, elles découlent de ces deux propriétés. L'une des conséquences de la réduction de la taille est la grande dispersion (pourcentage d'atomes à la surface par rapport au nombre total d'atomes de la nanoparticule) dont disposent les nanoparticules. A titre d'exemple, pour une nanoparticule sphérique la dispersion passe de moins de 15% pour

un diamètre de 10 nm à plus de 95% pour un diamètre 1 nm. Les atomes superficiels ont une faible coordinance et forment moins de liaisons et sont par conséquent moins stables que les atomes des couches inférieures. Dans la réalité la surface n'est pas plane, elle contient des défauts qui accentuent l'instabilité des atomes de surface. Ces sites ont plus d'affinité à former des liaisons et sont d'une grande importance pour les réactions catalytiques [10].

I.1.3- Synthèse des nanoparticules métalliques

La synthèse des nanoparticules métalliques a connu un essor considérable depuis les années quatre-vingt-dix (1990). Elles peuvent être préparées par différentes voies. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à quelques méthodes de synthèses comme : synthèse par réduction chimique, électrochimique et biologique.

I.1.3.1- Synthèse par réduction chimique de sels métalliques

Cette technique est la plus utilisée pour synthétiser des nanoparticules de métaux de transition. Les principaux agents réducteurs employés sont les hydrures, le borohydrure de sodium, les citrates, les alcools, l'hydrogène moléculaire et le monoxyde de carbone. Les agents stabilisants classiques sont les polymères (PVA, PVP ou PVE) [11] et plus récemment les dendrimères (PAMAM) [12].

Helmut Bonnemann et ses collaborateurs ont synthétisé et caractérisé des nanoclusters de métaux de transition (appartenant au groupe 6-11) par réduction de sels métalliques en milieu tétrahydrofurane par le tétra-alkylammoniumhydro triorgano-borates, Leurs tailles est comprise entre 10 et 100 Å [13, 14]. Par ailleurs des nanoparticules de platine colloïdale peuvent être obtenues par la réduction de l'acide H_2PtCl_6 soit par l'hydrazine ou par le borohydrure de sodium. Elles peuvent être également obtenues par réduction du sel de platine K_2PtCl_6 . Les nanoparticules d'or sont souvent préparées par réduction chimique, par réduction de $HAuCl$ dans une solution de polyacrylates en utilisant l'hydrogène gazeux. La taille des nanoparticules préparées est pratiquement similaire, elle est de l'ordre de 4 à 10 nanomètres. Elles sont efficaces pour la détection du peroxyde de l'oxygène et l'oxydation du méthanol par voie électrochimique [15], Raj et ses collaborateurs ont utilisé le $NaBH_4$ dans une solution de citrate de sodium dans le but de la détection de la dopamine. Les colloïdes d'or peuvent être utilisés pour modifier la surface d'électrode telle que le carbone vitreux afin de détecter les composés organiques et faciliter l'oxydation du méthanol [16].

Yu et ses collaborateurs ont développé une méthode en utilisant le diméthylamino-pyridine pour stabiliser les nanoparticules d'or déposées sur une électrode d'ITO pour détecter l'oxyde nitrique [17].

L'addition de l'albumine permet une meilleure dispersion de particules d'or. Les électrodes de carbone contenant une dispersion des nanoparticules d'or peuvent être utilisées pour la détection du peroxyde d'hydrogène, la dopamine et l'hydroquinone [18].

I.1.3.2- Synthèse biologique

La synthèse de nanoparticules métalliques est habituellement réalisée par différents procédés physico-chimiques cités précédemment. Les produits chimiques utilisés lors de ces synthèses sont souvent toxiques et non respectueux à l'environnement.

Pour y remédier, des recherches ont été récemment menées sur la synthèse des nanoparticules en utilisant des produits biologiques naturels tels que les plantes. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles. L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels n'agressent pas l'environnement et sont écologiquement satisfaisants.

Les extraits de plantes sont considérés comme des antioxydants et peuvent agir à la fois comme agents réducteurs et agents stabilisants [19].

Au cours des dernières années, des nanoparticules de nombreux matériaux ont pu être synthétisées par ce mode de synthèse :

D. Philipet al. (2009), a utilisé le miel naturel pour une synthèse verte des nanoparticules d'or. L'éventuel agent réducteur est le fructose et les protéines présentes dans le miel sont responsables de la stabilisation [20].

S. Yallappaet al. (2013) ont synthétisé des nanoparticules de cuivre de forme sphérique et de taille d'environ 23nm par irradiation micro-ondes en utilisant l'extrait d'écorce de *T. Arjuna* comme agent réducteur et agent stabilisant. La réduction complète des ions Cu^{2+} s'est produite en environ 8 minutes [21].

F. Gholamhoseinpoor et al. (2015) ont synthétisé des nanoparticules d'argent à température ambiante de taille moyenne de 20nm en utilisant un extrait de plante de *Z. tenuior* (*Zt*). La croissance des nanoparticules d'argent est arrêtée dans les 35 min de temps de réaction [22].

Des nanoparticules bimétalliques or/argent ont été synthétisées à température ambiante en utilisant le jus de fruit de grenade par M. Meena Kumari et al. (2015). La réduction simultanée des ions d'or et d'argent conduit à la formation de l'alliage [23].

I.1.3.3- Synthèse par réduction électrochimique

Manfred Reetz et ses collaborateurs [24, 25] ont été les premiers à développer une méthode de synthèse des nanoclusters de métaux de transition en utilisant une anode sacrificielle et un électrolyte support du type halogénure d'alkylammonium comme agent stabilisant (figure I.1). La synthèse s'effectue selon les étapes suivantes :

- dissolution de l'anode métallique sacrificielle par oxydation
- migration des ions métalliques vers la cathode suivie d'une réduction du métal à l'état zéro et formation de particules métalliques par nucléation
- stabilisation des particules par des agents protecteur colloïdal tel que les ions tetra alkylammonium et précipitation des colloïdes métalliques nanostructures.

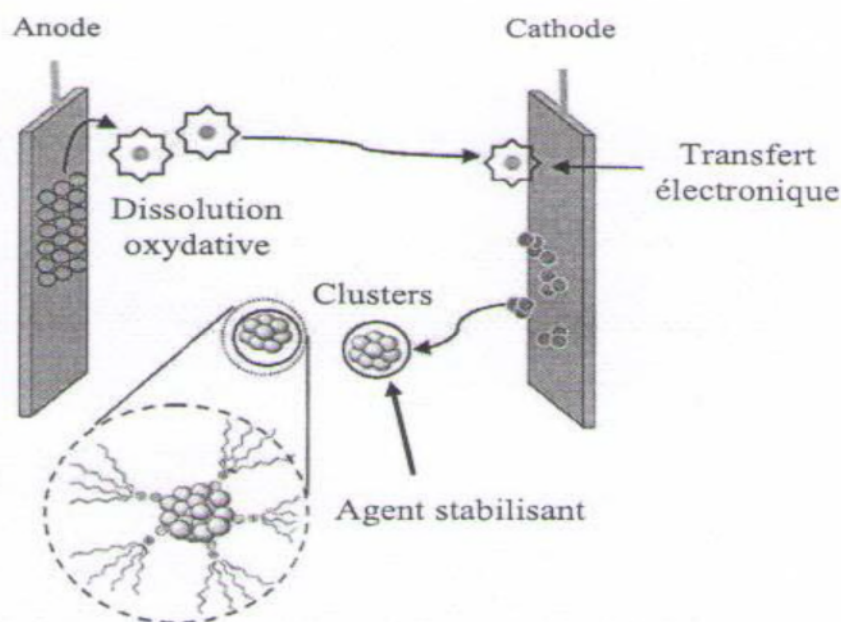


Figure I.1 : Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique.

I.1.4- Application des nanoparticules

La faible taille des nanoparticules leur confère des propriétés intéressantes : elle offre en effet une importante surface spécifique et une grande stabilité. Ces particules ont effectivement l'avantage de former des solutions homogènes qui ne sédimentent pas. Mais ce sont surtout leurs capacités à esquiver les défenses immunitaires et leur capacité à cibler une population de cellules particulières qui en font des vecteurs prometteurs. L'utilisation des nanoparticules pour la détection et le traitement de pathologies ouvre une nouvelle voie de recherche dans plusieurs domaines tels que la médecine, les capteurs et catalyseurs. Dans le

domaine environnemental, les nanoparticules manufacturées sont des objets prometteurs capables d'apporter des solutions à un grand nombre de problèmes comme la dépollution des eaux profondes [26] et des sols[27], le traitement des eaux de consommation[28], le contrôle de la pollution [29] ou encore le recyclage des déchets. Dans ces applications, les nanoparticules sont utilisées en tant que membrane nanostructurées, catalyseurs ou nano-adsorbants.

Les nanoparticules sont également utilisées sous forme de suspensions liquides pour la dépollution des eaux profondes [27]. C'est le cas des nanoparticules de fer métal qui sont injectées dans des aquifères situés en sous-sols de sites pollués Américains [28]. Grâce à leurs propriétés catalytiques, elles convertissent certains contaminants organiques (composés chlorés, pesticides...) en composés non toxiques [30]. Les suspensions de nano-oxydes de fer sont également étudiées pour le traitement des eaux de surface et des effluents [31]. Dans ce cas, ce sont les propriétés nano-adsorbantes et superparamagnétiques qui sont mises en valeur.

I.2- Généralités sur la catalyse

La catalyse représente une thématique incontournable de la chimie moderne. Elle occupe une place stratégique dans la recherche de procédés de synthèse plus écologiques, plus économiques en atomes et en énergie [32]. De façon générale, son but est de rendre possible en des temps raisonnables et des coûts accessibles des réactions qui, autrement se feraient infiniment lentement ou dans des conditions sévères. Elle permet également de sélectionner un type de transformation parmi un grand nombre que peut subir un mélange réactionnel par accélération spécifique de cette réaction : c'est ce qu'on appelle la sélectivité [33].

I.2.1- Différents types de catalyse

La nature ou bien le type de catalyse est caractérisé par deux points essentiels tout d'abord le type de catalyseur (molécules biologiques, métaux...), ainsi que les phases impliquées lors de la catalyse, donc on retrouve généralement trois grands types de catalyse

I.2.1.1- Catalyse homogène

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse). Le cycle catalytique fait intervenir des intermédiaires réactionnels formés à partir du catalyseur et d'un réactif et qui sont de nature différentes selon le type de catalyse homogène envisagée. L'efficacité d'un catalyseur est d'autant plus grande que sa concentration en solution est élevée. Cependant, une fois la concentration limite de catalyseur atteinte, l'efficacité de celui-ci n'évolue plus [34].

I.2.1.2- Catalyse hétérogène

Lorsque le catalyseur est solide et que les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse, on parle de catalyse hétérogène. Les réactifs et le catalyseur n'évoluent alors pas dans la même phase. En catalyse hétérogène, la surface du catalyseur solide en contact avec les réactifs joue un rôle primordial dans la réaction. En effet, c'est à ce niveau que les espèces réagissent entre elles et se transforment pour finalement libérer les produits de la réaction. Cette surface en contact avec les réactifs est appelée surface active. Un catalyseur est d'autant plus efficace que sa surface active est grande.

Certaines configurations permettent d'augmenter la surface active. C'est pourquoi on utilise souvent les catalyseurs sous des formes très divisées : poudres, mousses ou fils très fins tissés sous forme de toile et ce afin d'augmenter la surface de contact avec les solutions et réactifs mis en jeu.

La catalyse hétérogène constitue une alternative intéressante dans le contexte environnemental actuel et est plutôt respectueuse des principes de la chimie verte. Ce procédé est beaucoup utilisé en industrie pour des synthèses à grande échelle et offre de nombreux avantages : (i) le catalyseur peut être isolé du milieu réactionnel en fin de réaction, (ii) le produit et le solvant ne sont pas contaminés par les métaux de transition, (iii) le catalyseur peut être recyclé pour une autre réaction, (iv) le support peut stabiliser les particules métalliques et réduire ainsi leur sensibilité à l'air et à l'oxygène, (v) enfin, l'utilisation de ligands et d'additifs peut être supprimé dans certains cas [35, 36].

I.2.1.3-Catalyse enzymatique

La catalyse enzymatique repose sur les mêmes principes que les autres catalyses. Un catalyseur, ici l'enzyme le plus souvent sous forme de protéine, va permettre d'augmenter la

vitesse d'une réaction sans modifier les fonctions thermodynamiques de celle-ci, et ce en abaissant l'énergie d'activation de la réaction et en augmentant le nombre de molécules susceptibles de réagir. En effet, l'état de transition se retrouve à une énergie inférieure, en présence d'enzyme, ce qui a pour résultat d'abaisser l'énergie d'activation, ce qui permet d'augmenter le nombre de molécules de substrat converties en produit par unité de temps et l'augmentation de sites actifs des enzymes [37].

I.2.2- Catalyseurs

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction sans être elle-même transformée de façon définitive. Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, il comporte une matrice (ou support) qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique, elle est néanmoins transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe totalement régénérée tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Par la suite, on entendra par le terme de « catalyseur » un solide constitué de grains de quelques micromètres contenant des nanoparticules métalliques de taille nanométrique sous forme d'oxyde ou de métal natif. Le type de catalyseurs employés correspond au type de la catalyse utilisée, c'est-à-dire, on cite principalement deux types de catalyseurs : Homogènes et hétérogènes métalliques oxydés ou non [38].

a) Oxydes métalliques

De nombreux oxydes de métaux de transition (Bi, Ni, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, et Zn), ont été testés comme catalyseurs, supportés ou massiques, simples ou mixtes. Ces catalyseurs sont, néanmoins, peu sélectifs et se désactivent rapidement par lixiviation de la phase active ou, plus rarement, par formation d'un dépôt carboné à leur surface [39-41].

b) catalyseurs à base de carbone

Les catalyseurs à base de carbone présentent l'avantage considérable d'être résistants aux conditions acides. En outre, ils sont actifs même en l'absence d'espèces métalliques. Les

plus étudiés d'entre eux sont les catalyseurs à base de charbon actif très prometteurs en raison de leurs fortes propriétés d'adsorption [42,43].

I.3- Electrodes modifiées à pate de carbone graphite

Les électrodes à pâte de graphite (EPGs) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [44]. L'électrode à pâte de graphite est principalement utilisée pour étudier le comportement électrochimique de composés électroactifs strictement insolubles ou très peu solubles dans les solvants usuels. Ils sont préparés en mélangeant de la poudre de graphite ou de noir de carbone avec un liant adapté, qui selon le cas est un liquide non conducteur comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme un tube en verre ou une seringue en plastique. Une électrode modifiée à pâte de graphite est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger ou bien par polissage mécanique [45].

I.4- Antioxydants

I.4.1- Définition d'un antioxydant

De nombreuses espèces oxydantes sont produites et bien qu'elles soient souvent indispensables à l'organisme, elles ne sont pas moins responsables de dégâts importants.

Pour faire face à ces produits oxydants délétères, le corps humain possède tout un arsenal de défenses que l'on qualifie d'antioxydants. Mais bien que le terme « antioxydant » soit fréquemment utilisé, il est difficilement définissable car il couvre un large nombre de molécules et des domaines très divers comme l'alimentation, l'industrie chimique, l'industrie Pharmaceutique [46]. Un antioxydant peut être défini comme toute substance capable, à concentration relativement faible, d'entrer en compétition avec d'autres substrats oxydables et ainsi retarder ou empêcher l'oxydation de ces substrats.

I.4.2- Mécanisme d'action d'un antioxydant

D'une manière générale, un antioxydant peut empêcher l'oxydation d'un autre substrat en s'oxydant lui-même plus rapidement que celui-ci. Un tel effet résulte d'une structure de donneur d'atome d'hydrogène ou d'électrons souvent aromatiques cas de dérivés du phénol.

En plus leurs radicaux intermédiaires sont relativement stables du fait de la délocalisation par résonance et par manque de positions appropriées pour être attaqué par l'oxygène moléculaire [47]. La raison pour laquelle les antioxydants sont importants vient du fait que l'oxygène est un élément potentiellement toxique puisqu'il peut être transformé en formes plus réactives telles que le superoxyde, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène singulier et les radicaux hydroxyle, collectivement connu sous le nom d'oxygène actif [48].

Les antioxydants sont en fait des agents de prévention, ils bloquent l'initiation en complexant les catalyseurs, en réagissant avec l'oxygène, ou des agents de terminaison capables de dévier ou de piéger les radicaux libres, ils agissent en formant des produits finis non radicalaires.

I.4.3- Antioxydants naturels

Les antioxydants sont naturellement présents dans presque toutes les plantes, tous les micro-organismes, les champignons et même dans les tissus animaux [49]. Ils incluent le bêta-carotène, l'albumine, l'acide urique, les œstrogènes, les polyamines, les flavonoïdes, l'acide ascorbique, les composés phénoliques, la vitamine C, etc. Ils peuvent stabiliser les membranes en diminuant leur perméabilité et ils ont également une capacité de lier les acides gras libres [50].

I.5- Romarin

I.5.1- Définition

Le nom latin Rosmarinus est interprété, comme dérivé de "ros" rosée et "marinus" appartenant à la mer autrement rosée marin, ce qui fait référence à la présence du romarin sur les côtes et les îles de la Méditerranée et à diverses légendes liées à cette plante [51].

Position systématique [52] :

Règne :	Plante.
Embranchement:	Spermaphytes.
S/Emb :	Angiospermes.
Classe :	Dicotylédones.
S/Classe :	Gamopétales.
Ordre :	Lamiales.
Famille :	Lamiaceae.
Genre :	Rosmarinus.
Espèce :	Rosmarinus officinalis.



Figure I.2: *Rosmarinus officinalis L.*

I.5.2- Description botanique du *Rosmarinu sofficialis L*

Le romarin se présente sous forme d'arbuste, sous arbrisseau ou herbacé, mesurant environ de 0,8 à 2m de hauteur. La tige est ligneuse et carrée. Les feuilles sessiles et opposées, sont persistantes et vivaces. Elles sont enroulées sur les bords, vertes à la face supérieure, velues et blanchâtres à la face inférieure dont elle est parcourue par une nervure médiane [53]. Elles possèdent des poils sécréteurs qui lui confèrent une odeur aromatique spécifique.

Les fleurs bleu lavande à blanche (variétés albiflorus) sont disposées en courtes grappes à l'aisselle des feuilles, sur la partie supérieure des rameaux [53], la floraison a lieu presque toute l'année.

I.5.3- Répartition géographique

Plante indigène poussant spontanément dans toute l'Algérie [52], le *Rosmarinus officinalis* est originaire du bassin méditerranéen [53]. Commun dans les maquis, les garrigues et les forêts claires, il est sub-spontané en plusieurs endroits privilégiant un sol calcaire, de faible altitude, ensoleillé et modérément sec [54].

I.5.4-Domaine D'utilisation de la plante

Les extraits végétaux de Romarin présentent un pouvoir antioxydant important et peuvent être appliqués à la conservation des aliments et des huiles lipidiques [55, 56], ces propriétés sont dues aux acides polyphénoliques (rosmarinique, caféique) [56, 57].

Au 19^{ème} siècle l'essence de Romarin servait à la préparation de la très célèbre eau de cologne de la reine de Hongrie. Aujourd'hui elle rentre dans la composition, de savonnerie, détergents et les crèmes [55].

I.6-Techniques extractives

Le procédé d'extraction est basé sur la différence de solubilités des composés d'un mélange dans un solvant. Le mélange peut être solide ou liquide et le solvant liquide ou fluide supercritique. Il existe plusieurs techniques d'extraction des produits de haute valeur ajoutée présents dans les plantes. Ces techniques peuvent être dites conventionnelles (utilisées depuis longtemps) et nouvelles (développées plus récemment) [58].

I.6.1- Hydrodistillation

Le principe de l'hydrodistillation correspond à une distillation hétérogène. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition généralement à pression atmosphérique (Figure I.3) [59].

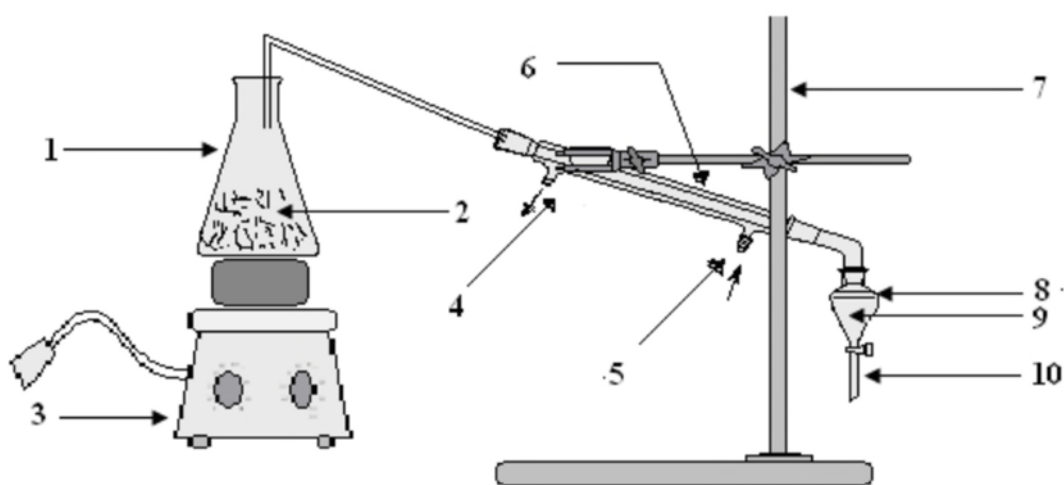


Figure I.3 : Montage de l'hydrodistillation.

- 1- Flacon Erlenmeyer.
- 2- Eau + la plante.
- 3- Chauffe-ballon.
- 4- Sortir de l'eau.
- 5- Entrée de l'eau.
- 6- Réfrigérant.
- 7- Support de réfrigérant.
- 8- Huile essentielle.
- 9- Eau aromatique.
- 10- Ampoule à décompter.

La température d'ébullition d'un mélange est atteinte lorsque la somme des tensions de vapeur de chacun des constituants est égale à la pression d'évaporation. Elle est donc inférieure à chacun des points d'ébullition des substances pures. Ainsi le mélange « eau + huile essentielle » distille à une température inférieure à 100°C à pression atmosphérique [60]. Par contre, les températures d'ébullition des composés aromatiques sont la plupart très élevées [59, 60].

La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures (8 h) [61], selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter. La durée de la distillation influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait [54].

I.6.2- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter [59]. La vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle » (Figure I.4). Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique (l'huile essentielle).

L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [60].

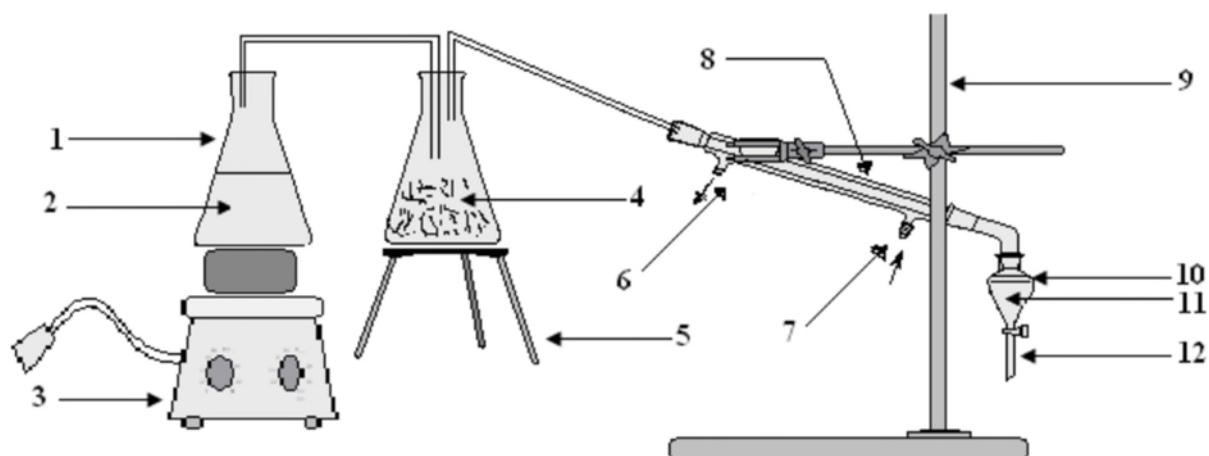


Figure I.4 : Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau.

- | | |
|----------------------------------|----------------------------|
| 1- Flacon Erlenmeyer. | 7- Entrée de l'eau. |
| 2- Eau. | 8- Réfrigérant. |
| 3- Chauffe-ballon. | 9- Support de réfrigérant. |
| 4- Plante. | 10- Huile essentielle. |
| 5- Support du flacon Erlenmeyer. | 11- Eau aromatique. |
| 6- Sortir de l'eau. | 12- Ampoule à décompter. |

I.6.3- Extraction par solvants organique (soxhlet):

La technique d'extraction « classique » par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique [60].

Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation et cette technique évite l'action hydrolysante de l'eau ou de la vapeur d'eau.

I.6.4- Extraction à reflux

Une méthode qui consiste à mettre la poudre de la plante dans l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition qui empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans le ballon, du fait de l'augmentation de la température, certains espèces chimique s'évaporent montent vers le réfrigérant au contact des parois ou s'écoule l'eau froide, les gaz refroidissent et se condense sous forme de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissant par retomber dans le ballon.

I.6.5- Infusion

Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur les plantes ou inversement, au moment précis où l'eau entre en ébullition. On couvre le récipient et on laisse infuser le temps nécessaire qui varie selon la nature de la plante, de dix minutes à une heure.

I.6.6- Décoction

Cette méthode s'opère en faisant bouillir, le plus souvent dans l'eau, parfois dans l'alcool. Elle convient surtout aux écorces, aux racines, tiges et fruits. On laisse bouillir pendant un temps plus ou moins long selon les espèces, en général de 10 à 30 min. Pour extraire le plus possible de principes actifs, il faut avoir soin de couper les plantes en menus morceaux.

La différence entre la décoction et l'infusion est la température à laquelle les substances sont extraites d'une matrice naturelle (feuille, fleur, écorce...). Pendant la décoction, l'ébullition est maintenue et la température est donc maximale alors que l'infusion est réalisée à partir d'une eau, éventuellement très chaude, dans laquelle on plonge la plante. On ne maintient pas le chauffage pendant l'infusion. On extrait moins de substances lors d'une infusion, et on risque moins de décomposer les substances extraites si elles sont thermiquement peu stables, comme le sont de nombreux produits naturels.

I.6.7- Macération

La préparation s'obtient facilement en mettant les plantes en contact, à froid, avec un liquide quelconque soit du vin, l'alcool ou de l'huile. Le temps de contact est parfois très long. Les macérations à l'eau, plus rarement employées, car elles ont l'inconvénient de fermenter facilement, ne doit pas de toute manière, excéder une dizaine d'heures [60].

I.7- Oxydation électrocatalytique de l'acide urique

I.7.1- Généralités sur l'acide urique

L'acide urique est un antioxydant hydrosoluble dont la formule chimique est $C_5N_4O_3H_4$ [62]. Il est sous forme d'une poudre cristalline blanche. Elle est quasiment insoluble dans l'eau, et aussi dans les alcools mais elle a une petite affinité avec l'eau bidistillée [62].

Les caractéristiques de l'acide urique sont citées dans le tableau I.1 [62] :

Tableau I-1 : Caractéristiques de l'AU [62]

Nom IUPAC	7,9-dihydro-1H-purine-2,6,8 (3H)-trione
Autre nom	2,6,8 trioxypurine
Masse molaire	168 g/mol
Aspect	Cristaux blancs
Point de fusion	300°C
Acidité (pKa)	3,89
Solubilité dans l'eau	Faible

L'acide urique sérique est le produit final inerte du métabolisme des purines. Un excès de synthèse ou un défaut d'élimination urinaire conduit à l'hyperuricémie (augmentation de la teneur en acide urique sérique), qui est liée à l'apparition de plusieurs pathologies telles que le diabète, l'hypertension et la goutte [64]. Il est responsable d'arthropathies (arthrite goutteuse) et de lithiase rénale par formation de cristaux dans les reins, appelés calculs rénaux. Dans le cas de la femme enceinte, un taux élevé d'acide urique, combiné à une hypertension artérielle et une perte anormale d'albumine dans les urines doivent entraîner une surveillance à cause des risques de toxémies. Pour cette raison la détection de ce composé est indispensable [63].

Il est maintenant établi que l'acide urique est un réducteur puissant des radicaux libres. En 1981, Ames et al ont montré que l'acide urique réduit les radicaux peroxyde [65] (constante de vitesse $3 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), hydroxyle (constante de vitesse $7,1 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), du monoxyde et du dioxyde d'azote (constante de vitesse $1,8 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [66]. L'acide urique est également un neutralisant puissant de l'ozone, de l'oxygène singulet, de l'acide hypochloreux et du radical superoxyde.

Il a été suggéré que les fonctions physiologiques de l'acide urique vont au-delà d'un simple marqueur du catabolisme des purines, et que ses propriétés réductrices lui permettent

une forte implication dans les systèmes antiradicalaires. Des scientifiques japonais ont rapporté la capacité de l'acide urique à empêcher l'oxydation lipidique [67]. L'acide urique, présent à des concentrations beaucoup plus élevées que l'acide ascorbique, apporte les deux tiers de la capacité antioxydante du plasma [65]. Il représente en effet seul 60% de l'activité antioxydante mais plus de 80 % en considérant la somme des concentrations de deux acides ascorbique et urique [68]. Au niveau du fluide lacrymal, considéré comme la première barrière protégeant la cornée contre des dommages oxydants par des réactions photodynamiques et les produits chimiques toxiques [69-72], l'acide urique présent à environ $179 \mu\text{mol.L}^{-1}$ apporte 38% de la capacité antioxydante.

I.7.2- Détection électrochimique de l'acide urique

Des taux élevés d'acide urique dans les urines et dans le sang sont les symptômes de plusieurs maladies comme la goutte, et le syndrome de Lesch-Nylan [73,74]. Par ailleurs, l'acide urique est impliqué dans les mécanismes du stress oxydant mais son rôle reste encore mal défini. L'importance médicale de cette molécule a induit le développement de méthodes simples et rapides de détection de l'AU. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont les techniques colorimétriques, enzymatiques et électrochimiques. Ces dernières sont plus rapides, plus sélectives (mise en place d'électrodes modifiées) et moins coûteuses [75-77].

I.7.3- Mécanisme d'oxydation de l'AU

Fichter et Kern [78], utilisant une électrode d'oxydes de plomb, sont parmi les premiers ayant montré que l'oxydation de l'acide urique est biélectronique et irréversible et que les produits d'oxydation dépendent du milieu d'étude (allantoïne en milieu neutre et urée en milieu acide). En 1965, Struck et Elving ont proposé un mécanisme d'oxydation de l'acide urique sur une électrode en graphite pyrolytique (figure I.5) [79]. Le produit issu directement de l'oxydation de l'AU est instable et différents réarrangements sont possibles, conduisant notamment à l'alloxane, l'allantoïne, ou l'urée.

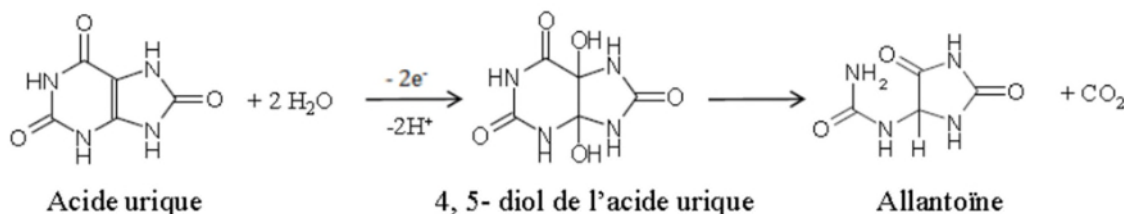


Figure I.5 : Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en graphite pyrolytique [77].

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

Ce chapitre est consacré à présenter les conditions et méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Dans ce contexte, nous décrivons un protocole simple pour la préparation de l'extrait de romarin, la synthèse bio-vert des nanoparticules métalliques de cuivre, de nickel et de l'alliage Cu-Ni en utilisant l'extrait de romarin comme agent réducteur, procédé par voie chimique. Une description des électrodes, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1- Conditions expérimentales

II.1.1- Préparation de l'extrait de la plante de romarin

➤ Matière végétale :

Les plantes de romarin récoltées sont lavées avec de l'eau distillée puis coupées et séchées dans l'étuve à température 45°C. Après séchage, on sépare les feuilles de la tige et on récupère les feuilles séchées. Ces dernières sont broyées afin d'obtenir une poudre fine.

➤ Extrait de romarin :

Différentes méthodes sont employées pour l'obtention de l'extrait de romarin, le procédé d'extraction utilisé dans ce travail est la méthode à reflux dans l'eau. Le montage est composé d'un chauffe ballon, un ballon et un réfrigérant (figure II.1).

- On introduit 10 g de la poudre de romarin et 100 ml d'eau distillée dans le ballon. Le mélange est porté à l'ébullition pendant 1 heure. Les vapeurs qui s'échappent du ballon, traversent un réfrigérant et se condensent, puis reviennent dans le ballon (figure II.2).

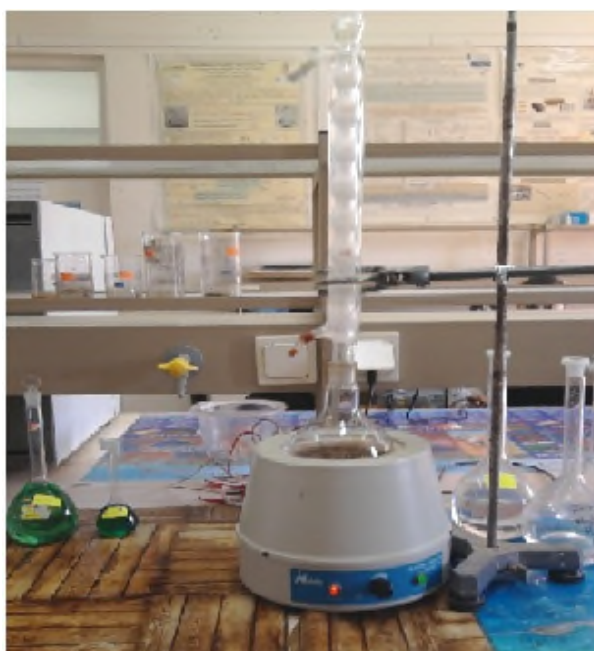


Figure II.1 : Schéma du montage de l'extraction à reflux dans l'eau.

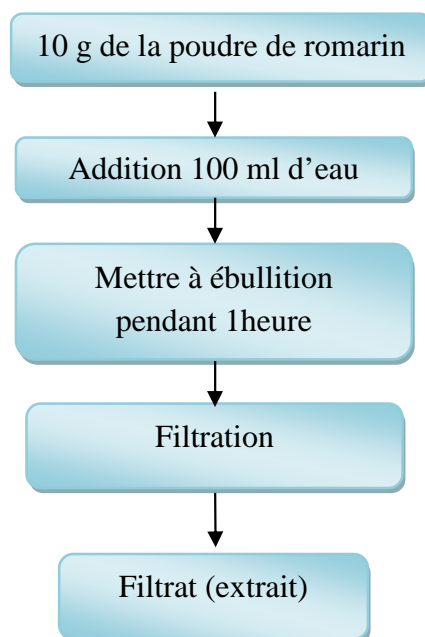


Figure II.2 : Protocole de préparation de l'extrait de plante romarin.

- Le mélange est séparé à l'aide d'une filtration sous vide, le filtrat est conservé dans un flacon fermé et mis à l'abri de la lumière (figure II.3).

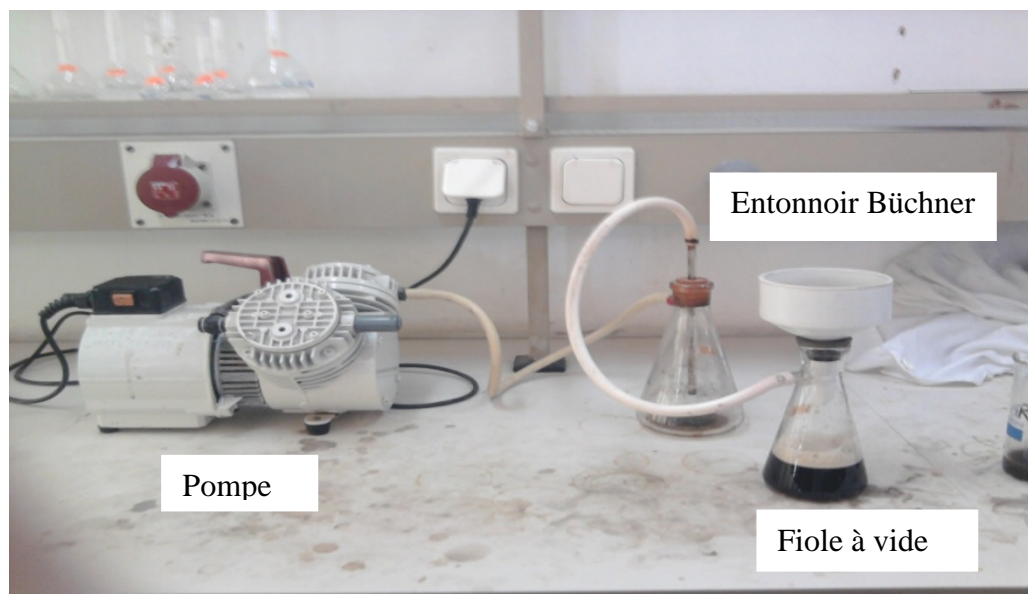


Figure II.3 : Montage de la filtration sous vide.

II.1.2- Synthèse des nanoparticules de Cu, de Ni, et de l'alliage Cu-Ni

Les biomolécules présentes dans des extraits naturels de certaines plantes à caractère antioxydant, peuvent être utilisées pour réduire les ions métalliques à des nanoparticules métalliques, procédé de synthèse vert. Cette réduction biogénique d'ion métallique en métal de base est assez rapide, facilement réalisée à température ambiante et à la pression atmosphérique [1]. La plante romarin, de nom scientifique *Rosmarinus officinalis*, est choisie dans cette étude vue son caractère antioxydant et son abondance dans la nature. L'extrait de la plante de romarin, obtenu par la méthode d'extraction à reflux dans l'eau, est utilisé comme réducteur. Les sels métalliques utilisés sont : $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) et $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, 97%).

La quantité de l'extrait de romarin et la concentration de la solution du sel métallique ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{NiSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) ont été également évalués pour optimiser la voie de synthèse produisant les nanoparticules métalliques :

- La concentration en sel métallique $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ dans la phase aqueuse est de 0,1M, par contre celle du $\text{NiSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ est de 1 M. Cependant, pour des concentrations inférieures en sel métallique, le métal ne se forme pas.

- Le volume de l'extrait de la plante de romarin est fixé à 20mL car à des volumes inférieurs le rendement en particules métalliques est très faible.

La synthèse de nanoparticules (NPs) de cuivre, de nickel et de l'alliage Cu-Ni a été effectuée par :

- Ajout de 10 ml d'une solution aqueuse contenant les ions métalliques de cuivre ou de nickel.

- 20 ml d'extrait aqueux (romarin) est versé dans la solution contenant les sels métalliques.

- Le mélange a été soumis sous agitation magnétique et maintenue pendant 2 heures.

- La formation des NPs a été indiquée par le changement de la couleur du mélange réactionnel (mélange trouble). Ce changement de coloration a été observé à l'œil nu.

- Les NPs Cu, Ni obtenues ont été purifiées par centrifugation pendant 5 min, lavée avec de l'eau distillée et séchée à l'étuve à température 55°C pendant 24 heures, afin d'éliminer les traces de l'extrait et d'obtenir une poudre métallique.

Dans le cas de la synthèse des NPs d'alliage Cu-Ni, on a adopté le même procédé décrit précédemment ; en versant dans un bécher 10 ml de la solution NiSO₄ (1M) à laquelle on ajoute simultanément un volume de 10 ml de CuSO₄ (10⁻¹ M) et 20 ml de l'extrait de romarin employé comme agent réducteur.

Par la suite, ces NPs métalliques ont subi une calcination dans un four à température 500°C durant 4 heures à une vitesse de 3min/°C. Ce procédé a pour but d'obtenir des oxydes métalliques.

Ces NPs métalliques calcinées ou non calcinées, ainsi formées, sont utilisées directement, en modifiant l'électrode à pâte de carbone graphite, pour les applications électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique en milieu phosphate tamponné.

II.1.3- Préparation de l'électrode à pâte de carbone graphite modifié par les NPs métalliques CG/Cu, CG/Ni ou CG/ (Cu-Ni)

Pour la préparation de l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée et non modifiée par les catalyseurs, les produits utilisés sont :

- Craphit feinge pulvert (Graphite en poudre fine) de qualité MERCK.
- Paraffine (Paraplast plus) 56-57 °C de qualité SIGMA.
- Catalyseurs Cu, Ni, Cu-Ni calcinés et non calcinés.

Afin d'avoir une électrode à pâte de carbone modifiée par des catalyseurs préparés antérieurement, on mélange manuellement des quantités appropriées de CG, de la paraffine et des catalyseurs calcinés ou non calcinés (Cu, Ni et alliage Cu-Ni) (tableau II.1), dans un mortier à l'aide d'un pilon pendant 20 min pour homogénéiser la pâte désirée. Par la suite la pâte résultante est encastrée dans l'une des extrémités d'un tube en téflon de section cylindrique $S=0,221 \text{ cm}^2$. Pour assurer le passage d'un courant électrique, un fil de cuivre est relié à la pâte d'une des extrémités du tube. L'électrode préparée est séchée dans un dessiccateur pendant 24 heures (figure II.4).

Tableau II.1: Pourcentage du CG, paraffine et catalyseurs utilisés lors de la préparation des électrodes à pâte CG/Catalyseur.

Electrodes CG/Catalyseur		
% CG	% Paraffine	% Catalyseur
80	20	0
79	20	1
78	20	2
75	20	5
72	20	8
70	20	10

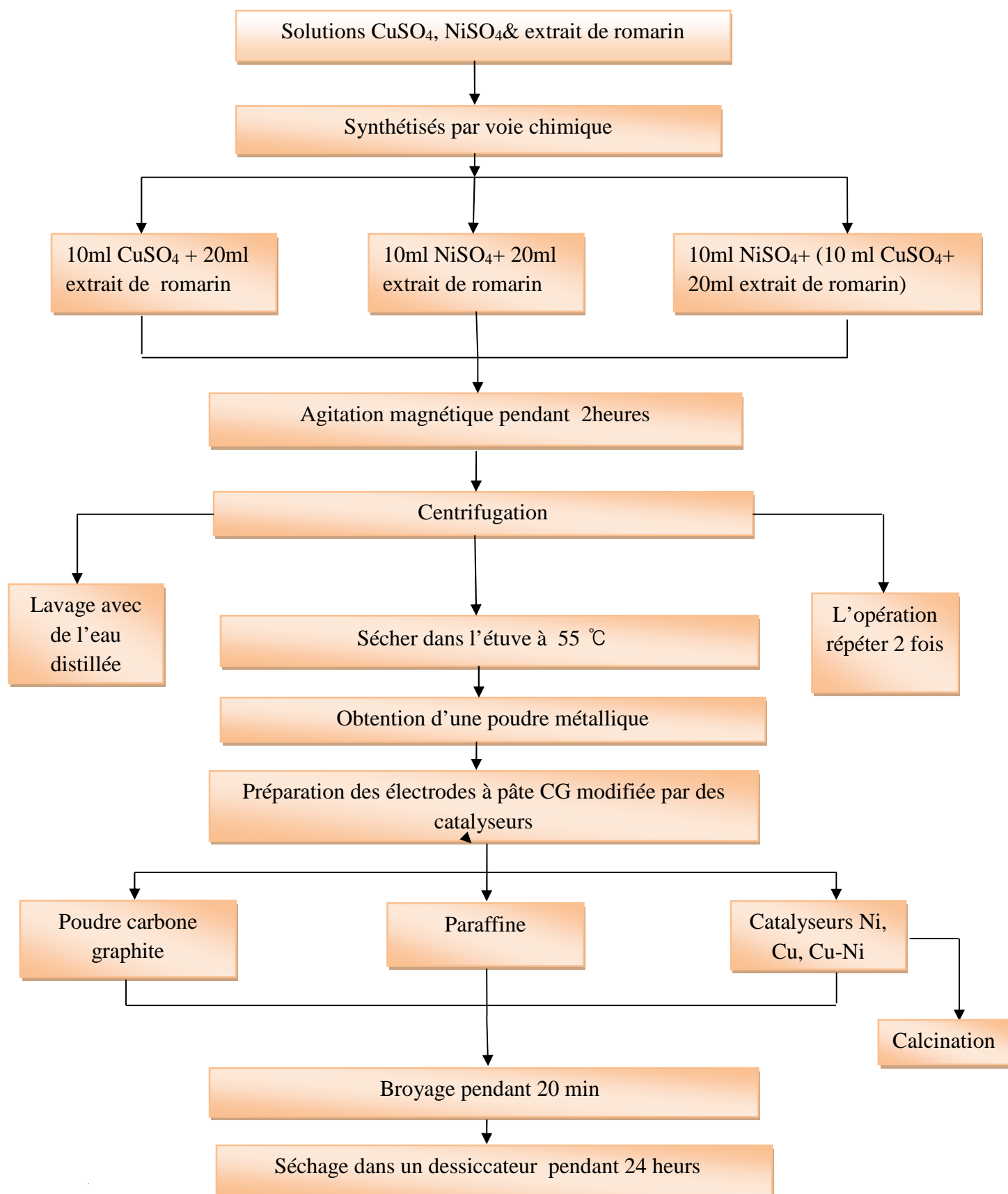


Figure II.4 : Protocole de préparation des électrodes à pâte de CG modifiées.

II.1.4- Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée pour les études expérimentales de l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique est composée de trois électrodes immergées dans un cristallisoir de 70 ml contenant l'électrolyte, à une température ambiante.



Figure II.5 : Cellule électrochimique composées de trois électrodes.

a) Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est une électrode à pâte de carbone graphite non modifiée et modifiée par des catalyseurs à différents teneurs. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, à chaque essai, l'électrode de travail est polie avec du papier abrasif de granulométrie fin P4000 pour avoir une surface lisse, homogène. Celle-ci est rincée avec de l'eau distillée puis essuyée à l'aide d'un papier absorbant.



Figure II.6 : Electrode à pâte de carbone graphite modifiée et non modifiée.

b) Electrode de référence (ER)

Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel (Hg_2Cl_2) saturée en chlorure de potassium (KCl, 99%). Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte (comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence), son potentiel est de +0,2445 V par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène à 25°C.

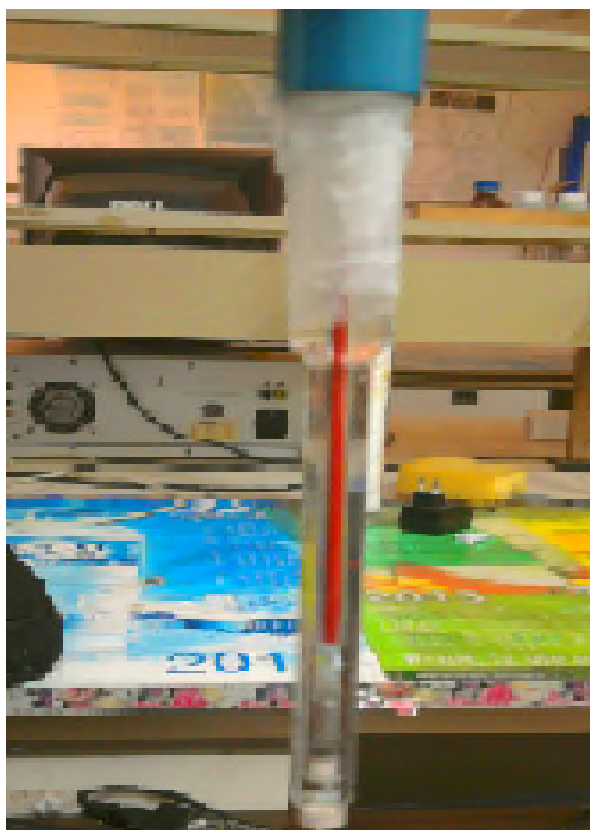


Figure II.7: Electrode de référence (ER).

c) Contre électrode (CE)

Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une grille de platine rectangulaire, son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule d'électrolyte (montage électrochimique à trois électrodes). Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique très concentré au voisinage de l'électrode de travail.

II.1.5- Milieu de détection

Les électrodes à pâte de CG modifiées par des NPs (Cu, Ni, Cu-Ni) calcinées à différentes teneurs sont testées dans une solution tampon phosphate à différents pH (6, 7 et 8) contenant différentes concentrations en acide urique (0 mM, 0,5 mM, 1 mM, 2 mM, 4 mM, 6 mM, 8 mM).

La solution tampon phosphate, à différents pH, est préparée en prélevant différents volumes à partir de deux solutions 1M en KH_2PO_4 et K_2HPO_4 (Tableau II.4).

Tableau II.2 : Volumes des solutions KH_2PO_4 et K_2HPO_4 à différents pH.

Ph	Volume de KH_2PO_4 (ml)	Volume de K_2HPO_4 (ml)
6	86.8	13.2
7	38.5	61.5
8	6	94

Les solutions tampons (0,1 M) sont obtenues après dilution avec de l'eau distillée. Le pH est calculé selon l'équation de Henderson-Hasselbatch :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right) \quad (\text{II.1})$$

II.2- Méthodes d'étude

II.2.1- Méthodes électrochimiques

II.2.1.1- Evolution du potentiel réactionnel et pH en fonction du temps

Les potentiels et pH mesurés pendant la synthèse des nanoparticules Cu, Ni et l'alliage Cu-Ni en présence de l'extrait de romarin, sous agitation magnétique (2heures), sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre et un voltmètre.

La cellule électrochimique est composée de trois électrodes sont :

- Electrode de référence (ER) au calomel saturée en KCl.
- électrode de travail (ET) : fil de cuivre.
- Electrode en verre pour mesurer le pH.

L'électrochimie s'est dotée de plusieurs techniques modernes, dans ce travail on se limite à présenter deux méthodes couramment utilisées qui sont principalement la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.2.1.2- Voltammétrie

Le principe général de la voltammétrie est l'obtention d'une réponse du système étudié à la sollicitation responsable de la production de réactions électrochimiques en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel) [2]. Pour une même réaction, la forme de la réponse voltamétrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution, régime déterminé par les modalités instrumentales employées [2].

II.2.1.3- Voltammétrie cyclique

C'est l'une des techniques électrochimiques les plus largement utilisées. Son avantage provient de la richesse des informations qualitatives et quantitatives collectées dans une durée de temps courte. Elle consiste à réaliser un balayage de potentiel linéaire aller-retour entre deux bornes de potentiel et de mesurer l'intensité du courant d'électrolyse [64].

Le balayage retour apporte des informations quant à la réversibilité de la réaction électrochimique par la position et l'intensité des courants faradique enregistrés. L'analyse et l'interprétation des courbes intensités/potentiels ont fait l'objet de nombreux travaux et d'ouvrages de synthèse [3].

En voltammétrie, l'évolution de la tension a pour expression [63] :

$$E = E_0 \pm V_b \cdot t \quad (\text{II.3})$$

E : potentiel de l'électrode indicatrice (volte).

E_0 : potentiel initial appliqué à l'électrode.

V_b : vitesse de balayage $V_b = \frac{dE}{dt}$ ($\frac{V}{S}$).

t : temps (second).

Le signe (+) dans l'équation (II.3) à un balayage vers les tensions positifs, le signe (-) à un balayage vers les tensions négative. L'évolution temporelle du courant I(t) qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie, représentée en fonction de la valeur de E(t), porte le nom voltammogramme. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont présentées sur la figure II.8

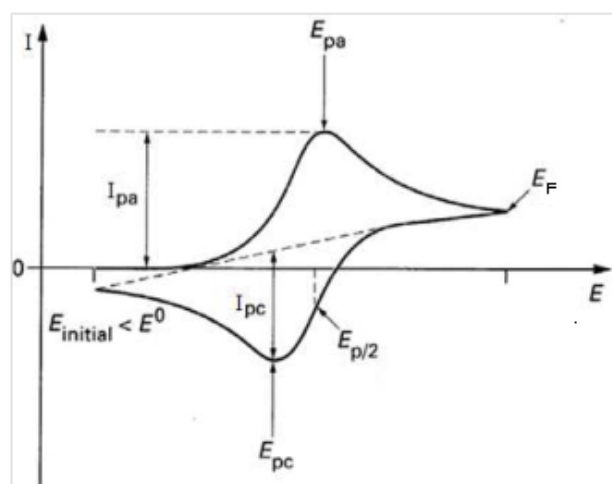


Figure II.8 : Aspect général d'un voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f .

II.2.1.4- Chronoampérométrie

La chronoampérométrie permet d'appliquer un potentiel fixe E et de mesurer la variation de courant qu'il résulte. L'évolution de la variation de la densité de courant i en fonction du temps pour un saut de potentiel d' E_i à E_f varie suivant la nature du système utilisé (rapide, lent).

II.2.2- Méthodes d'analyses

III.2.2.1- UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie qui s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine : de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 800 nm). Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Chacune des transitions, nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère [4].

Le spectre d'absorption permet à la fois l'identification (analyse qualitative), et l'estimation d'un composé (analyse quantitative) [4].

La loi de Beer-Lambert donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon L C \quad (\text{II.4})$$

Avec:

A: Absorbance.

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I: Intensité de la lumière transmise.

ϵ : Coefficient d'absorption molaire en $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

L: largeur de la cuve en cm.

C: Concentration molaire en mol/L.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque Spectro Scan 50, Split Beam (version 3.3) (figure II.9).

Cette technique est utilisée pour suivre l'évolution de la réaction de formation des NPs métalliques.



Figure II.9 : Spectrophotomètre UV-visible.

II.2.2.2- Spectroscopie InfraRouge (IR)

Le principe de spectroscopie infrarouge est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise [38].

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 4500 cm^{-1} , correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Les catalyseurs non calcinés cuivre, nickel et leur alliage sont préparés sous forme de pastille. Pour cela 2 mg de la poudre métallique de cuivre, nickel ou alliage est mélangé avec 80 mg de

KBr (utilisé comme un support et n'absorbe pas dans le domaine infrarouge), le tout est broyé à l'aide d'un mortier puis comprimé sous pression réduite 80 bar a fin de former de fines pastilles. Cette dernière est positionnée dans un porte échantillon qui est introduit dans la cellule infrarouge pour détecter et identifier les groupements d'atomes.



Figure II.10 : Spectromètre à Transformé de Fourier de marque Shimadzu, modèle IR Affinity-1.

II.2.2.3- Diffraction des rayons X(DRX)

Le principe de cette méthode consiste à placer l'échantillon dans un faisceau de rayon X monochromatique, qui devient source de rayonnements diffractés. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. La Diffraction des Rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Wulff-Bragg

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.5})$$

Où n est l'ordre de réflexion, λ longueur d'onde, θ l'angle d'incidence et d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires, caractéristique du matériau.

Plusieurs méthodes sont exploitées pour déterminer la taille des cristallites. Parmi ces méthodes, nous citons la plus répandue, celle de Scherrer II.6 permettant le calcul de la taille à partir de la largeur à mi-hauteur.

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.6})$$

Où :

D : taille moyenne des cristallites.

k : facteur de forme (≈ 0.9 lorsque la largeur est prise à la mi-hauteur).

λ : longueur d'onde du rayonnement, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ (dans notre cas).

β : largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareil.

θ : angle de Bragg.

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical θ - θ ". Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatterSlit) et une plateforme Spinner. La tension utilisée est de 45 kV et le courant est de 30 mA. Les diffractogrammes des poudres non calcinés Cu, Ni et Cu-Ni et calcinés CuO, NiO et CuO-NiO sont enregistrés grâce à un programme qui donne un spectre $I = f(2\theta)$.

II.2.2.4- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants. Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes [5].

Le Microscopie électronique à balayage utilisé pour examiner la morphologie des poudres non calcinés Cu, Ni et Cu-Ni et calcinés CuO, NiO et CuO-NiO est de type S440 de LEICA.

II.2.2.5- Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. C'est une analyse par un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X générés par le faisceau d'électrons primaires et secondaires du microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre

les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent, les caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

II.3- Dispositifs électrochimiques

La voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie sont réalisées à l'aide d'un système AUTOLAB de type AUT84545 (potentiostat/galvanostat) connecté à un micro-ordinateur. Les voltammogrammes sont enregistrés dans une cellule électrochimique à trois électrodes : les électrodes à pâte de carbone graphite non modifiées et modifiées par des catalyseurs calcinés et non calcinés ($S=0,221 \text{ cm}^2$) ont été utilisées comme une électrode de travail (ET); l'électrode à calomel saturé (ECS) comme une électrode de Référence (ER) et une électrode de platine a été utilisée comme contre électrode (CE).



Figure II.11 : Représentation de l'appareillage électrochimique utilisé.

II.4- pH mètre

Le pH mètre utilisé est de type WTW 422, il est constitué de deux éléments : un boîtier électronique gradué en unité de pH et une électrode de pH.



Figure III.12 : pH mètre utilisé

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre a pour but d'étudier, dans un premier temps, la synthèse chimique des nanoparticules de Cu, de Ni et de l'alliage Cu-Ni en présence de l'extrait de la plante de romarin comme agent réducteur. L'extrait vert de la plante de romarin, du nom scientifique «rosmarinusofficinalis», est obtenu par la méthode à reflux dans l'eau. Nous avons choisi cette méthode pour son impact vis-à-vis de l'environnement. Dans un deuxième temps, ces nanoparticules sont utilisées, après leur calcination, pour modifier les électrodes à pâte de carbone graphite et leur application comme catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique. Pour ce faire, nous avons conjointement mis en œuvre des méthodes électrochimiques et des techniques d'analyse.

III.1- Caractérisation des nanoparticules (NPs) métalliques de cuivre, de nickel et de l'alliage cuivre-nickel (Cu-Ni)

Les nanoparticules sont généralement caractérisées par leur taille, la forme et la zone de surface spécifique [1]. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude sont les suivantes: le pH et le potentiel de réduction (E), la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), et la Microscopie Electronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.

III.1.1- Evolution temporel du potentiel et du pH pendant le processus de synthèse

Afin d'illustrer la capacité réductrice de l'extrait de la plante de romarin, le potentiel de réduction (E) et le pH du mélange réactionnel (ion métallique et l'extrait de la plante de romarin) ont été mesurés en utilisant un voltmètre et un pH-mètre, respectivement. Cette procédure est utile pour le choix d'un matériau de plante adapté pour la réduction d'ions métalliques.

La variation du pH et le potentiel de réduction du mélange réactionnel (10ml de la solution CuSO_4 (0,1M) + 20ml extrait de romarin) en fonction du temps est représentée sur la figure III.1.

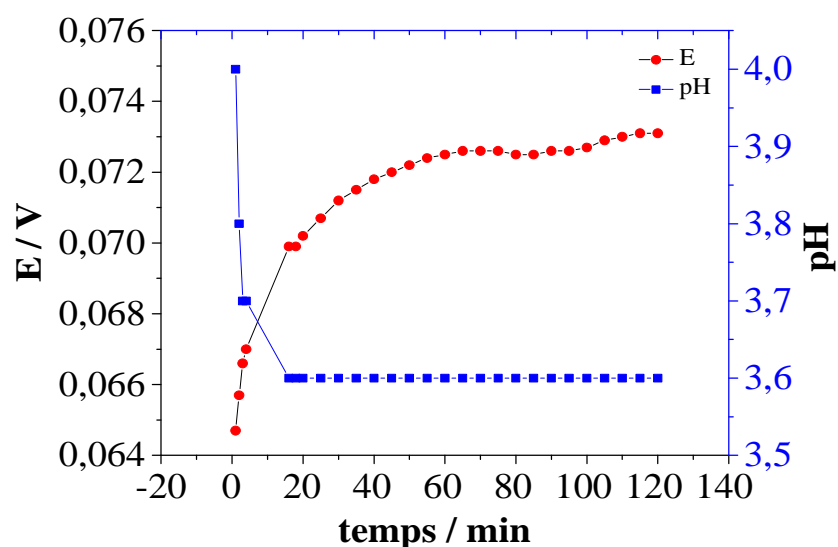


Figure III.1 : Variation temporelle du potentiel redox et du pH du mélange réactionnel (10ml de la solution CuSO_4 (0,1 M) + 20ml d'extrait de romarin), pendant le processus de synthèse des NPs métalliques de Cu.

Le pH du mélange réactionnel étudié diminue dans les premiers instants puis se stabilise; cette diminution du pH est due à la libération des ions H^+ par l'extrait de la plante de romarin.

Dans ce procédé les résultats du potentiel obtenus de couple redox Cu^{2+}/Cu et extraitⁿ⁺/extrait a montré une augmentation du potentiel (conformément à l'équation de Nernst (équation III.1)) de 64,7 mV_{ECS} à 73,1 mV_{ECS} lorsque le temps passe de l'état initial jusqu'à 120 min de synthèse. Ce résultat révèle la consommation des biomolécules présentes dans l'extrait vert et la formation des NPs métalliques de Cu, ainsi que l'auto-oxydation des espèces réductrices.

$$E_{redox} = E_{redox}^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{[ox]}{[red]} \quad (\text{III.1})$$

La variation du pH et le potentiel de réduction du mélange réactionnel (10ml $NiSO_4$ (1M) + 20ml extrait de romarin) en fonction du temps est représentée sur la figure III.2.

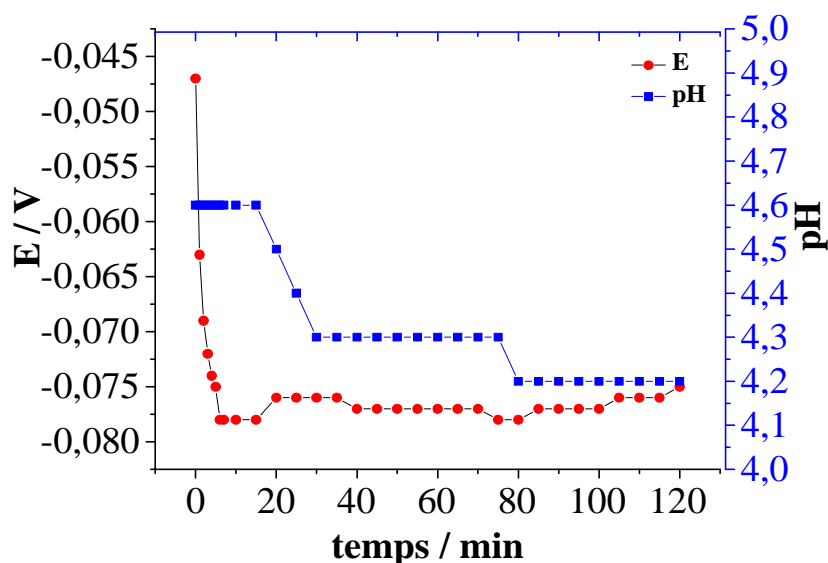


Figure III.2 : Variation temporelle du potentiel redox et du pH du mélange réactionnel (10ml de la solution $NiSO_4$ (1 M) + 20ml d'extrait de romarin), pendant le processus de synthèse.

Selon la figure (III.2), le pH du milieu réactionnel a légèrement diminué en raison de la libération des protons par l'extrait romarin pendant la réduction des ions Ni^{2+} en NPs de Ni. Aussi, le potentiel du couple redox Ni^{2+}/Ni passe de -47 mV_{ECS} à -78 mV_{ECS} pendant les premiers instants, puis se stabilise à des temps d'agitation élevés. Dans cette période, la solution devient trouble due à la formation des NPs de Ni dans le mélange réactionnel.

Pour ce qui est de la synthèse de l'alliage Cu-Ni, la variation du pH et le potentiel de réduction du mélange réactionnel (10ml de la solution NiSO_4 (1M) + 10 ml de la solution CuSO_4 (0,1 M) et 20ml extrait de romarin) en fonction du temps est représentée sur la figure III.3.

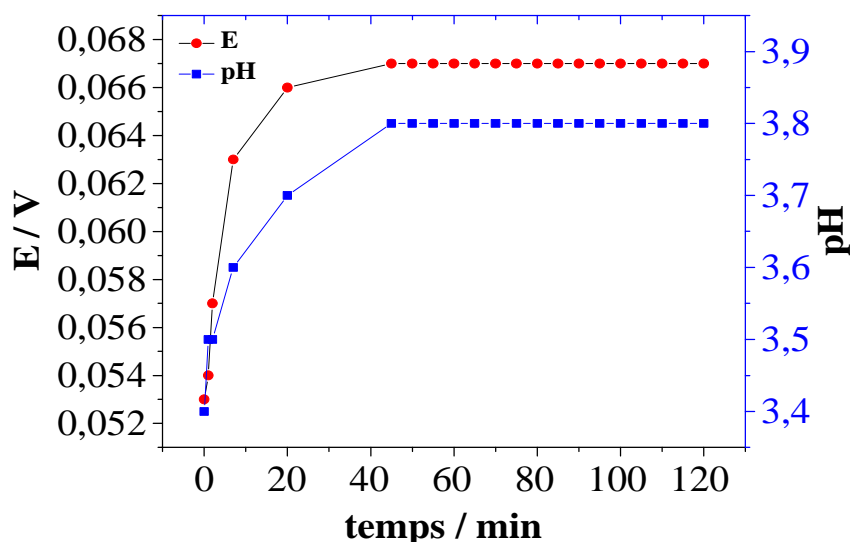


Figure III.3 : Variation temporelle du potentiel redox et du pH du mélange réactionnel (10ml de la solution NiSO_4 (1M) + 10 ml de la solution CuSO_4 (0,1 M) et 20ml extrait de romarin), pendant le processus de synthèse.

L'évolution du pH en fonction du temps pendant la formation des NPs d'alliage Cu-Ni, a montré une légère augmentation du pH de 3,4 à 3,8 dans les premiers temps, puis se stabilise dans le milieu réactionnel. De la même manière, le potentiel des couples redox Cu^{2+}/Cu , Ni^{2+}/Ni augmente suite à leur réduction.

III.1.2- Analyse UV-visible

Les spectres d'absorption observés par la spectrophotométrie UV-visible a été effectuée durant la synthèse des NPs métalliques à température ambiante. Les spectres des NPs métalliques ont été enregistrés dans la gamme de 200-800 nm et la formation des NPs lors de la synthèse chimique a été également vérifiée.

a) Spectres d'absorption des NPs de cuivre :

La figure (III.4) montre un pic d'absorbance dans le domaine du visible à environ 708 et 728 nm, en fonction du temps de synthèse, ce qui confirme la formation des NPs métalliques de cuivre. La formation des NPs commence dès la première minute de synthèse et augmente

jusqu'à 30 min. Après ce temps, l'augmentation de l'absorbance du pic se ralentit et enfin une saturation est observée aux temps longs jusqu'à 60 min. Aussi, on remarque qu'à des durées plus longues les pics deviennent stables, ce qui révèle la formation de nanoparticules de cuivre [2].

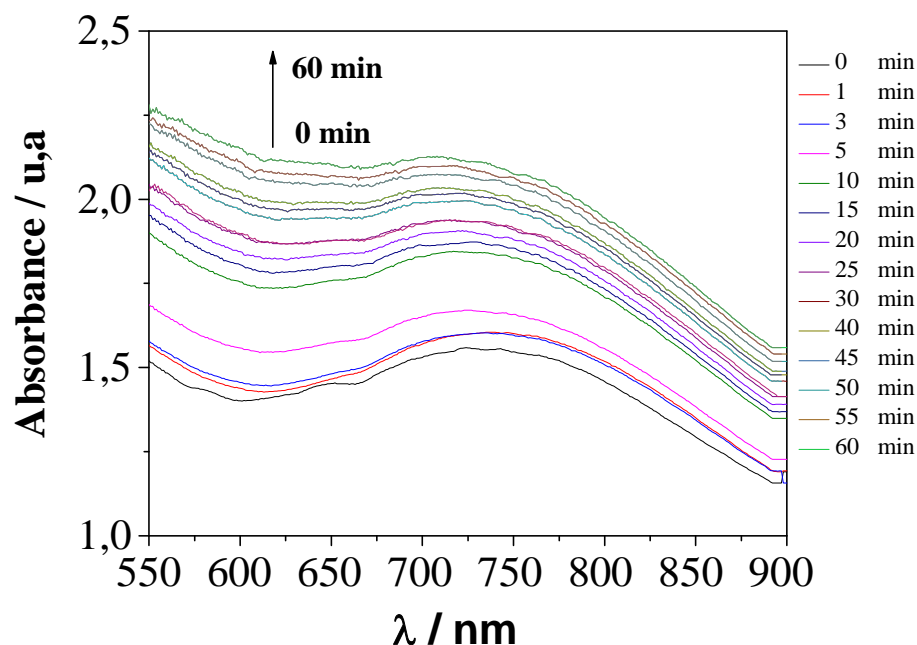


Figure III.4 : Spectres UV-visible du mélange réactionnel (10ml CuSO4 (0,1M) + 20ml extrait de romarin).

b) Spectres d'absorption des NPs de nickel :

Dans le cas de la réduction des ions Ni^{2+} en nanoparticules métalliques Ni en présence de l'extrait romarin, le résultat de la spectrophotométrie UV-visible (Figure III.5) montre l'apparition de deux bandes d'absorption dans le domaine du visible, situées à 655 nm et 723 nm. De plus, l'absorbance de ces deux bandes enregistrées augmente avec le temps de synthèse. Ceci est probablement dû à l'accroissement de la taille des particules dans la solution colloïdale [3].

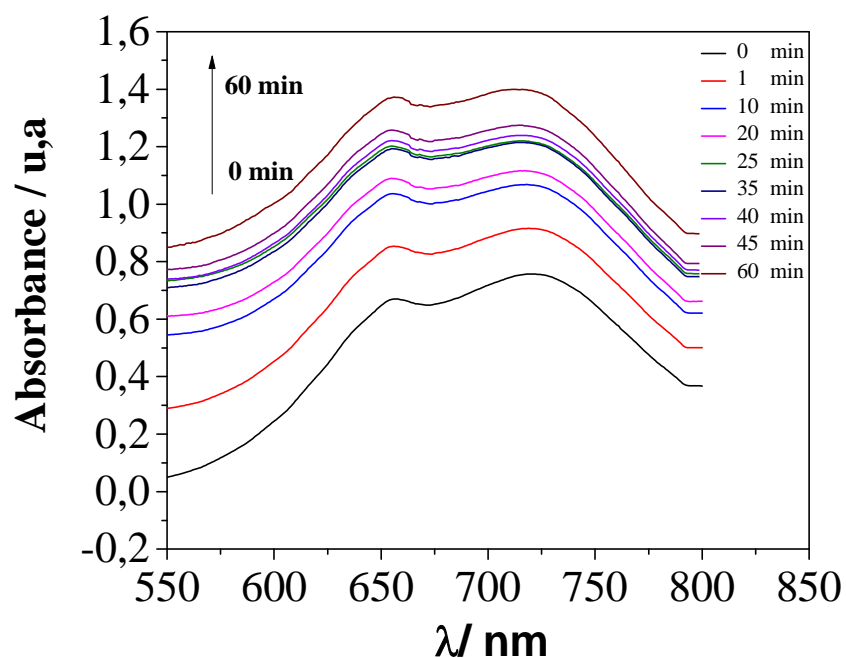


Figure III. 5: Spectres UV-visible du mélange réactionnel (10ml NiSO₄ (1M) et 20ml extrait de romarin).

c) Spectres d'absorption des NPs de l'alliage cuivre-nickel:

Les spectres d'absorption UV-visible du mélange réactionnel (10 ml de la solution CuSO₄ (0,1 M) + 10 ml de la solution NiSO₄ (1M) + 20 ml extrait de romarin) est représenté sur la figure (III.6). L'analyse montre que la réduction des ions Cu²⁺ et Ni²⁺ en nanoparticules bimétalliques Cu-Ni dans le mélange réactionnel se produit simultanément, du fait que le rendement en NPs Cu-Ni formées lors de la réaction est plus important que dans le cas de la synthèse des NPs-Cu et NPs- Ni formées par l'extrait de la plante romarin.

En outre, La réduction de ces ions métalliques se produit assez rapidement avec apparition de trois bandes d'absorbance à 655 nm, 667 nm et 711 nm en fonction du temps de synthèse. Il est à noter que l'allure de ces spectres ainsi que les longueurs d'onde enregistrée sont différentes de celles observée sur les spectres enregistrés par les nanoparticules de cuivre et de nickel seuls. Ceci indique clairement la formation des nanoparticules bimétalliques de l'alliage Cu-Ni.

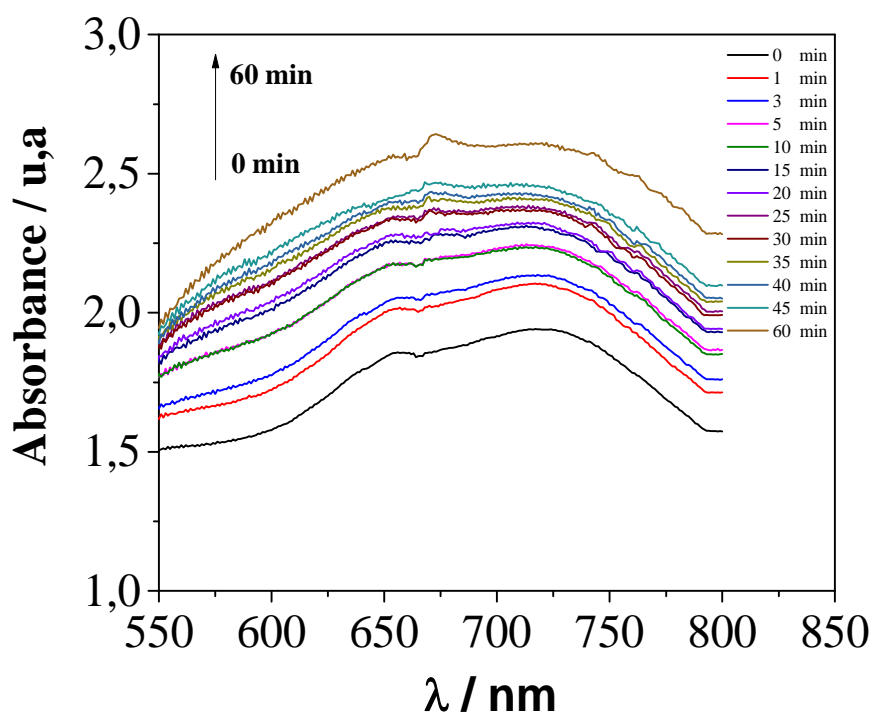


Figure III.6 : Spectres UV-visible du mélange réactionnel (10ml de la solution NiSO_4 (1M) + 10 ml de la solution CuSO_4 (0,1 M) et 20ml extrait de romarin).

III.1.3- Analyse structurale par infrarouge

L'analyse infrarouge est utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans l'extrait romarin, responsable de la réduction des ions métalliques en nanoparticules.

Les spectres infrarouges des nanoparticules de cuivre, de nickel et de leur alliage (figure III.7) sont caractérisés par la présence des bandes fortes, larges entre $3356\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ attribuées à l'élongation de la liaison O-H du groupe phénols présent dans l'extrait romarin [4, 5]. La bande intense enregistrée entre $1640\text{-}1654\text{ cm}^{-1}$ peut être liée aux groupements amide, des protéines libérées par la plante [3].

Les principaux pics à 1382 cm^{-1} et 1271 cm^{-1} correspondant à la vibration d'une amine aromatique et des groupes amine, respectivement.

Une bande apparaît aussi à 1106 cm^{-1} peut être attribuée à la présence de la liaison C-O de la fonction ester. D'autres bandes enregistrées à $1089\text{-}1097\text{ cm}^{-1}$ montrent la présence du groupement C-O attribuée à la fonction alcool secondaire. Deux bandes localisées à $628\text{-}632\text{ cm}^{-1}$ probablement liées à la présence du groupement C-C. De ces observations, on conclut que les NPs métalliques formées sont recouvertes des substances biologiques issues de l'extrait de la plante romarin.

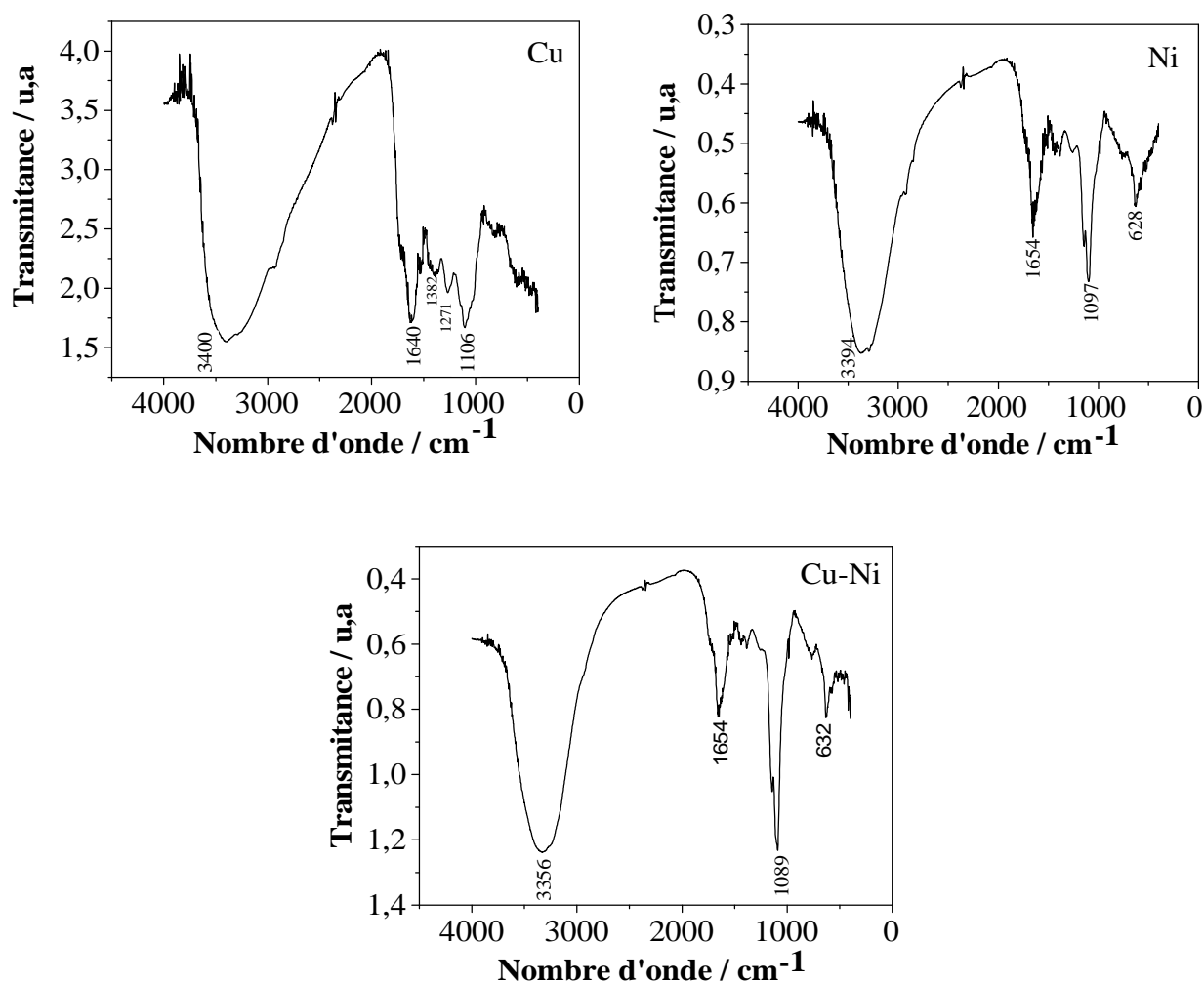


Figure III.7 : Spectres Infrarouge des nanoparticules des poudres Cuivre, Nickel et l'alliage Cu-Ni en pastille de KBr.

III.1.4- Analyse structurale par DRX :

La caractérisation par la Diffraction des Rayons X (DRX) des NPs métalliques est réalisée afin de déterminer la nature des phases cristallines, la taille approximatives des particules et voir l'effet de la calcination (effectuée à 500°C) sur nos catalyseurs. Les diffractogrammes DRX de ces NPs métalliques calcinées et non calcinées sont regroupés dans les figures ((III.8), (III.9), (III.10)).

Le spectre DRX de la figure III.8 (A), relatif aux NPs métalliques de cuivre non calciné présente un pic large et de faible intensité situé à $2\theta = 43,0885^\circ$, représentant une structure amorphe de ces NPs suite à leur recouvrement par les substances biologiques de la plante

romarin. Après calcination des poudres de Cu, on constate un changement drastique de la forme du spectre DRX enregistré avec apparition de plusieurs pics. L'analyse de ce spectre, fait état d'un pic plus intense à $2\theta = 36,014^\circ$, correspondant au CuO (figure III.8 (B)).

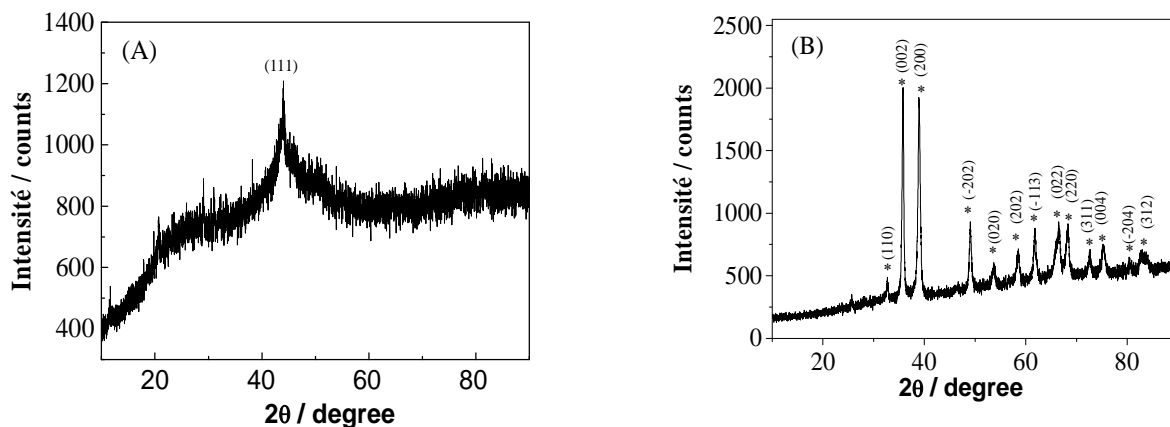


Figure III.8 : Spectres de Diffraction des Rayons X des catalyseurs : (A) Cu, (B) CuO.

Le spectre enregistré par les NPs de nickel présente trois pics à des orientations différentielles (010), (111), (200). Le pic le plus intense observé à $2\theta = 39,844^\circ$ correspond au nickel métallique (Figure III.9 (A)).

Dans le cas des nanoparticules de nickel calciné, le spectre enregistré présente sept pics assimilés aux orientations cristallines (101), (111), (200), (112), (220), (004), (311). Un pic plus intense est enregistré à $2\theta = 43,388^\circ$ correspondant à la présence de NiO (Figure III.9 (B)).

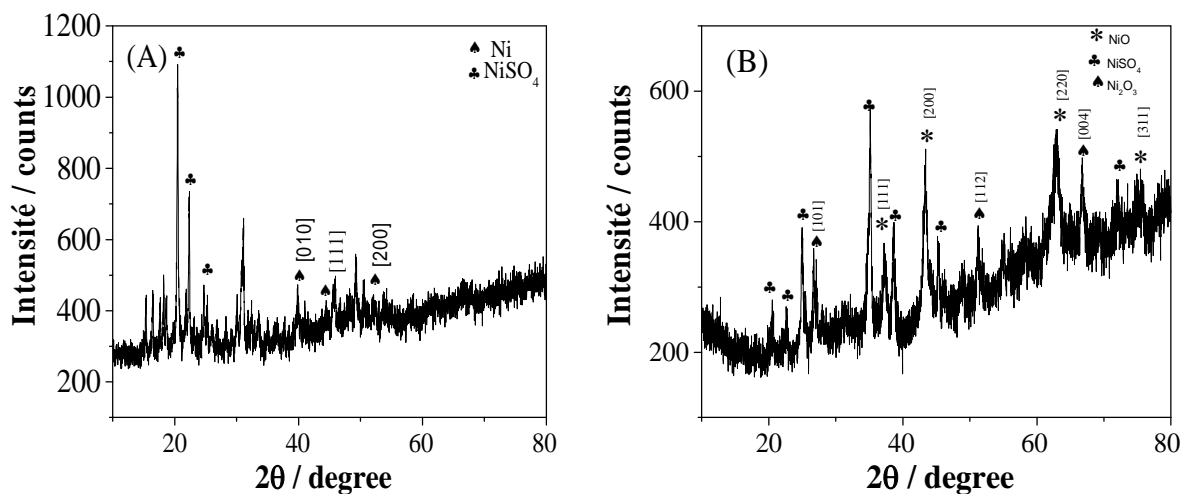


Figure III.9 : Spectres de Diffraction des Rayons X des catalyseurs : (A) Ni, (B) NiO.

Pour ce qui est du spectre DRX des NPs de l'alliage Cu-Ni (figure III.10 (A)), il est caractérisé de 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 et le pic plus intense situé à $2\theta = 37,004^\circ$ est attribué à l'alliage oxydé CuNiO (figure III.10 (B)).

D'après les résultats obtenus par l'analyse DRX, on constate que la forme géométrique des nanoparticules Cu, Ni, NiO, Cu-Ni et CuNiO est cubique à face centrée, alors que le CuO est de forme Monoclinique.

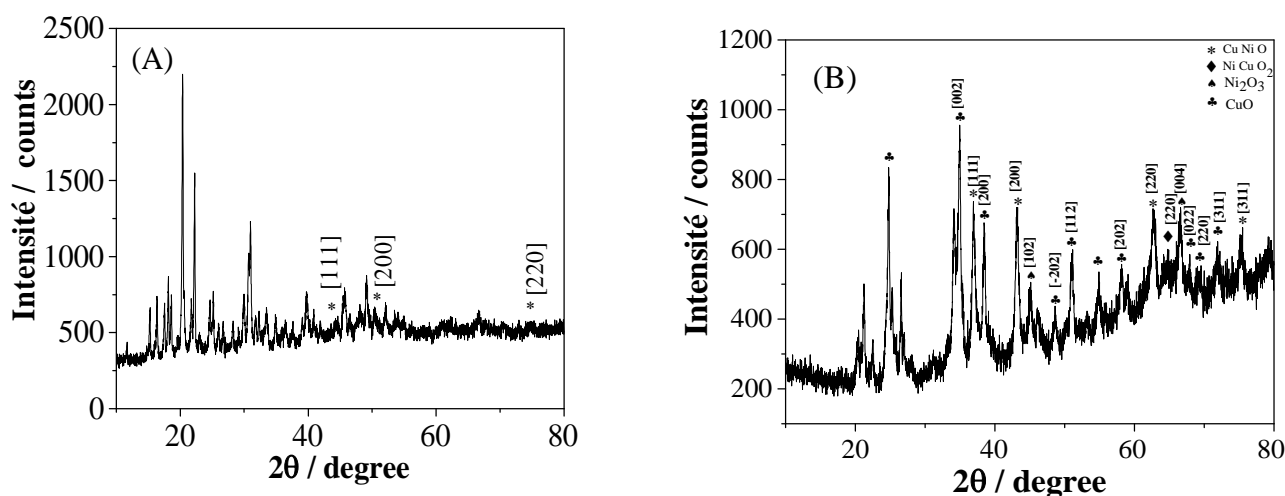


Figure III.10 : Spectres de Diffractions des Rayons X des catalyseurs : (A) Cu-Ni, (B) spectre de diffraction X du catalyseur CuNiO.

L'exploitation de la relation de Scherrer (II.6) permet d'évaluer la taille des nanoparticules métalliques Cu, Ni et CuNi et leur oxydes métalliques CuO, NiO et CuNiO. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Taille des NPs métalliques.

Nanoparticules	Taille des cristallites (nm)
CuO	37.5
Cu	26.3
NiO	15.02
Ni	49.43
CuNiO	27.6
CuNi	19.66

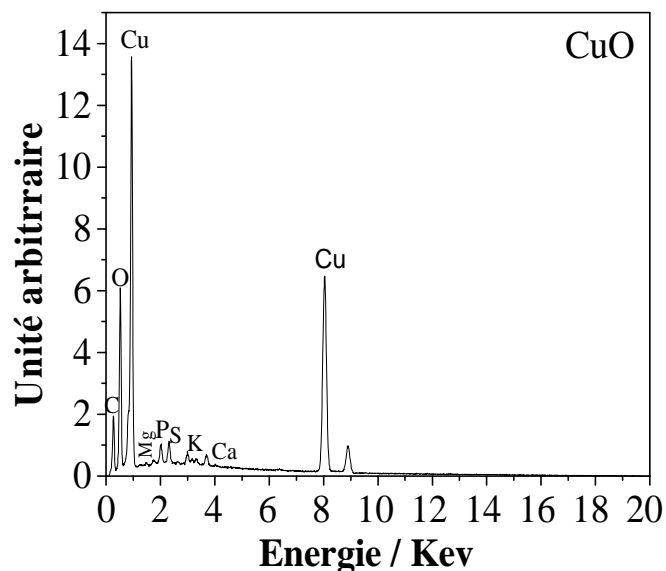
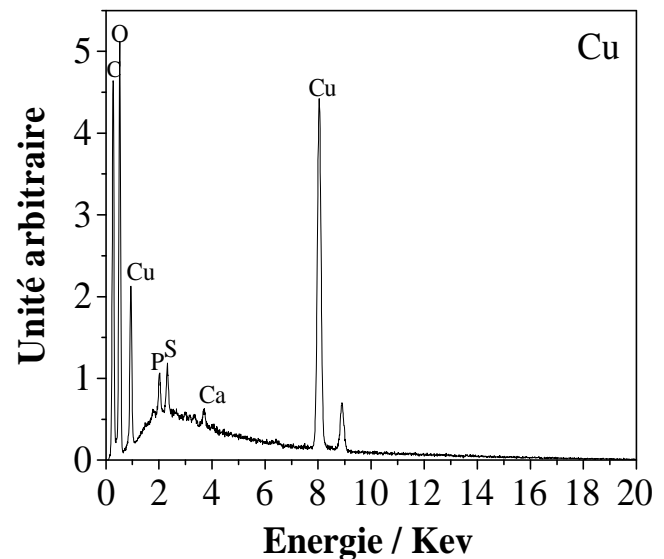
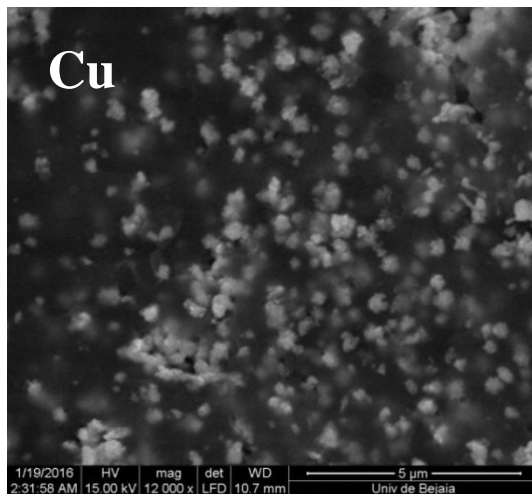
III.1.5- Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX

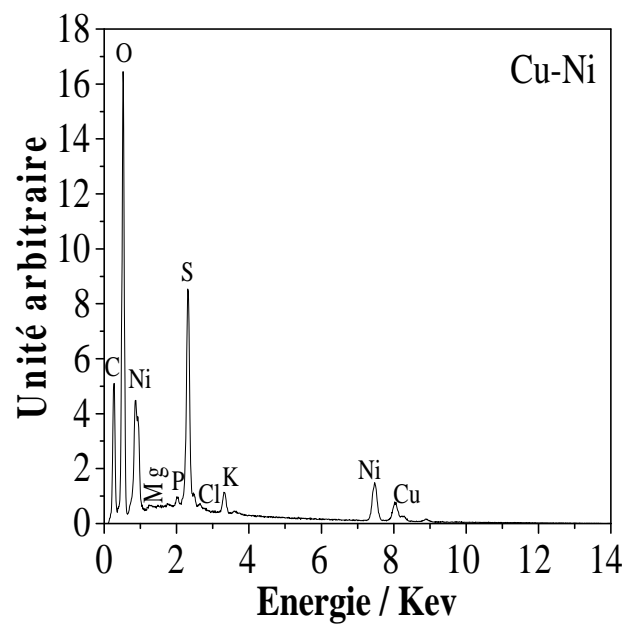
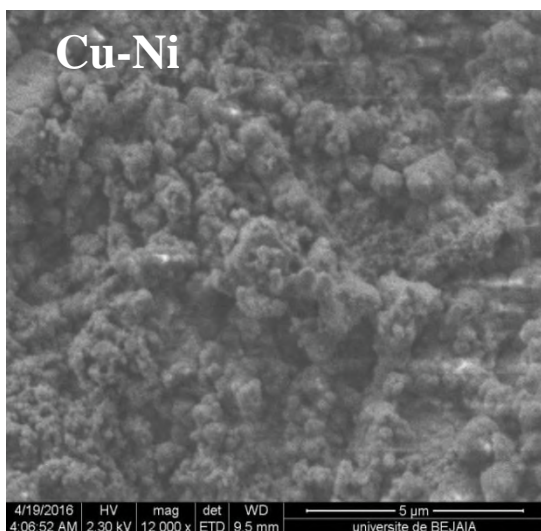
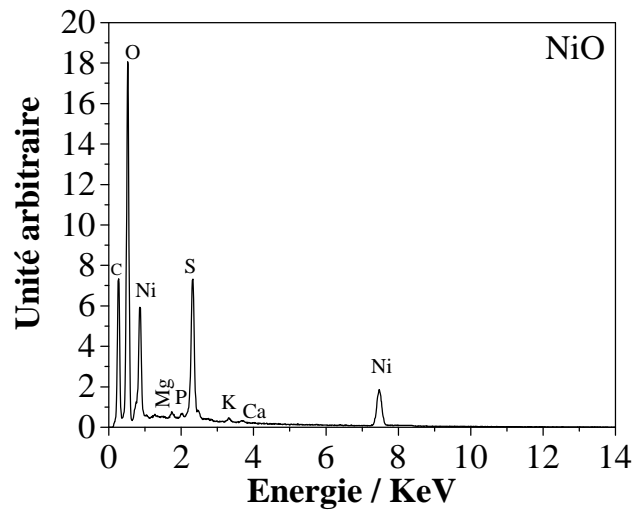
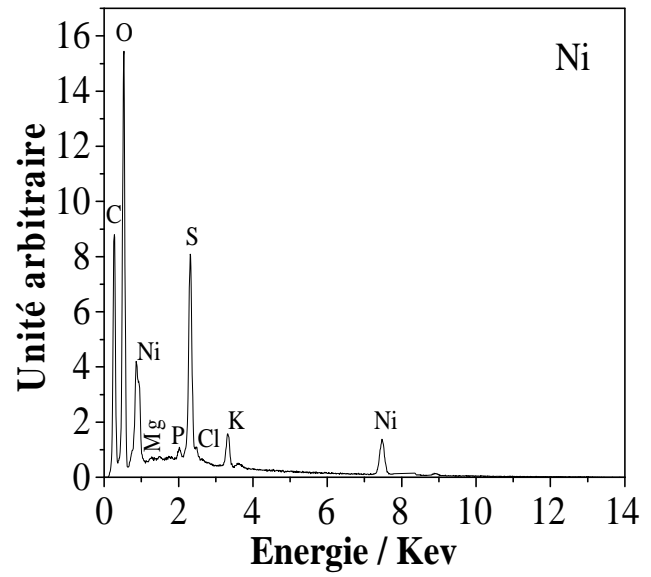
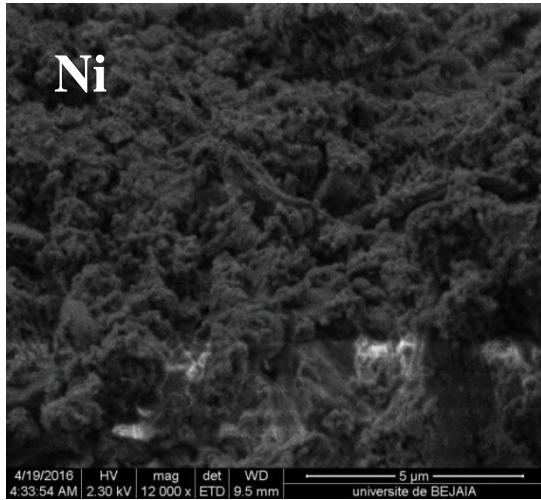
Nous avons effectuées une étude par le MEB couplé à l'EDX sur les catalyseurs Cuivre, Nickel et alliage Cu-Ni avant leur calcination.

La figure (III.11) illustre les photos MEB ainsi que les spectres EDX de Cu, de Ni et de l'alliage Cu-Ni. On observe que la morphologie de ces derniers est presque similaire et sphérique avec un diamètre très petit de l'ordre nanométrique.

Tandis que, les spectres EDX correspondants confirment que seuls le Cu, Ni ou Ni-Cu sont les principaux éléments présents sur les poudres analysées. La présence des éléments : C, O, Na, Mg, S, P, Cl, K et Ca enregistrées sont attribués à la biomasse végétale attachée sur les nanoparticules métalliques. En effet, le spectre EDX de l'extrait vert de la plante romarin enregistré (figure III.12) fait état de la présence des éléments C, O, Na, Mg, S, P, Cl, K et Ca caractéristiques de l'extrait.

En outre, nous avons également analysé les poudres de ces NPs après calcination par l'EDX (figure III.11). Les résultats obtenus confirment la présence des oxydes métalliques (CuO, NiO et CuNiO).





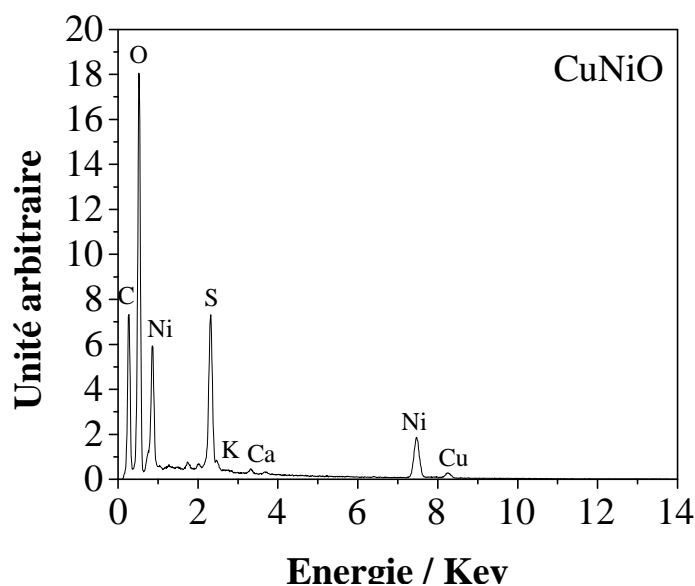


Figure III.11 : Images MEB et Spectres EDX des NPs de : Cu, Ni et l'alliage Cu-Ni et des NPs calcinées CuO, NiO et CuNiO.

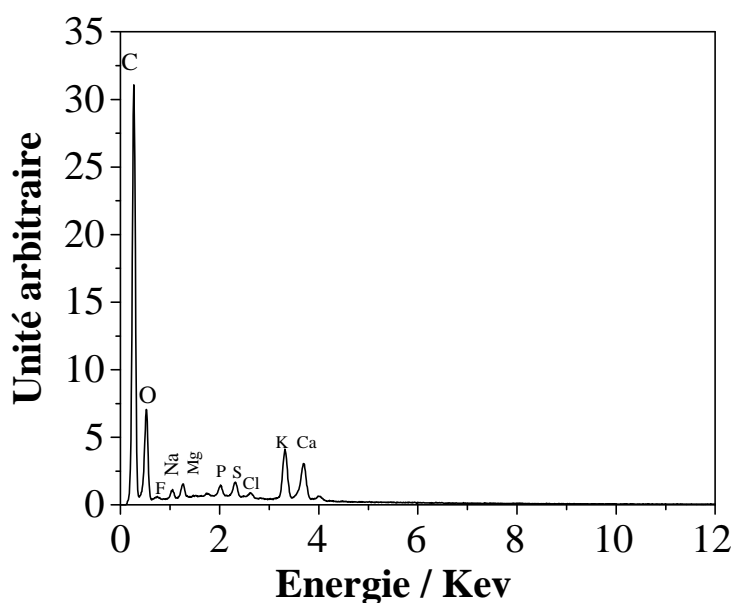


Figure III.12 : Spectre EDX de l'extrait de la plante de romarin.

III.2-Etude de l'oxydation de l'acide urique (AU) sur les électrodes à pâte de carbone graphite (CG) modifiées par des NPs de CuO, NiO et l'alliage CuNiO

Après avoir préparé les électrodes à pâte de carbone modifiées et non modifiées par les catalyseurs CuO, NiO et CuNiO, suivant le protocole expérimental cité dans le chapitre II,

nous avons étudié, par la suite, le comportement électrocatalytique de ces électrodes (CG/CuO, CG/NiO et CG/CuNiO) vis-à-vis de l'oxydation de l'AU dans un milieu tampon phosphate 0,1 M à différents pH (6, 7 et 8) par la voltammétrie cyclique.

III.2.1- Etude de l'oxydation de l'AU sur une électrode de CG /CuO

III.2.1.1- Comportement électrocatalytique d'une électrode à pâte de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU

Le comportement électrocatalytique de l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par 10% massique en catalyseur CuO (CG/10%CuO) a été étudié vis-à-vis de l'oxydation de l'AU dans la solution de l'acide urique à 2 mM et un tampon phosphate 0,1 M, pH= 6. On remarque que l'électrode CG/10%CuO n'enregistre aucun pic d'oxydation en absence de l'acide urique dans le milieu tampon (figure III.13 (a)), par contre en présence de l'AU, elle exhibe un pic d'oxydation aux alentours de 503 mV_{ECS} attribué à l'oxydation de l'acide urique (figure III.13 (b)).

L'électrode à pâte de carbone non modifiée (CG) a été également testée vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique et ne présente aucune activité électrocatalytique (figure III.13 (c)). Dans ce la présence des NPs de CuO rend la pâte de carbone graphite réactive. Vis-à-vis de l'oxydation de l'AU.

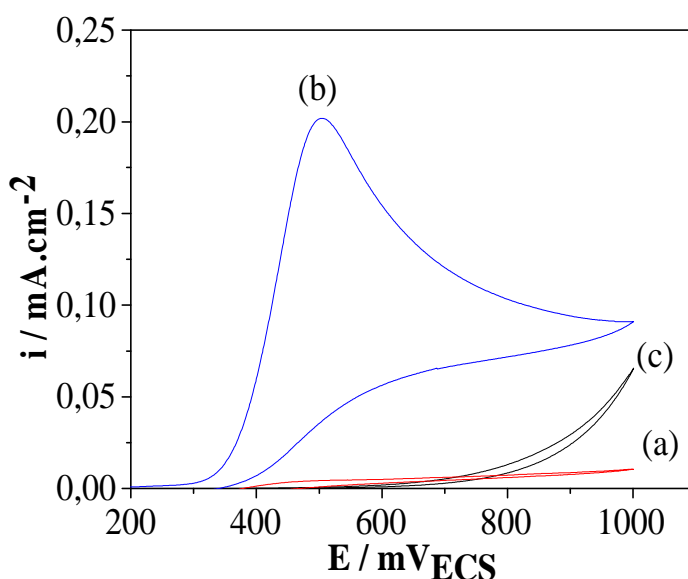


Figure III.13 : Voltampérommes d'oxydation de l'acide urique (tampon phosphate 0,1 M et pH= 6), en absence (a) et en présence (b) de 2 mM de l'AU sur l'électrode CG/10%CuO et (c) sur une électrode de carbone graphite non modifiée ([AU] = 2mM), $V_b=10\text{mV/s}$.

III.2.1.2- Etude de l'effet de certains paramètres sur le comportement électrocatalytique de l'électrode CG/CuO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique

a) Effet de la calcination du catalyseur

Selon la figure (III.14(b)), l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par 10% massique des NPs de cuivre non calciné présente une certaine activité électrocatalytique sans apparition d'un pic d'oxydation de l'AU, contrairement au cas de l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par CuO (figure III.14 (a)), (obtenu après calcination des NPs de Cu), qui présente un pic d'oxydation à 503 mV_{ECS}. Par conséquent, la présence de l'oxyde de cuivre dans la pâte de carbone graphite rend l'électrode plus réactive et peut être appliquée comme capteur pour la détermination de l'AU.

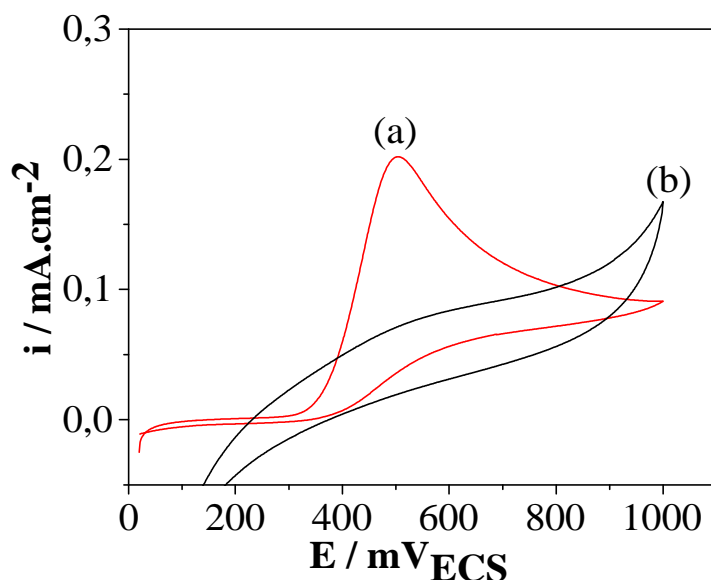


Figure III.14 : Voltampérogramme d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode calcinée (a) CG/10%CuO et non calcinée (b) CG/10%Cu dans la solution tampon phosphate 0,1 M , pH= 6 et [AU] = 2mM, V_b=10mV/s.

b) Effet du pH

L'électrode de CG/10% CuO est testée dans une solution tampon phosphate 0,1 M à différents pH (6, 7 et 8) en présence de l'acide urique de concentration égale à 2 mM. D'après les courbes enregistrées (figure III.15), on note que l'intensité des pics d'oxydation de l'AU croît avec la diminution du pH de la solution. Cependant, on constate que l'électrode de CG/10% CuO exhibe un meilleur potentiel et courant d'oxydation dans la solution tampon phosphate à pH égale 6. Par conséquent, ce dernier est retenu pour la suite de cette étude.

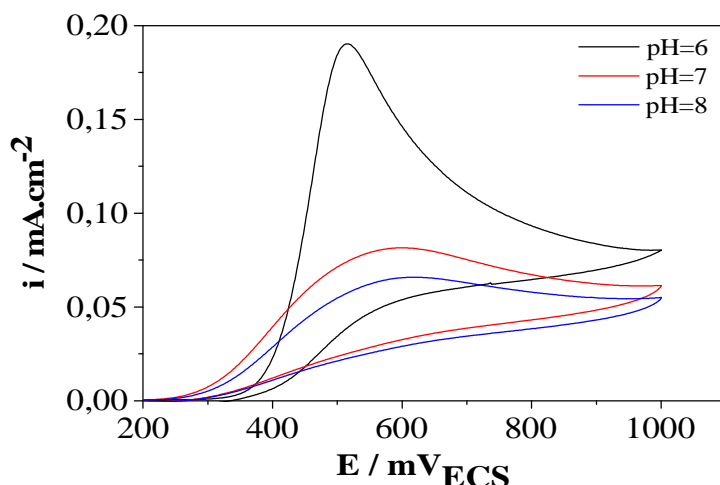


Figure III.15 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ($[\text{AU}] = 2\text{mM}$, tampon phosphate 0,1 M), sur une 'électrode de CG/ 10% CuO à différents pH, $V_b=10\text{mV/s}$.

c) Effet de la teneur en CuO dans la pâte de carbone graphite

La figure III.16, montre les voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique sur les électrodes à pâte de carbone graphite modifiée, à différentes teneurs (0%, 2%, 5%, 8% et 10%) en CuO. Les résultats montrent que le courant d'oxydation augmente avec l'augmentation de la teneur en oxyde de cuivre. Il est clair qu'un meilleur potentiel et courant d'oxydation est enregistré sur l'électrode CG/10%CuO. Cette électrode est retenue pour la suite de ce travail.

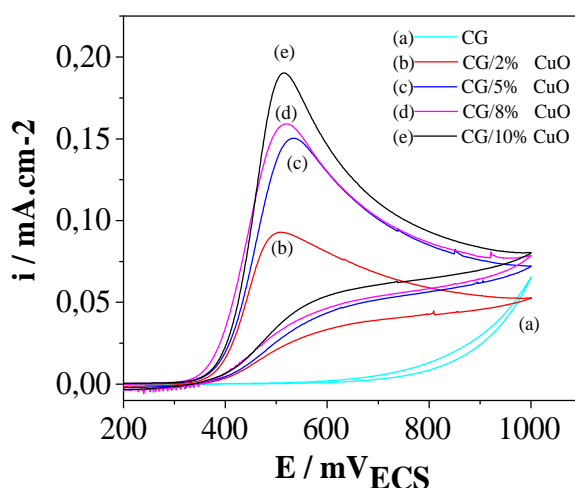


Figure III. 16 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ($[\text{AU}] = 2\text{mM}$, tampon phosphate 0,1 M), sur une électrode à pâte de carbone graphite contenant différentes teneurs en CuO, $V_b=10\text{mV/s}$.

d) Effet de la concentration

Le premier paramètre étudié est l'effet de la concentration de l'acide urique sur la réponse voltampérométrique de l'électrode CG/10%CuO. Les résultats obtenus montrent que la réponse du courant des pics d'oxydation de l'acide urique à la surface de l'électrode CG/10%CuO est proportionnelle à sa concentration (figure III.17 (a)). La figure (III.17 (b) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de l'acide urique dans l'intervalle allant de 0,5 mM à 8 mM, avec un coefficient de corrélation $R^2= 0,9895$. Ce résultat est très proche de celui trouvé par D.Oukil et al dans le cadre du dosage de l'acide urique sur une électrode de PPy/FCN/Fe [6].

Enfin, on peut conclure que l'électrode CG/10% CuO peut être utilisé pour la détection de l'acide urique.

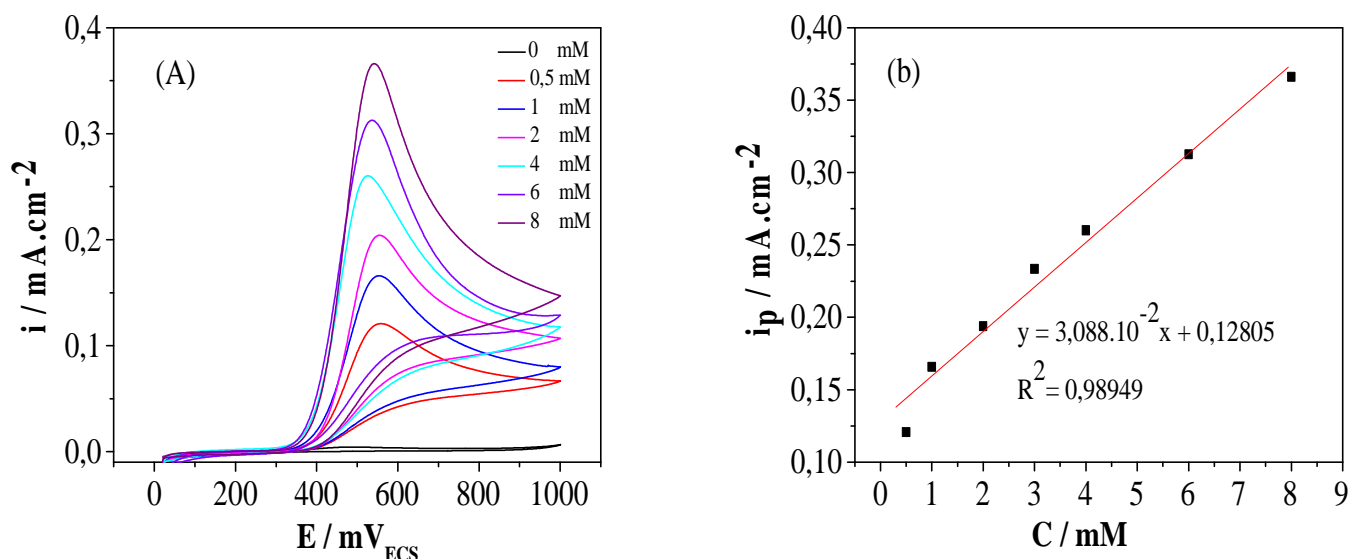


Figure III. 17: (A) Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations en AU (tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/10% CuO. (B) Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de l'acide urique.

III.2.1.3- Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode CG/10% CuO

L'approche cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode CG/ 10% CuO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique, est évaluée par la voltammétrie cyclique, en étudiant la variation des courants des pics d'oxydation à différentes concentrations et vitesses de balayage.

a) Vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode CG/10% CuO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique a été étudié. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés sur la figure III.18. On note une augmentation des pics d'oxydation avec la vitesse de balayage. Aussi, l'accroissement de la vitesse de balayage provoque le déplacement positif du potentiel d'oxydation de l'acide urique. Ces résultats ont été déjà observés par d'autres groupes de recherche qui ont utilisé d'autres types d'électrodes modifiées [7, 8].

Le courant d'oxydation de l'acide urique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.19 (B)). Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse.

Afin de déterminer le coefficient de transfert de charge (α) ainsi que le nombre d'électrons impliqués(n), la pente de Tafel b est évaluée en utilisant l'équation III.2, valable pour des processus totalement irréversible contrôlés par diffusion [7].

$$E_p = (b/2) \log V_b + \text{constante} \quad (\text{III.2})$$

Avec : $b = 2,3.R.T / ((1-\alpha) n_\alpha F)$

Le tracé $E = f(\log V_b)$ (figure III.19 (A)) est une droite linéaire, avec une pente $b/2$ trouvée égale à 0,117, donc la valeur de b est égale à 0,234 V.

Il est connu que la cinétique d'oxydation de l'acide urique sur beaucoup de matériaux s'effectue avec un échange d'un électron [7]. En supposant que n_α est égale à l'unité, la valeur du coefficient de transfert de charge (α) est trouvée égale à 0,74. L'ordre de grandeur du coefficient de transfert de charge est dans la gamme des valeurs [0,25-0,75] admise dans la littérature [7]. Dans ce cas, l'étape déterminante (l'étape la plus lente) se fait avec un transfert d'un seul électron.

Le nombre d'électrons (n) dans la réaction globale peut être obtenu à partir de l'équation III.3 valable aussi pour des processus irréversibles.

$$i_p = 3,01.10^5 n [(1-\alpha) n_\alpha]^{1/2} C D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

i_p : Intensité de courant du pic ($A.cm^{-2}$).

n : Nombre d'électrons dans la réaction globale.

n_α : Nombre d'électrons impliqué dans l'étape déterminante

α : Coefficient de transfert de charge.

C : Concentration de l'acide urique ($mol.cm^{-3}$).

D : Coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$).

v : Vitesse de balayage (V/s).

A partir de la pente de la droite $i_p = f(v_b^{1/2})$ (figure III.19 (B)) qui est égale à $1,3 \cdot 10^{-3}$ et le coefficient de diffusion $D = 4,49 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui est calculé plus loin par la méthode chronoampérométrie, nous pouvons estimer le nombre d'électrons global n qui vaut 1,807 qu'on pourra arrondir à $n = 2$. Dans ce cas, la réaction de l'oxydation de l'acide urique se fait avec un transfert de 2 électrons comme il a été reporté dans la littérature [6].

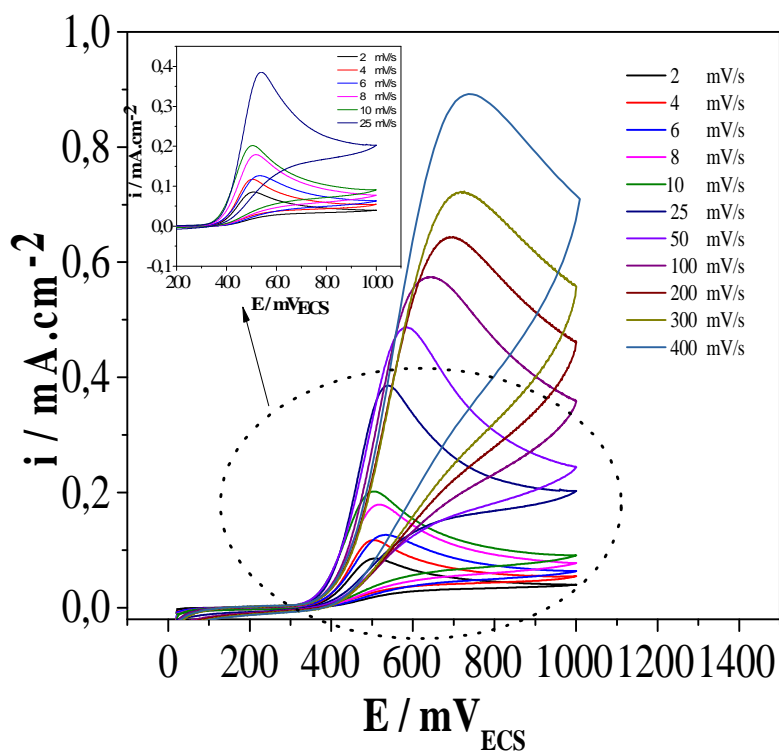


Figure III.18 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ($[\text{AU}] = 2\text{mM}$, tampon phosphate 0,1 M), sur une 'électrode de CG/ 10% CuO à différentes vitesses de balayage.

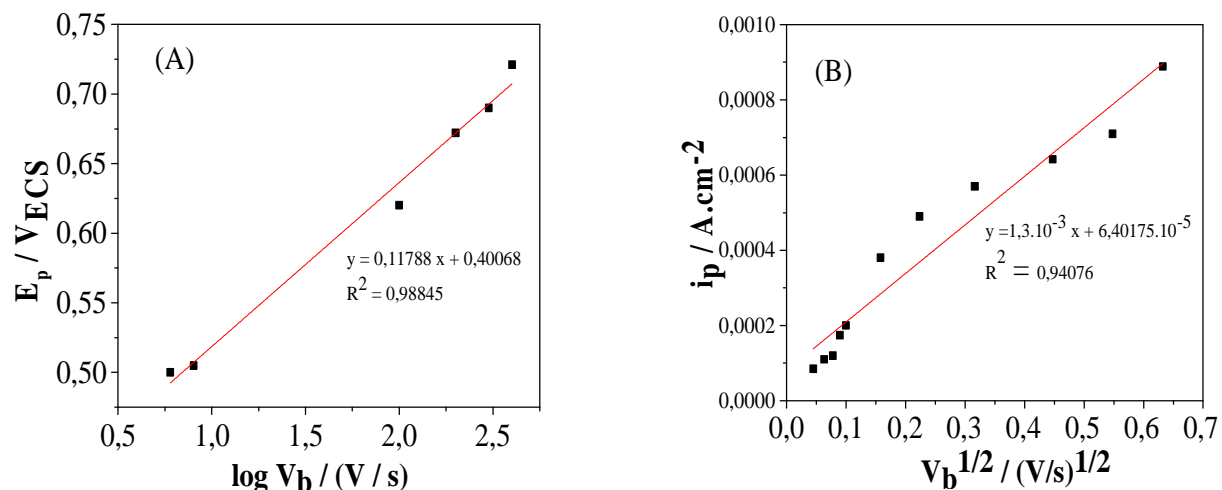


Figure III.19 : (A) Variation du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'AU. (B) Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'AU.

III.2.1.4-Etude chronoampérométrie de la réaction d'oxydation de l'acide urique

La chronoampérométrie, comme les autres méthodes électrochimiques, est employée pour l'étude du processus électrocatalytique sur les électrodes modifiées.

Les résultats exposés dans la figure III.20 (A), montre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé de 503 mV_{ECS} (correspond au potentiel d'oxydation optimal de l'acide urique sur notre électrode) et à différentes concentrations : 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 mM.

La chute du courant caractéristique obtenue à des temps courts, est due à la charge de la double couche qui peut être accompagné par l'adsorption de l'acide urique à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre un palier correspondant à l'oxydation de l'acide urique à la surface de l'électrode. En outre, on observe une augmentation du courant des paliers d'oxydation avec la concentration en acide urique, ce qui confirme que le processus d'oxydation est limité par un transport de masse de l'espèce électroactive. On vérifie aussi que pour la portion décroissante, la variation du courant $i=f(t^{-1/2})$ est une droite linéaire (figure III.20 (B)).

Pour un système sous contrôle diffusionnel, le courant correspondant à la réaction électrochimique (sous contrôle de diffusion pure) est décrit par la loi de Cottrell (équation (III.4)) [9].

$$i_{(t)} = n \cdot C \cdot D \cdot \pi^{-1/2} \cdot t^{-1/2} \quad (III.4)$$

$i_{(t)}$: Densité de courant ($A.cm^{-2}$).

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

C : concentration de l'acide urique ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}$).

F : Constante de Faraday est égale à 96500 C

t : temps (second).

A partir de l'équation (III.4), et de la pente des droites obtenues en figure III.20 (B), en supposant que le nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante est de 1, nous avons calculé le coefficient de diffusion comme il a été reporté précédemment. Les résultats de ce calcul sont illustrés dans le tableau (III.2).

Tableau III.2 : Evaluation du coefficient de diffusion D à partir des courbes de Cottrell

Concentration de l'AU ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}$)	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
$2 \cdot 10^{-6}$	$5,49 \cdot 10^{-6}$
$4 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-6}$	$5,27 \cdot 10^{-6}$
Dmoy	$4,49 \cdot 10^{-6}$

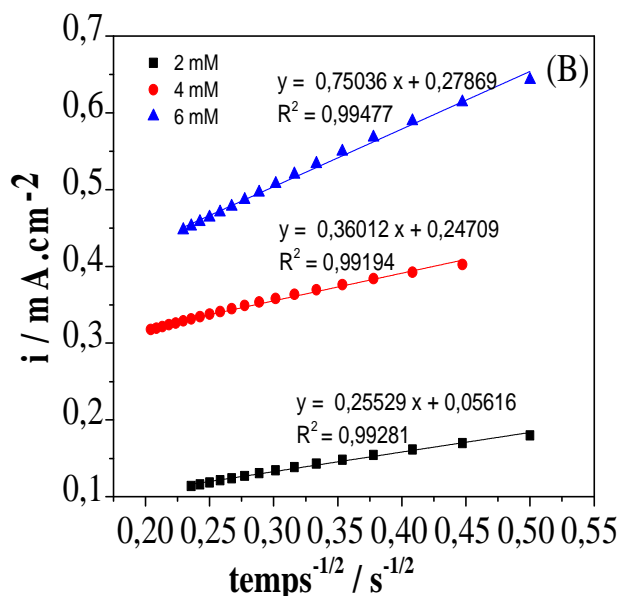
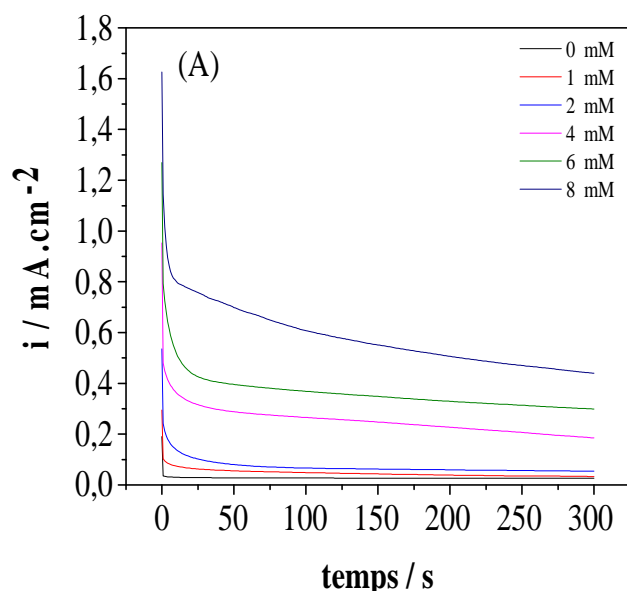


Figure III.20 : (A) Chronoampérogrammes de l'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (2, 4, 6mM) sur l'électrode CG/10% CuO. (B) $i=f(t^{-1/2})$ pour différentes concentrations en acide urique.

III.2.2- Etude de l'oxydation de l'AU sur une électrode de CG/NiO

III.2.2.1- Comportement électrocatalytique d'une électrode à pâte de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU

Le comportement électrocatalytique de l'oxydation de l'AU dans la solution tampon phosphate 0,1 M et pH= 6 en présence de l'AU a été étudié par voltammétrie cyclique, sur une électrode CG/5%NiO (figure III.21). Cette dernière ne présente aucun pic d'oxydation en absence de l'acide urique dans le milieu tampon (figure III.21 (a)). Cependant, en présence de l'acide urique, l'électrode CG/5%NiO (figure III.21 (b)) enregistre un pic d'oxydation aux alentours de 541mV_{ECS}, attribué à l'oxydation des molécules d'AU. On remarque que le potentiel d'oxydation de l'acide urique sur cette électrode est presque de même ordre que celui enregistré par l'électrode CG/10%CuO (figure III.13 (b)).

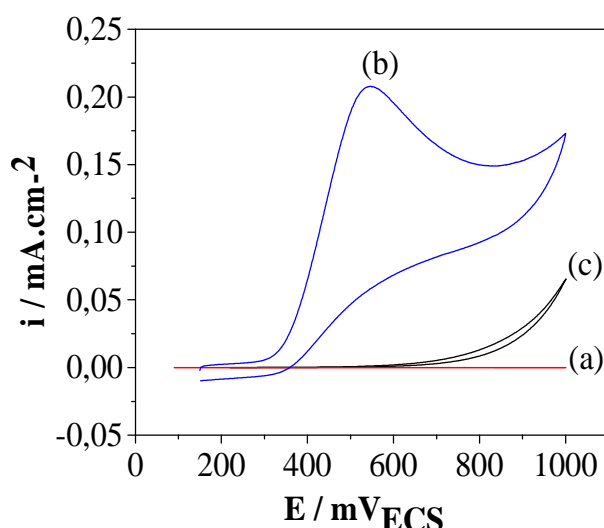


Figure III.21 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique (tampon phosphate 0,1 M et pH= 6), en absence (a) et en présence (b) de 2 mM de l'AU sur l'électrode CG/5%NiO et (c) sur une électrode de carbone graphite non modifiée ([AU] = 2mM), $V_b=10\text{mV/s}$.

III.2.2.2- Etude de l'effet de certains paramètres sur le comportement électrocatalytique de l'électrode CG/NiO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique

a) Effet de la calcination du catalyseur

La réaction d'oxydation de l'AU a été testée sur les électrodes de carbone graphite chargées respectivement de 5 % en Ni et 5 % en NiO (obtenu après calcination des poudre de Ni) dans un milieu tampon phosphate 0,1M à pH= 6 contenant 2mM en AU et une vitesse de balayage $v_b=10\text{ mV/s}$ (figure III.22). Les résultats montrent que l'électrode CG/5%NiO

exhibe un pic d'oxydation de l'AU aux alentours de 541 mV_{ECS}, moins positif (figure III.22 (a)), comparativement à l'électrode CG/5%Ni qui enregistre un potentiel important vers 556 mV_{ECS} avec une densité de courant faible (figure III.22 (b)). Ce qui suppose une réactivité plus facile qui ne nécessite pas un excès en énergie. Par conséquent, on assiste au même phénomène que précédemment, à savoir que la présence de l'oxyde de nickel rend la pâte de carbone plus réactive.

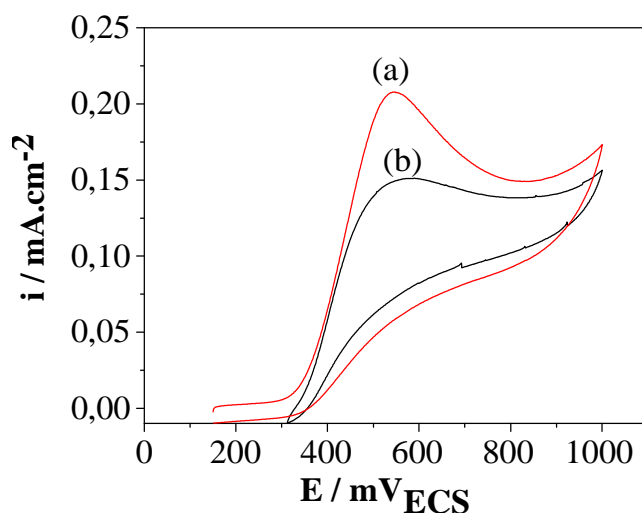


Figure III. 22: Voltampérogramme d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode calcinée (a) CG/5%NiO et non calcinée (b) CG/5%Ni dans la solution tampon phosphate 0,1 M, pH= 6 et [AU] = 2mM, $V_b=10\text{mV/s}$.

b) Effet du pH

La réactivité électrocatalytique de l'électrode CG/5%NiO vis-à-vis l'oxydation de l'acide urique a été, également, étudiée dans la solution tampon phosphate 0,1 M à différents pH, en présence de 2 mM en acide urique. L'analyse de ces résultats montre, aussi, que la réactivité de l'électrode décroît lorsque le pH augmente, de même le potentiel des pics d'oxydation se déplace vers des potentiels plus positifs. Une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique est enregistrée dans la solution tampon à pH= 6, avec apparition d'un pic d'oxydation bien définie aux alentours de 541 mV_{ECS}. Ce pH est retenu pour la suite de cette étude.

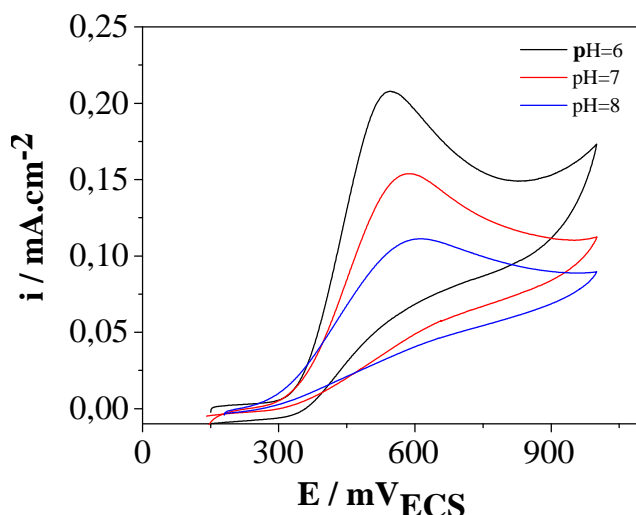


Figure III.23 : Voltampérométries d'oxydation de l'acide urique ($[AU] = 2\text{mM}$, tampon phosphate $0,1\text{ M}$), sur une 'électrode de CG/ 5% NiO à différents pH, $V_b=10\text{mV/s}$.

c) Effet de la teneur en NiO dans la pâte de carbone graphite

Nous avons en particulier étudié l'influence de la teneur du catalyseur sur la réactivité électrocatalytique de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique.

Les réponses voltampérométriques des électrodes à différentes teneurs en oxyde de nickel, sont représentées sur la figure (III.24). Nous remarquons que l'électrode à pâte de carbone graphite modifiée par 2% de nickel n'enregistre aucun pic d'oxydation, c'est à partir des teneurs importantes (5%, 8,% et 10%) qu'on peut observer l'apparition d'un pic d'oxydation. En revanche une quantité optimale du catalyseur (5%) est atteinte, en effet l'électrode CG/5% NiO se manifeste par le déplacement du potentiel vers les valeurs moins positives avec une densité de courant plus élevée (figure III.24 (C)). Ce phénomène est vérifié sur toutes les vitesses de balayage allant de 2 à 400 mV/s. A partir de ces résultats, l'électrode CG/5% NiO est retenue pour la suite de ce travail.

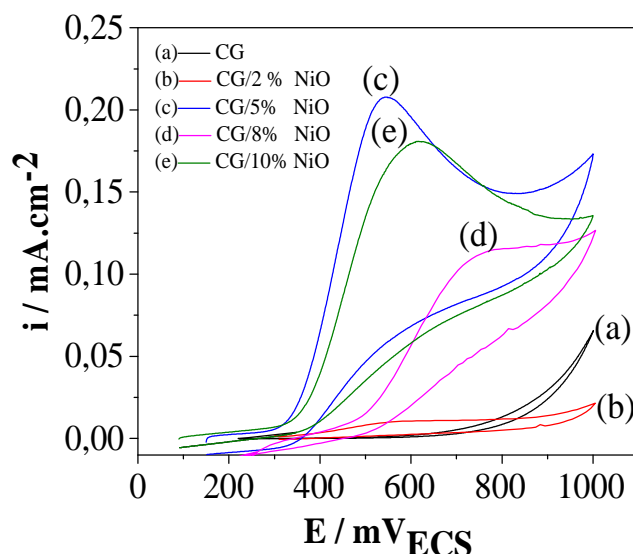


Figure III. 24 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ($[AU] = 2\text{mM}$, tampon phosphate $0,1\text{ M}$), sur une électrode à pâte de carbone graphite contenant différents teneurs en NiO, $V_b=10\text{mV/s}$.

d) Effet de la concentration

Afin de vérifier, l'effet de la concentration de l'acide urique sur l'intensité du pic d'oxydation, une étude détaillée a été réalisée avec l'électrode CG/5%NiO sous les conditions optimisées décrites auparavant et dans la gamme de concentrations entre 0 mM et 8 mM (figure III. 25 (A)).

Les résultats obtenus montrent que le courant des pics d'oxydation de l'acide urique à la surface de l'électrode est proportionnel à sa concentration.

Nous observons sur la figure (III.25 (A)) que les pics d'oxydation de l'espèce d'acide urique sont enregistrés. Ainsi la densité du courant du pic d'oxydation augmente linéairement avec la concentration en acide urique avec un coefficient de corrélation de $0,9955$ (figure III.25 (B)).

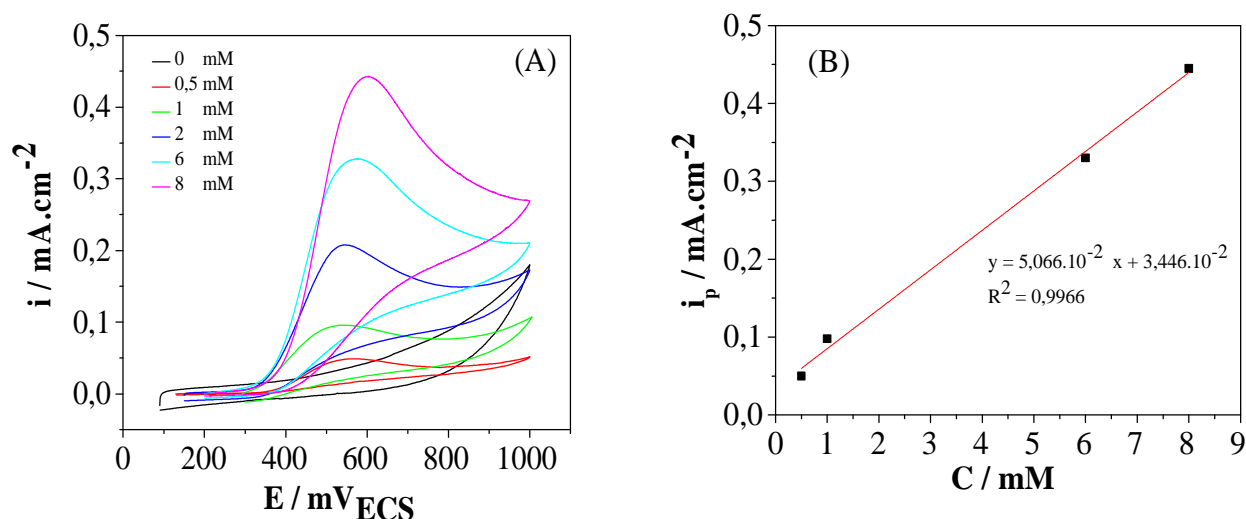


Figure III. 25: (A) Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations en AU (tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/5% NiO. (B) Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de l'acide urique.

III.2.1.3- Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode CG/5%NiO

a) Effet de la vitesse de balayage

L'étude a été étendue à d'autres paramètres ayant une influence sur la réactivité électrocatalytique de l'électrode, notamment la vitesse de balayage.

Nous avons fait varier la vitesse de balayage en potentiel et analyser l'effet de cette variation sur le potentiel et la densité de courant du pic d'oxydation de l'acide urique.

A partir des voltampérogrammes cycliques obtenus aux vitesses de balayage allant de 2 à 25 mV/s, nous pouvons examiner la variation du courant de pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage. En revanche, pour des vitesses de balayage supérieures à 25 mV/s, le pic d'oxydation de l'AU n'est pas très lisible (figure III.26).

La figure III.27 (A), montre la variation de la densité de courant des pics (i_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v_b^{1/2}$).

Pour des vitesses de balayage comprises entre 2 et 25 mV/s la variation i_p en fonction de $v_b^{1/2}$ est linéaire avec un bon coefficient de corrélation égale à 0,9973.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel b est évaluée en utilisant l'équation III.2, valable pour des processus totalement irréversible contrôlés par diffusion.

D'après le tracé $E_p = f(\log v_b)$ on obtient une droite linéaire de pente égale à $9,196.10^{-2}$, et un coefficient de corrélation de 0,9751 (figure III.27 (B)).

En procédant de la même manière que précédemment, on trouve le coefficient de transfert de charge (α) égale à 0,67. L'ordre de (α) est compris dans la gamme des valeurs [0,25- 0,75] admises dans la littérature. Dans ce cas aussi, l'étape déterminante (l'étape la plus lente) se fait avec un transfert d'un seul électron.

Le tracé de $i_p = f(v_b^{1/2})$ nous permet de constater que la réaction est régie par un transfert de masse. On peut également évaluer le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale de l'oxydation de l'acide urique pour une concentration de 2 mM, en connaissant le coefficient de diffusion $D = 1,74.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (déduit par la chronoampérométrie).

On trouve d'après l'équation (III.3) le nombre total d'électrons échangés durant la réaction est de $n = 2,308$. Cela suggère que la réaction d'oxydation de l'AU sur l'électrode CG/5% NiO se fait avec un transfert de deux électrons.

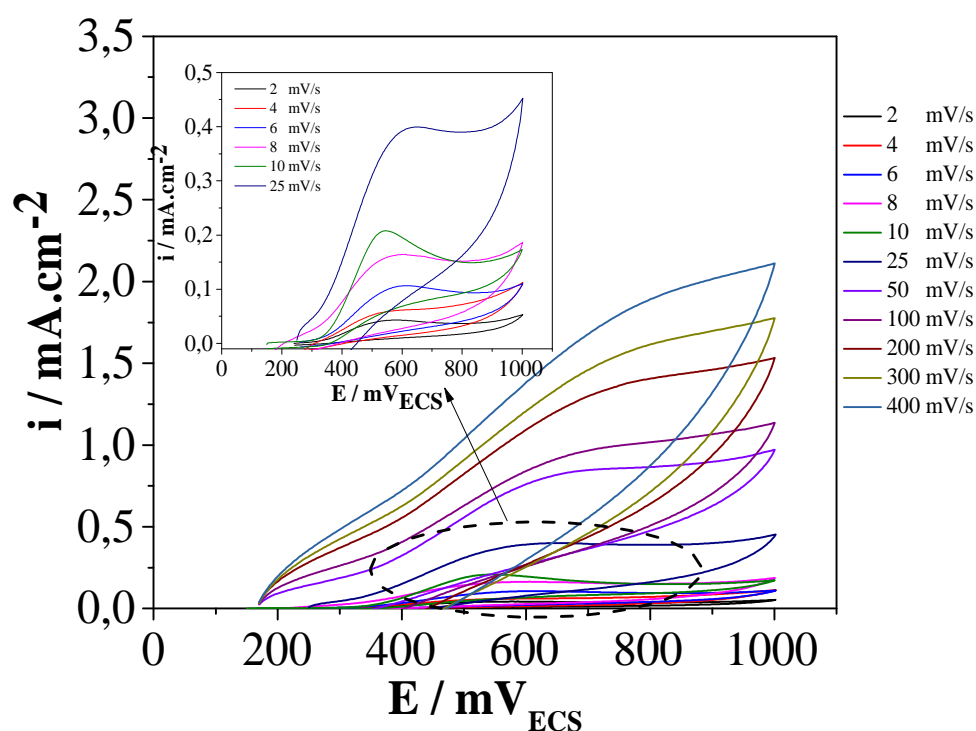


Figure III.26 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ($[AU] = 2\text{mM}$, tampon phosphate 0,1 M), sur une 'électrode de CG/ 5% NiO à différents vitesses de balayage.

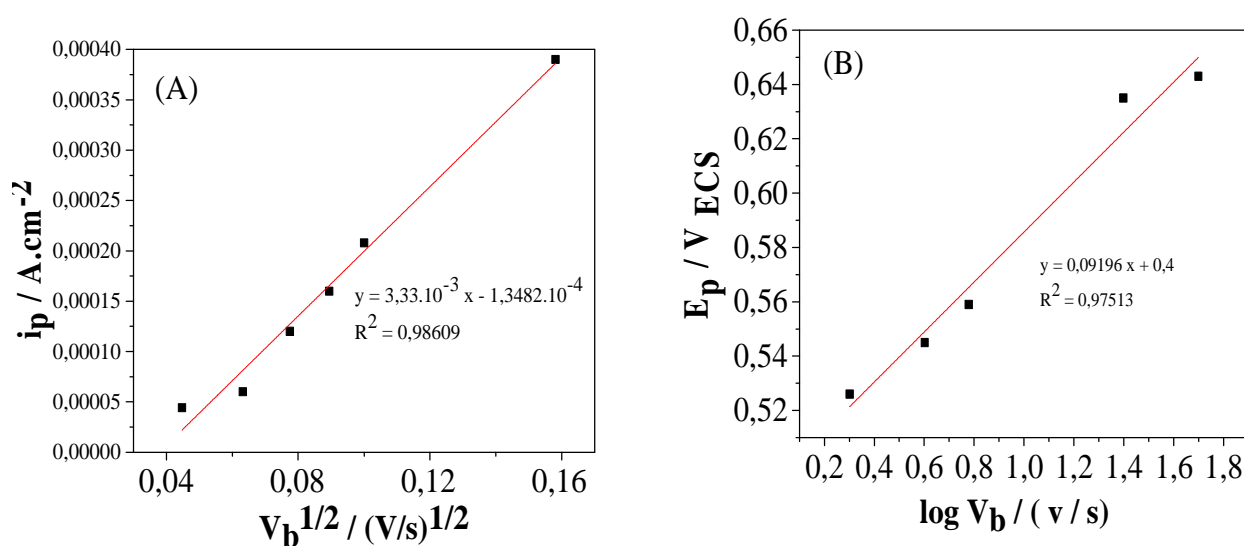


Figure III.27: (A) Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation de l'AU. (B) Variation du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'AU.

III.2.2.4- Etude chronoampérométrie de la réaction d'oxydation de l'acide urique

L'oxydation catalytique de l'acide urique a été étudiée par chronoampérométrie afin de déterminer son coefficient de diffusion. La figure III.28 (A), montre les chronoampérogrammes obtenus à une tension imposée de 541mV_{ECS}, (correspondant au potentiel d'oxydation optimal de l'acide urique sur l'électrode CG/5%NiO) à différentes concentrations en acide urique.

La chute du courant caractéristique obtenue à des temps courts, est due à la charge de la double couche qui peut être accompagné par l'adsorption de l'acide urique à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre un palier correspondant à l'oxydation de l'acide urique à la surface de l'électrode. On a observé aussi une augmentation du courant des paliers d'oxydation avec la concentration en acide urique, ce qui confirme que le processus d'oxydation est limité par un transport de masse de l'espèce électroactive.

On vérifie que pour les portions décroissantes la variation de la densité de courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps est linéaire pour un système sous contrôle diffusionnel.

A partir de l'équation de Cottrell (équation (III.4)), on peut calculer les coefficients de diffusion pour les concentrations 2mM, 4mM, 6mM. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Evaluation du coefficient de diffusion D à partir des courbes de Cottrell.

Concentration de l'AU (mol.cm^{-3})	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
2.10^{-6}	$1,74.10^{-5}$
4.10^{-6}	$4,16.10^{-6}$
6.10^{-6}	$4.54.10^{-6}$
Dmoy	$8,70.10^{-6}$

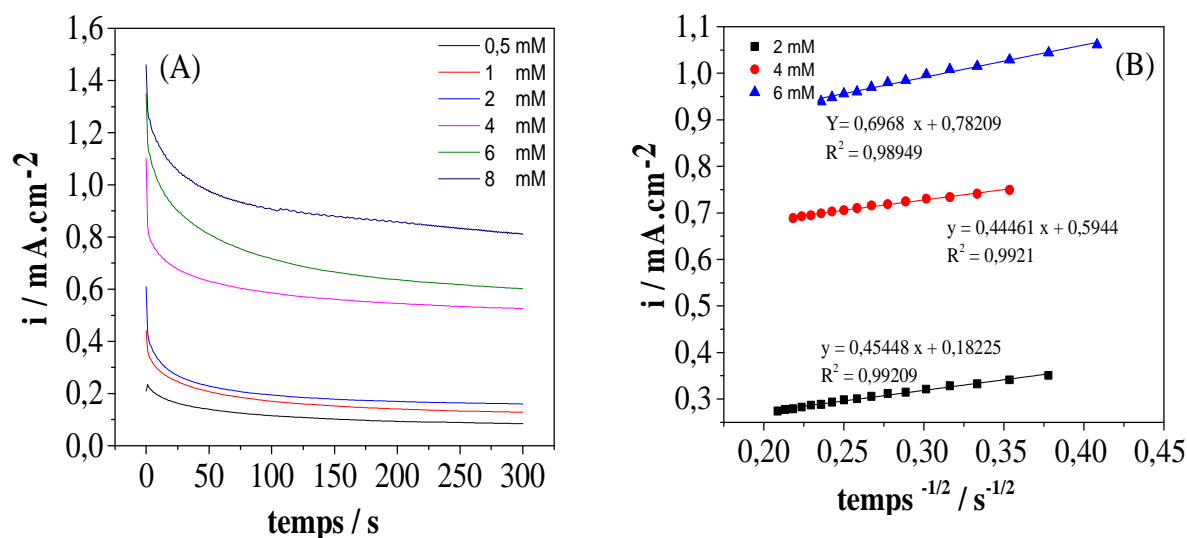


Figure III.28 : (A) Chronoampérométrie de l'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (2, 4, 6mM) sur l'électrode CG/5%NiO. (B) $i = f(t^{-1/2})$ pour différentes concentrations en acide urique

III.2.3- Etude de l'oxydation de l'AU sur une électrode de CG/CuNiO

III.2.3.1-Comportement électrocatalytique d'une électrode à pâte de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU

Après avoir préparé l'électrode à pâte de carbone modifiée par les NPs de l'alliage CuNiO (obtenu après calcination des poudres des NPs de l'alliage Cu-Ni), celle-ci est testée vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique. L'analyse du voltampérométrie enregistré sur l'électrode CG/10%CuNiO donne une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique avec apparition d'un pic d'oxydation bien définie aux alentours de 481mV_{ECS} (figure III.29 (b)). Contrairement au cas de la pâte de carbone graphite (CG) seule qui ne présente aucune activité électrocatalytique (figure III.29 (c)).

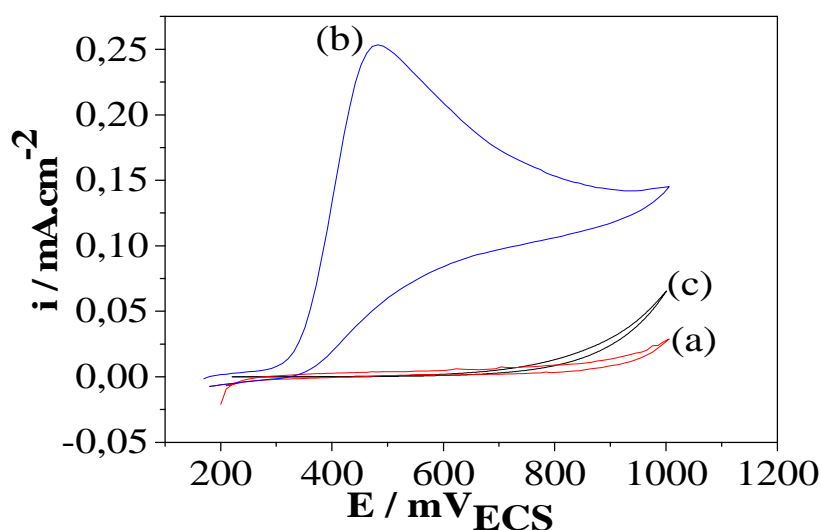


Figure III. 29 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique (tampon phosphate 0,1 M et pH= 6), en absence (a) et en présence (b) de 2 mM de l'AU sur l'électrode CG/10% CuNiO et (c) sur une électrode de carbone graphite non modifiée ([AU] = 2mM), $V_b=10\text{mV/s}$.

III.2 .3.2-Etude de l'effet de certains paramètres sur le comportement électrocatalytique de l'électrode CG/CuNiO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique

a) Effet de la calcination du catalyseur

Les propriétés électrocatalytiques de l'électrode à pâte de carbone modifiée avec les NPs d'alliage calciné (CuNiO) et non calciné (Cu-Ni) à raison de 10% massique, ont été étudiées, afin de vérifier l'effet de la calcination. La figure (III.30 (a)) montre que l'électrode modifiée par 10% en CuNiO enregistre un pic d'oxydation au potentiel $481\text{mV}_{\text{ECS}}$ moins positif que celui enregistré sur l'électrode de CG/10%Cu-Ni qui est de l'ordre de $655\text{mV}_{\text{ECS}}$ (figure III.30 (b)), ce qui suppose une réactivité plus facile qui ne nécessite pas un excès en énergie. En outre, le courant du pic d'oxydation de l'AU enregistré sur l'électrode CG/CuNiO est plus important, traduisant une grande activité électrocatalytique de cette électrode. Pour cela, cette électrode est retenue pour la suite de cette étude.

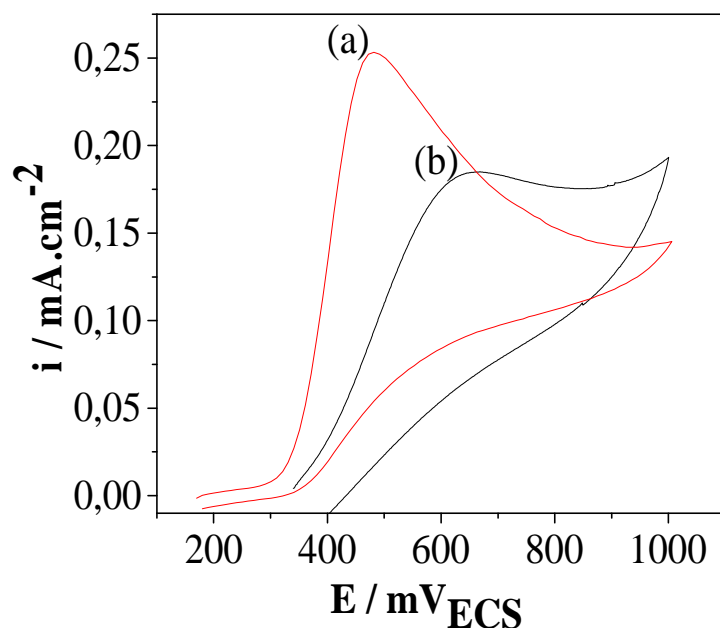


Figure III. 30 : Voltampérogramme d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode calcinée (a) CG/10%CuNiO et non calcinée (b) CG/10%Cu-Ni dans la solution tampon phosphate 0,1 M, pH= 6 et [AU] = 2mM, $V_b=10\text{mV/s}$.

b) Effet du pH

Le comportement électrochimique de l'acide urique sur l'électrode d'alliage CG/10%CuNiO dépend du pH de la solution aqueuse, cette propriété a été testée dans une solution tampon phosphate à différents pH (6,7 et 8) en présence de l'acide urique de concentration égale à 2mM.

Les résultats obtenus montre que l'électrode CG/10%CuNiO à pH= 6 enregistre un courant du pic d'oxydation très important aux alentours de 481mV_{ECS} comparativement à ceux obtenus dans des solutions à pH=7 et pH=8.

Finalement, un pH= 6 du milieu réactionnel est choisi pour la détermination de l'AU pour le reste de notre travail.

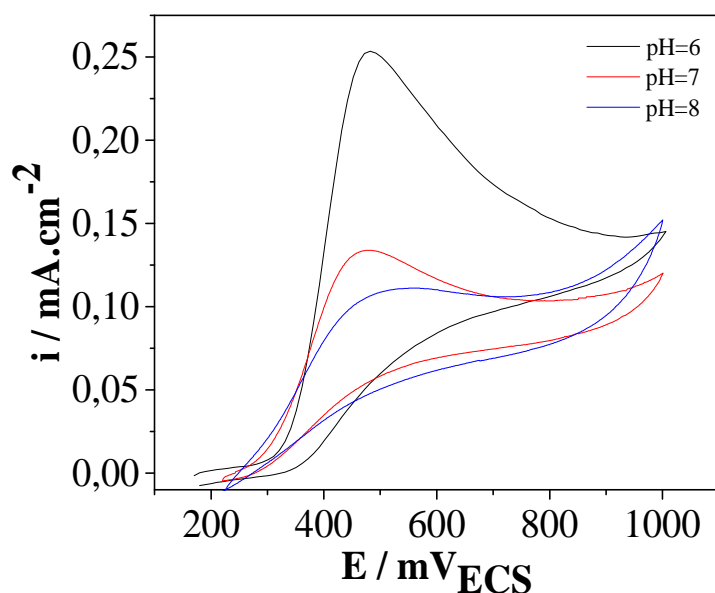


Figure III. 31: Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ($[\text{AU}] = 2\text{mM}$, tampon phosphate 0,1 M), sur une électrode de CG/ 10% CuNiO à différents pH, $V_b=10\text{mV/s}$.

c) Effet de la teneur en CuNiO dans la pâte de carbone graphite

La figure III.32, montre que l'augmentation de la teneur en CuNiO dans la pâte de carbone fait croître l'activité électrocatalytique de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation de l'AU. Une meilleure activité électrocatalytique est enregistrée sur l'électrode CG/10%CuNiO et celle-ci sera retenue pour la suite de notre travail.

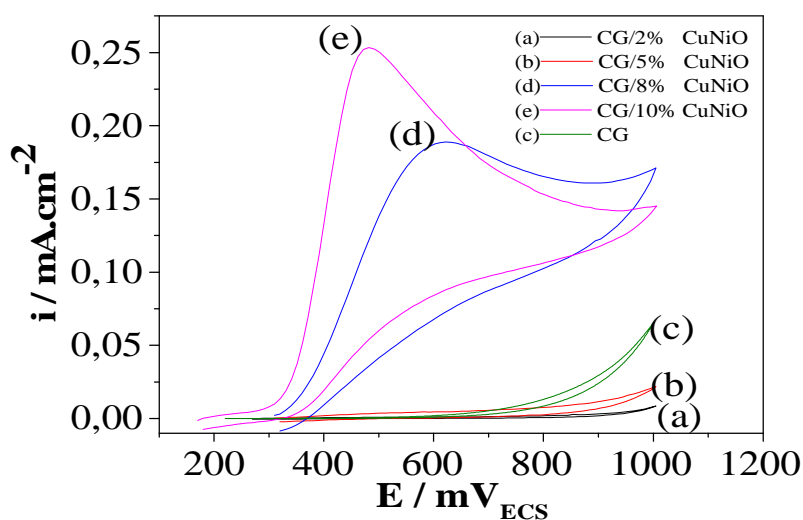


Figure III.32 : Voltampérogramme d'oxydation de l'acide urique ($[\text{AU}] = 2\text{mM}$, tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/CuNiO à différents teneurs en alliage CuNiO, $V_b=10\text{ mV/s}$.

d) Effet de la concentration

L'effet de la concentration de l'AU sur les réponses voltampérométrique de l'électrode CG/10% CuNiO a été étudié, les résultats obtenus montre que le courant des pics d'oxydation augmente avec l'augmentation des concentrations de l'acide urique (figure III.33 (A)).

La figure (III.33 (B)) présente une évolution linéaire du courant d'oxydation de l'AU en fonction de la concentration, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9235$. Dans ce cas, l'électrode CG/10%CuNiO peut être utilisée pour la détection de l'AU.

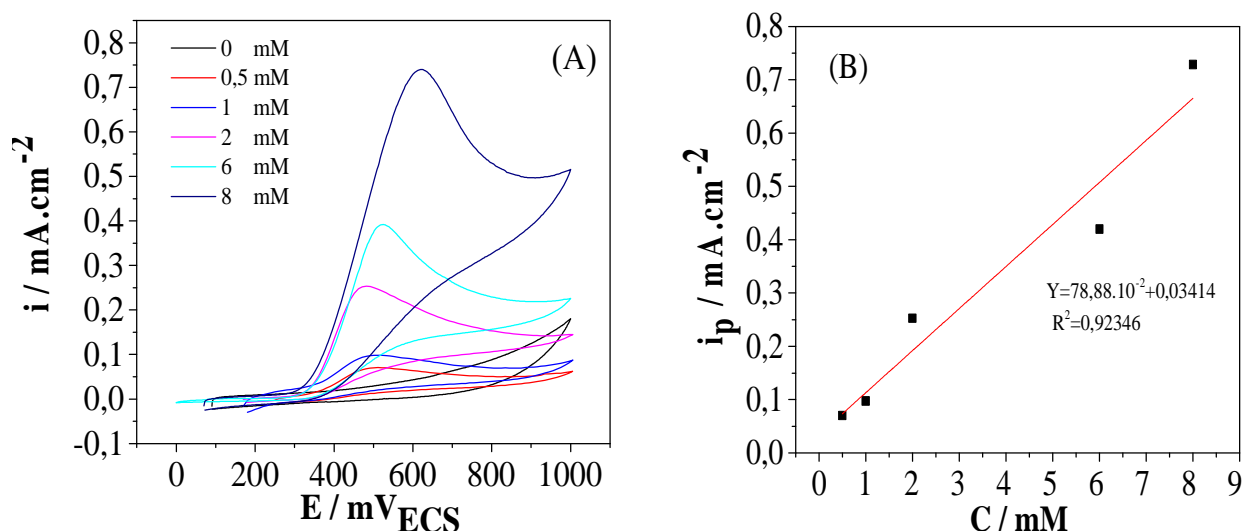


Figure III. 33 (A) Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations en AU (tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/10% CuNiO. (B) Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de l'acide urique.

III.2.3.3- Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide urique sur l'électrode CG/10%CuNiO

L'étude cinétique de l'oxydation de l'AU sur l'électrode CG/10%CuNiO est suivie à différentes concentrations et différentes vitesses de balayages.

a) Vitesse de balayage

Les voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage sur l'électrode CG/10%CuNiO sont présentés sur la figure (III.34). Lorsque la vitesse de balayage augmente, le potentiel des pics d'oxydation se déplace vers des valeurs positives. Notons que l'augmentation des vitesses de balayage provoque aussi la croissance des densités de courant.

Le courant d'oxydation de l'acide urique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9994$ (figure III. 35 (B)). Ceci traduit que la réaction est contrôlée par un transfert de masse.

A partir du tracé $E_p = f(\log v_b)$ (figure III.35 (A)), on déduit la pente de Tafel b qui est égale à $0,234V$. Pour $n_\alpha = 1$, la valeur du coefficient de transfert de charge est trouvée égale à $0,74$. Cette dernière est comprise dans la gamme $[0,25-0,75]$ admise dans la littérature. Dans ce cas l'étape déterminante se fait avec un transfert d'un seul électron.

Le nombre d'électrons échangé dans la réaction est également calculé à partir du tracé de $i_p = f(v^{1/2})$ et le coefficient de diffusion $D = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (estimé plus loin avec la méthode chronoampérométrie), on trouve d'après l'équation III.3 que le nombre d'électrons échangé dans la réaction est $n = 1,807$.

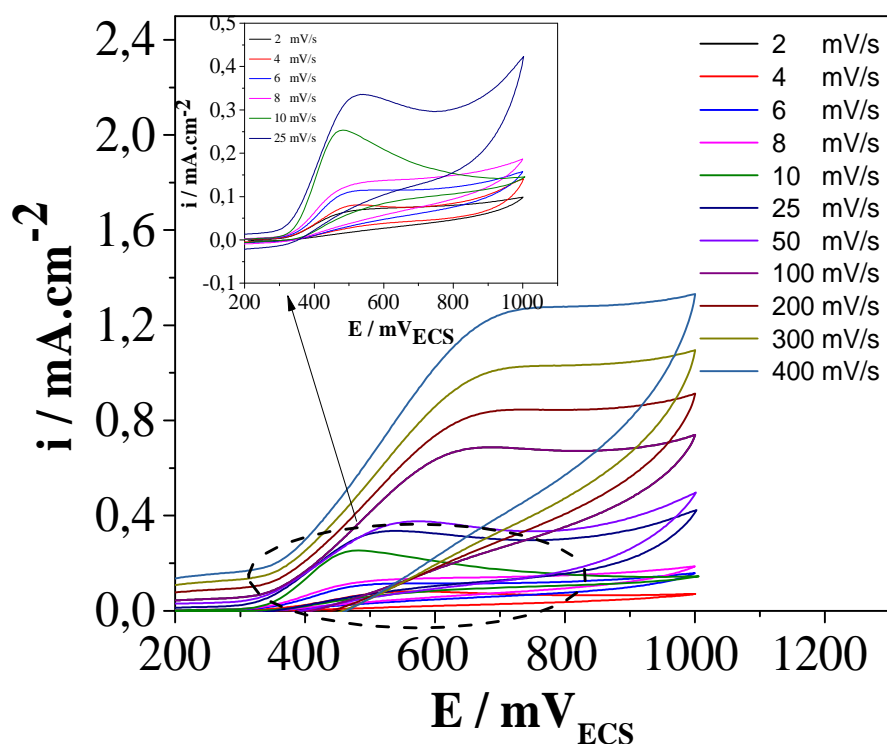


Figure III.34 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ($[AU] = 2\text{mM}$, tampon phosphate $0,1 \text{ M}$), sur une électrode de CG/ 10% CuNiO à différentes vitesses de balayage.

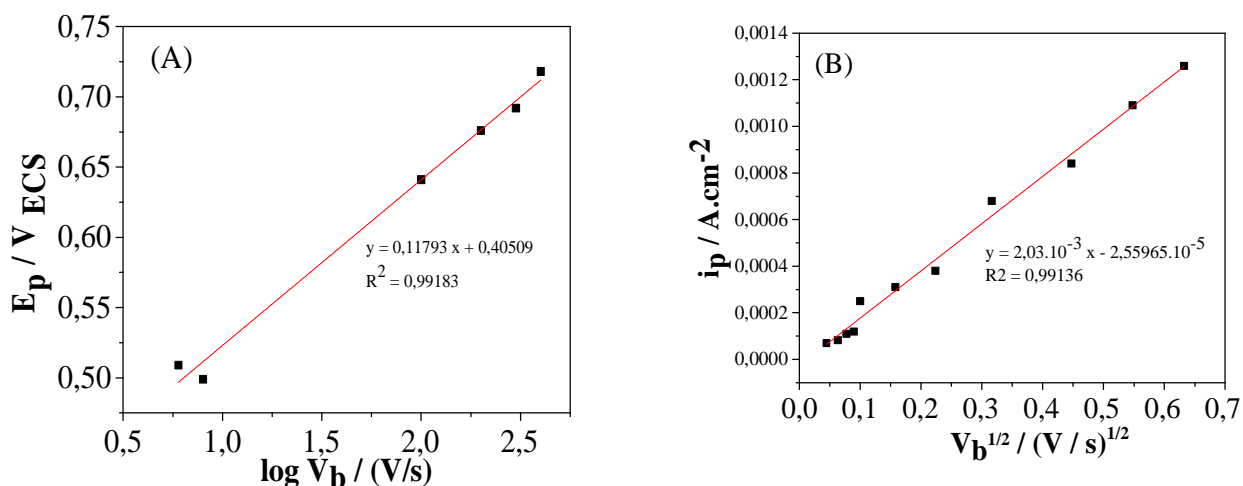


Figure III.35 : (A). Variation du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'AU. (B) Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'AU.

III.2.3.4- Etude chronoampérométrique de la réaction d'oxydation de l'acide urique

Les résultats exposés dans la figure (III.36 (A)), montre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé de $481mV_{ECS}$ (correspondant au potentiel d'oxydation optimal de l'acide urique sur notre électrode) et à différentes concentrations : 0,5 ; 1 ; 2 ; 6 et 8 mM.

On remarque une chute du courant caractéristique obtenue à des temps courts, qui est due à la charge de la double couche qui peut être accompagné par l'adsorption de l'acide urique à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre un palier correspondant à l'oxydation de l'acide urique à la surface de l'électrode. On a observé aussi une augmentation du courant des paliers d'oxydation avec la concentration en acide urique.

On vérifie que pour les portions décroissantes ($[AU] = 2,4$ et 6 mM) la variation de la densité de courant $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire (Figure III.36 (B)).

D'après les pentes obtenues et à l'aide de l'équation de Cottrell (équation (III.4)) citée précédemment, on a pu déterminer le coefficient de diffusion dont le résultat est présenté dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Evaluation du coefficient de diffusion D à partir des courbes de Cottrell.

Concentration de l'AU (mol.cm^{-3})	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
2.10^{-6}	$1,92.10^{-5}$
4.10^{-6}	$7,00.10^{-6}$
6.10^{-6}	$5,09.10^{-6}$
Dmoy	$1,04.10^{-6}$

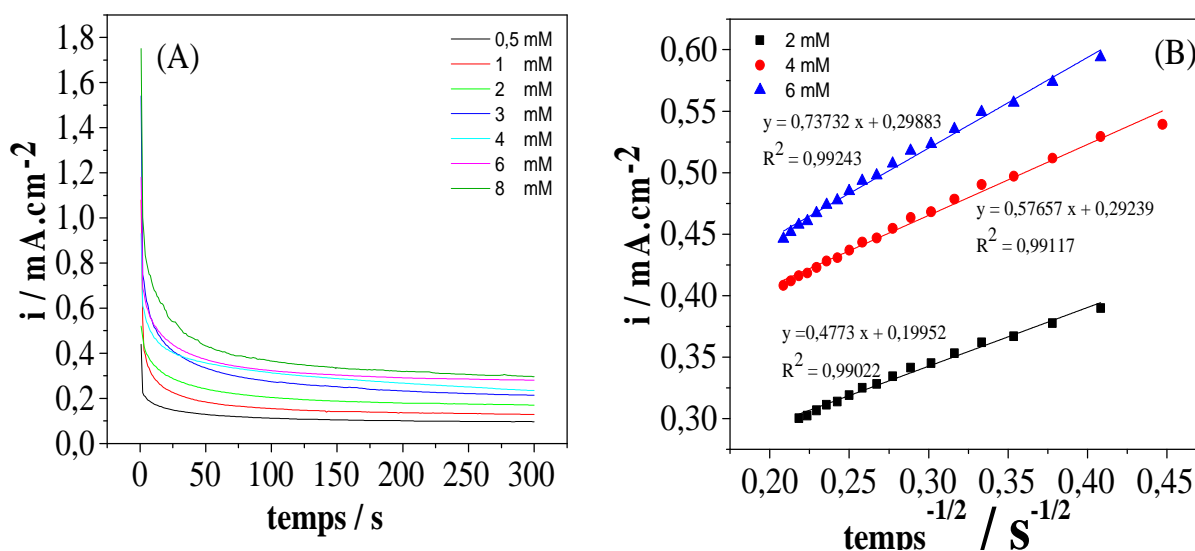


Figure III.36 : (A) Chronoampérogrammes d'oxydation de l'AU à différentes concentrations (Tampon phosphate 0,1 M et pH=6), sur l'électrode CG/10% CuNiO. (B) Courbe de Cottrell, pour [AU]= 2 mM, 4mM et 6mM.

III.3- Etude des interférences sur les électrodes

L'étude de l'interférence de certaines espèces telles que les nitrites, nitrates et l'acide urique est effectuée par addition de 10 ml de nitrates (10 mM), nitrites (10 mM) et acide urique ([AU]=2mM, tampon phosphate 0,1 M et pH=6), respectivement. En présence des nitrates et nitrite, le courant anodique est très bas et demeure faible tout le long de l'intervalle de temps étudié. Mais l'addition de 2 mM de l'acide urique provoque une augmentation de courant d'oxydation (figure III.37). Ce résultat montre que les ions nitrates, nitrites ne sont pas des interférents pour l'état du courant d'oxydation de l'acide urique et cela est dû probablement au bas potentiel imposé pour la détection de l'acide urique. Ce comportement est vérifié pour les trois électrodes étudiées (CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10%CuNiO).

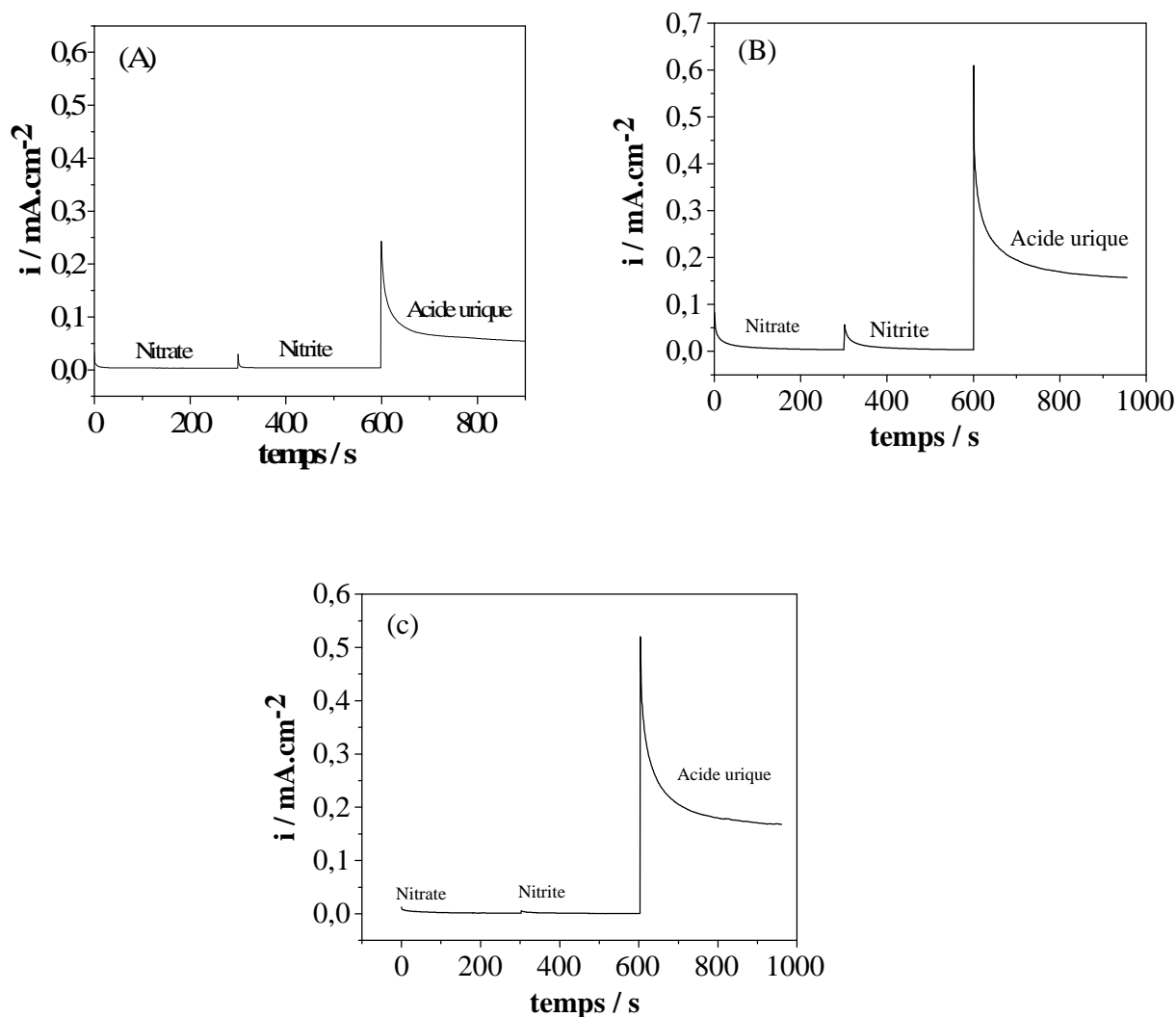


Figure III.37 : Réponses ampérométriques des électrodes (A) CG/10%CuO, (B) CG/5%NiO et (C) CG/10%CuNiO dans le milieu tampon phosphate 0,1M, pH= 6 aux potentiels imposés 503 mV_{ECS}, 541 mV_{ECS} et 481 mV_{ECS} respectivement lors de l'addition successive de 10 mM de nitrate, 10 mM de nitrite et 2 mM de l'acide urique.

III.4- Comparaison du comportement électrocatalytique des électrodes CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10%CuNiO vis-à-vis l'oxydation de l'AU

Nous avons montré précédemment, la possibilité d'application des électrodes à pâte de carbone graphite modifiée par les catalyseurs CuO, NiO et CuNiO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique. Ces électrodes présentent une bonne activité électrocatalytique.

Pour cela, nous avons jugé utile de faire une étude comparative de ces électrodes, aux conditions optimales, afin de vérifier l'effet de la combinaison des deux métaux Cu et Ni sur la réaction d'oxydation de l'AU.

Selon la figure III.38, nous remarquons que les électrodes CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10%CuNiO exhibent des pics d'oxydation aux alentours de 503 mV_{ECS}, 541 mV_{ECS}, et 481 mV_{ECS} respectivement. Ces résultats montrent que l'oxydation de l'AU est améliorée par l'alliage CuNiO après calcination. En effet, le potentiel s'est déplacé vers des valeurs moins positives sur la surface de CG/10%CuNiO. De la même manière, l'électrode CG/10%CuNiO exhibe un meilleur courant d'oxydation dans la solution tampon phosphate à pH égale 6. Indiquant qu'avec cette électrode, une très faible énergie est suffisante pour l'oxydation de l'AU.

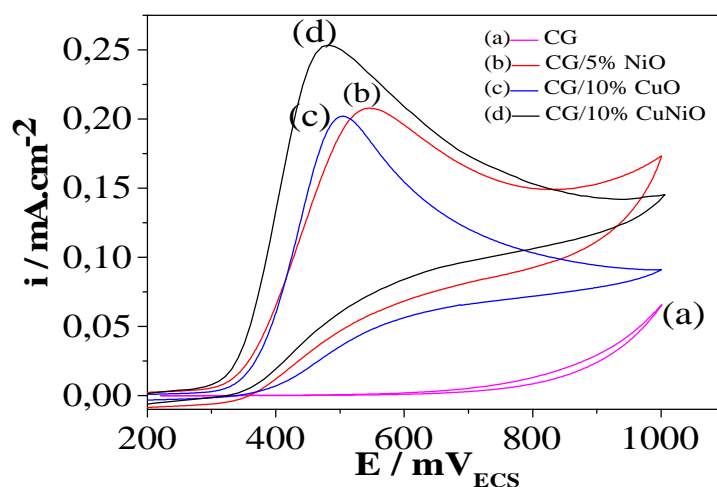


Figure III.38 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU] = 2mM, tampon phosphate 0,1 M et pH= 6), sur les électrodes de carbone graphite non modifiée CG et modifiées, CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10%CuNiO respectivement, V_b=10mV/s.

Conclusion

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail est de proposer de nouvelles voies de la synthèse chimique des nanoparticules métalliques en vue de remplacer l'utilisation des réducteurs chimiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Au cours de ce travail, nous avons démontré, Une approche de la chimie écologique rapide verte pour la synthèse des NPs de Cu, de Ni et de l'alliage Cu-Ni en utilisant l'extrait de la plante romarin comme un agent réducteur et antioxydant des ions métalliques.

Le mode d'action de cet extrait vert à été étudié. Ceci est réalisé par l'UV visible et en suivant le potentiel redox et le pH pendant le processus de synthèse chimique des nanoparticules métalliques de cuivre, nickel et leur alliage. Ces dernières sont utilisées comme catalyseurs modifiant la pâte de carbone graphite. Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour la caractérisation des catalyseurs aux divers stades de leur élaboration. La spectrométrie infrarouge (FTIR) a permis d'identifier les groupements fonctionnels présents dans l'extrait de romarin. Par le biais de la diffraction des rayons X, on a pu déterminer la nature des phases cristallines, la taille approximatives des particules et voir l'effet de la calcination sur nos catalyseurs. La microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX est utilisée pour déterminer la morphologie et la composition des NPs métalliques.

Les résultats de suivi du potentiel pendant la synthèse n'évoluent pas de la même manière pour le Cu, Ni et l'alliage. En effet, dans le cas de la synthèse de Cu et de l'alliage Cu-Ni, les potentiels redox augmentent avec le temps, dû à la consommation des biomolécules présentes dans l'extrait vert. Alors que dans le cas de Ni, un phénomène inverse se produit qui peut être lié à la réduction des ions métalliques (Ni^{2+}) en Ni dans le mélange réactionnel.

Ce travail est consacré à une application des électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par les oxydes des nanoparticules métalliques de Cuivre, Nickel et l'alliage obtenus après calcination des NPs métalliques. Nous avons en particulier étudié l'influence de certains paramètres de calcination, de pH du milieu de détection, du pourcentage en catalyseurs et la cinétique de la réaction d'oxydation de l'AU, notamment l'effet de la concentration de l'acide urique et la vitesse de balayage sur leur activité électrocatalytique. L'étude de la cinétique

d'oxydation de l'AU a été conduite dans les conditions optimales. Pour se faire, différentes techniques électrochimiques stationnaire ; la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie sont employées.

L'étude expérimental a montré que les électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par des catalyseurs calcinés CuO, NiO et l'alliage CuNiO à des teneurs massique 10%, 5% et 10%, respectivement présente une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique, dans le milieu tampon à pH = 6. Les courbes de voltammétrie cyclique ont montré que l'alliage CuNiO exhibe un meilleur pic d'oxydation aux alentours de 481 mV_{ECS} vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique.

L'étude de la cinétique d'oxydation de l'acide urique sur les électrodes CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10% CuNiO a montré que les potentiels et les courants des pics d'oxydation irréversible de l'AU évoluent proportionnellement avec la vitesse de balayage et se déplacent vers des valeurs plus positives. Les résultats ont montré que la réaction d'oxydation de l'AU, sur ces trois électrodes, est régie par un transfert de matière sous contrôle diffusionnel.

L'effet de la vitesse de balayage en potentiel des électrodes nous a permis de déterminer le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues d'oxydation. Nous avons montré qu'en milieu tampon phosphate à pH = 6 et sur les pics d'oxydation, la réaction d'oxydation de l'AU sur les électrodes CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10% CuNiO, se fait avec un transfert de deux électrons.

Finalement, les électrodes CG/10%CuO, CG/5%NiO et CG/10% CuNiO peuvent être utilisées avec succès comme capteurs de détermination de l'AU. Ainsi, les résultats obtenus sont prometteurs.

En perspectives, il serait donc intéressant d'approfondir cette étude par l'utilisation de la microscopie électronique à transmission (MET) afin de mettre en évidence la forme nanométrique des particules métalliques synthétisées. Il est également souhaitable de tester ces NPs métalliques dans l'activité antimicrobienne et d'étudier le mécanisme et la cinétique de l'inhibition de l'accroissement des bactéries. Pour cela, le couplage avec des équipes de biologistes est indispensable.

- [1] H. Bönnemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg Chem.* (2001) 2455.
- [2] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2887.
- [3] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
- [4] Aiken III, J. D., R. G. Finke, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 145 (1999) 1.
- [5] F. Raimondi, G. Scherer, G. Kötz, R. Wokaun, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 2190.
- [6] C. Welsh, M. Compton, R. A. *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 601.
- [7] H. S. Nalwa, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers (2001).
- [8] A. K. Mittal, Y. Chisti, U. Chand Banerjee *Biotechnology Advances* 31 (2013) 346-356.
- [9] N. Hellal, « Préparation de matériaux d'électrode par le dépôt de films de polymère conducteur ou non contenant des ligands organiques », Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif (2011).
- [10] Z. Benyessad, L. 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», Mémoire de master, Université A-MIRA, Béjaia (2015).

- [1] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligraad, J. K. Norskov, *Top. Catal.* 44 (2007) 15-26.
- [2] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 534.
- [3] A. Demortiere, C. Petit, *C. Langmuir.* 23 (2007) 16.
- [4] C. Petit, M.P. Pileni, *Journal of Magnetisem and Magnetic Materials* .166 (1997) 1-2.
- [5] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bavvendi, *Annu. Rev. Mater.Sci.* 30 (2000) 545.
- [6] M. Faraday, *Philos Trans. R .Soc. London* .147 (1990) 145-181.
- [7] TH. Graham *Philos Trans. R .Soc. London* .151 (1995) 83-196.
- [8] A. K. Mitall, Y. Chisti, Uttam, C. Banerjee *Biotechnology Advances* .31 (2013) 346-356.
- [9] V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, *Surf Sci.* 526 (2003) 532-535.
- [10] E. Runer, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583-592.
- [11] R. M. C, M. Zhoa, L. Sun, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 181.
- [12] Y. Niu, L. K. Yeung, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 23 (2001) 6840.
- [13] H. Bönemann, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1200.
- [14] J. U. Köhler, J. S. Bradley, *Catal. Lett.* 45 (1997) 203.
- [15] F.J. Vidal-Iglesais, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1080.
- [16] R. Raj, T. Okajima, T. Obsaca, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 127.
- [17] A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano. Lett.* 3 (2003) 1203.
- [18] S. A. Miscoria, G. D. Barrera, G. A. Rivas, *Electroanalysis* .17 (2005) 1578.
- [19] N. Jayachandra Reddy, D. NagoorVali, M. Rani, S. Sudha Rani, *Mat. Sci. Engin. C* .34 (2014) 115–122.
- [20] D. Philip, *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* .20 (2009) 650-653.
- [21] S. Yallappa , J. Manjanna , M.A. Sindhe , N.D. Satyanarayan , S.N. Pramod , K. Nagaraja, *.Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 110 (2013) 108.
- [22] F. Babak Sadeghi, Gholamhoseinpoor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* .134 (2015) 310.
- [23] M. MeenaKumari, John Jacob, D. Philip. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* .137 (2015) 185.
- [24] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7401
- [25] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *A. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 2240.

- [26] C.C Berry, S. Charles, S. Wells, M.J. Dalby and A.S.G. Curtis, *International Journal of Pharmaceutics*. 269 (2004) 211-225.
- [27] C.C Berry, S. Wells, S. Charles, G. Aitchison, G. and A.S.C. Curtis, *Biomaterials*.24 (2003) 4551-4557.
- [28] J.R. Gurr, A.S.S. Wang, C. H, Chen and K.Y. Jan. *Toxicology*. 213 (2005) 66.
- [29] S.R. Kanel, J.M. Greneche and H. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2045-2050.
- [30] S. Yean, L. Cong, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V. L. Colvin and M.B Tomson, *J. Matter. Res.*20 (2005) 3255-3264.
- [31] G. Waychunas, J. Banfield and A. Navrotsky, *Washington, DC*. 44 (2001) 349.
- [32] X. Lefèvre, « Complexes pinceurs de Cobalt et de Nickel : Synthèse, caractérisation, réactivité », Thèse doctorat, Université de Montréal (2010).
- [33] J. Joubert, « Approches modèles de la structure, de la réactivité et de la spectroscopie de complexes organométalliques greffés sur alumine gamma », Thèse doctorat, École Normale Supérieure de Lyon (2006).
- [34] G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, Z. Orfan, R. Fournet, *Cinétique et Catalyse*, Deuxième Edition, (2011) 301.
- [35] P.T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice* Oxford University Press : New York (1998) 135.
- [36] C. Rossy, « Préparation de catalyseurs bimétalliques hétérogènes et applications en synthèse », Thèse doctorat, Université de Nantes (2013).
- [37] H. Jarrar, « Bioélectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles », Thèse doctorat, Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier (2011).
- [38] W. Djeghboub, « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation », Mémoire de magistère, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [39] V.S. Mishra, V.V Mahajani et J.B. Joshi, *Reviews - Wet Air Oxidation, Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2-48.
- [40] A. Cybulski et J. Trawkzinski, *catalysts, Appl. Catal. B: Environ.*47 (2004) 1-13.
- [41] S. Keav, « Activité et stabilité de catalyseurs métalliques supportés sur oxydes testés en oxydation voie humide du phénol », Thèse doctorat, Université de Poitiers (2006).
- [42] P.M. Álvarez, D. Mclurgh et P. Plucinski. 41 (2002) 2147-2152.
- [43] F. Duprez, J. Delanoë, J. R. P. Barbier, Isnard and G. Blanchard, *Catal. Today*. 29 (1996) 317-322.
- [44] K. Shi and K.K Shiu, *Electroanalysis*. 13 (2001) 1319-1325.

- [45] R. N. Adams, A. Chem. 30 (1958) 1576.
- [46] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge. Oxford UK. 44 (1999) 201-204.
- [47] M. Ben Slimane and M.T Bourasse, « Contribution a l'étude de l'activité antioxydant de la plante acaia arabica ». Mémoire d'Ingénieur d'état, Université kasdi-merbah Ouargla, (2010).
- [48] S. Mohammedi. « Etude de pouvoir antimicrobienne et antioxydant des huiles essentielle de quelque et flavonoïdes plants de la région de Tlemcen », Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaïd Tlemcen, (2005)
- [49] R. Amrani. « Etude comparative des composes phénoliques et du pouvoir: antioxydant de quelque variétés de dattes d'Algérie », Master académique, Université de Ouargla (2012).
- [50] L. Himed. « Evaluation de l'activité antioxydant des huiles essentielles de Citruslimon : Application à la margarine », Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [51] T. Guinochet, Phytosociologie, Ed. Masson, France (1973).
- [52] P. Quezel. and S. Santa, « La nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales », Tome II. Ed CNRS. Paris (1963).
- [53] G. Garnier, L. Bezanger-Beauquesne, G. Debraux, « Ressources Medicinales de la Flore Francaise», Tome II. Ed Vigot Freres, Paris. (1961)
- [54] E. Serrano, J. Palma, T. Tinoco, F. Venancio, Guide to Medicinal Plants. Keats, New Canaan, CT. Schauenberg O. and Paris (1977).
- [55] A .Y. Leung, S. Foster, Encyclopedia of common Naturel ingradients used in foods, Durgs and cosmetics, 2^{ème} edit.
- [56] M. Ozcan. Antioxydant Activity of Rosmary.50 (1999) 50.
- [57] F. Piozzi, j. p hytochemistry .26 (1999) 110-114.
- [58] M. D. Luque de Castro and L.E. Garcia-Ayuso, Analytica Chimica Acta 369 (1998) 1-3
- [59] L. Lagunez Rivera. « Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffe par induction thermomagnétique directe ». Thèse doctorat. Université de Toulouse (2006).
- [60] L. Raul. H. Ochoa. « Substitution de solvants et matières actives de synthèse par uncombine solvant/actif D'origine végétale » Edition Dunod. Université de Toulouse Paris (2005).
- [61] M. E. Lucchesi. « Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles ». Thèse doctorat, Université de la Reunion (2005).

- [62] B. Halliwell, J. Gutteridge, «Free radicals in biology and medicine». 3rd Ed. Oxford University Press, New York (1999).
- [63] D. Oukil, « Préparation d'un capteur électrochimique a base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPy/Fe (CN)₆³⁻ : Application a la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse doctorat, Université A. Mira – Bejaia (2007).
- [64] F. Sekli-Belaidi, « Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin », Thèse doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2011).
- [65] T. P. Whitehead, G. H. G. Thorpe, S. R. J. Maxwell. *Anal. Chim. Acta*, 266 (1992) 265-277.
- [66] R. A. Patterson, E. T. M. Horsley, D. S. Leake. *J. Lip. Res.*, 44 (2003) 512-520.
- [67] P. Letonturier. *Press Med.*, 31 (2002) 1173-1183.
- [68] C. K. M. Choy, I. F. F. Benzie, P. Cho, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 41 (2000) 32293-3298.
- [69] R. Gogia, S. P. Richer, R. C. Rose, *Curr. Eye. Res.*, 17 (1998) 257-263.
- [70] R. C. Rose, S. P. Richer, A. M. Bode, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 217 (1998) 397-407.
- [71] J. Horwath-Winter, S. kirchengast, A. Meinitzer, C. Wachswender, C. Faschinger, O. Schmut, *Acta. Ophthalmol.* 87 (2009) 188-192.
- [72] K. Shi and K.K Shiu, *Electroanalysis*, 13 (2001), 1319-1325.
- [73] H. Ajinnah, *Dis .Model. Mech*, 2 (2009), 116-121
- [74] J. Premkumar, S. B Khoo, *J. Electroanal. Chem*, 576 (2005), 105-112.
- [75] C. R. Raj, T. Ohsaka, *J. Electroanal. Chem*, 540 (2003), 69-77.
- [76] S. A. John, *J. Electroanal. Chem*, 579, (2005) 249-256.
- [77] F. Fichter, W. Kern, *Chim. Acta*, 9 (1926) 429-441.
- [78] W. A. Struck, P. J. Elving, *Biochemistry*, 4 (1965) 1343-1353.
- [79] H. Karimi-Maleh. A. A. Ensafi, H. Beitollahi, V. Nasiri, M. A. Khalilzadeh PouryaBiparva, *Ionics* .18 (2012) 687–694.

- [1] B. Sadeghi, F. Gholamhoseinpoor, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 134 (2015) 310–315.
- [2] M. Lacombe, « Méthodes électrochimiques pour l'analyse in situ de composés bioactifs en milieu océanique », Thèse doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III (2007).
- [3] D. Bauer, M. Lamache, C. Collin et G. Cote, *Techniques de l'Ingénieur*, 10 (1984) 161.
- [4] O. Fellahi, « Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : Caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B », Thèse doctorat, Université de Sétif (2014).
- [5] N. Ouafek, « Adsorption du Nickel sur les oxydes métalliques », Mémoire de Master, Université, Mentouri Constantine (2010).
- [63] D. Oukil, « Préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPy/Fe(CN)₆³⁻ : Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse doctorat, Université A. Mira – Bejaia (2007).

- [1] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswast, *J. NanopartRes.* 1 (2009) 77.
- [2] A. K.Mittal, Y. Chisti, U. C. Banerjee, *Biotechnology Advances* 31 (2013) 346–356.
- [3] S. Yallappa, J. Manjanna, L. Dhananjaya, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and BiomolecularSpectroscopy* 137 (2015) 236–243.
- [4] X. Wang, G. J. Bunkers, *Res. Commun.* 279 (2000) 669.
- [5] S. He, Y. Zhang, Z. Guo, N. Gu, *Biotechnol. Prog.* 24 (2008) 476.
- [6] D. Oukil, L. Benhaddad, R. Aitout, L. Makhloufi, F. Pillier, B. Saidani, *Sensors and Actuators B* 204 (2014) 203–210.
- [7] M. H. Pournaghi-Azar, H. Razmi-Nerbin, *J. Electroanal. Chem.* 488 (2000)17.
- [8] Y. Wei, M. Li, S. Jiao, Q. Huang, G. Wang, B. Fang, *Electrochim. Acta* 52 (2006)766.
- [9] K. Yamada, K. Asazawa, K. Yasud, T. Loroi, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, *J. Power Sources* 115 (2003) 236.