



Mémoire de Master

Présenté par :

- AMARI Warda
- HASSANI Ahlam

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Elaboration d'un matériau composite à base de carbone graphite et d'oxyde de cuivre.
Application à la détection des nitrites.

Soutenu le : 13/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
ISSAADI Hamida	Chimie	Présidente
AMRA Siham	Chimie	Examinatrice
HAMOUMA Ouezna	Chimie	Encadrante

2021-2022

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions énormément notre encadreur M^{me} O. HAMOUMA qui nous a aidées avec gentillesse et un grand bravo pour sa patience et sa disponibilité.

Nos remerciements vont de même au président et au membre de jury qui ont bien voulu nous assister pour enrichir le débat.

Nous remercions également toute l'équipe du 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.

Dédicace

J'ai l'immense plaisir de dédier ce travail à celle qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager et de me guider vers le bon chemin et cela par ces précieux conseils, à celle à qui je porte tout mon amour et mon respect,

À ma très chère mère

À mon très cher père pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à mes études et pour les sacrifices qu'il a fait pour me voir un jour réussir.

À mon très cher Djamel.

*À mes très chères sœurs : Farida, Souad,
Nabila, Dalila.*

À mes très chers frères : Mounir, Riad.

À mes chers amis(e) et mon cher binôme.

Warda

Dédicace

*« Louange à ALLAH, le seul et unique »
Je tiens à dédier ce modeste travail à :*

À mes très chers parents qui m'ont toujours encouragé et soutenu durant toute ma carrière d'étude, aucun mot ne saurait exprimer mon amour envers eux et leurs sacrifices pour m'offrir un climat de travail agréable.

À mon très cher Farid.

À mes sœurs : Ibtissem, Donia, Douaa.

À mon frère : Zinedine.

À mes chers oncles et tantes.

À mes cousins et cousines.

À mes chers amis(e) de la résidence universitaire targua ouzemour.

À mes frères et sœurs de l'association universitaire « RAJ »

À mon cher binôme

Merci pour vos conseils, votre soutien, vos encouragements et surtout vos bénédictions et votre amour

À toute la promotion de chimie des matériaux 2021-2022

À toutes celles et ceux qui m'ont aidée et soutenue.

Ahlam

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Schéma général de fonctionnement d'un capteur électrochimique.....	4
Figure I.2. Classification des transducteurs dans le contexte des capteurs.....	5
Figure I.3. Domaines d'électroactivité obtenus en milieu aqueux avec différents matériaux d'électrodes et potentiels standards de quelques métaux.....	6
Figure I.4. Électrode à pâte de carbone classique.....	7
Figure I.5. Les différentes stratégies exploitées pour modifier les EPC : a) électrode modifié par adsorption ; b) modification en masse ; c) Modification de surface par auto -assemblage ou greffage. Exemple schématique des électrodes du carbone graphite comme matériau de remplissage conducteur.....	8
Figure I.6. Structure cristalline de CuO.....	10
Figure I.7. Schéma représentant la formation de nanoparticules par les approches « top down » et « bottom-up ».....	12
Figure I.8. Schéma descriptif de la méthode sol-gel : la solution de départ contenant un précurseur moléculaire dissout dans un mélange de solvants (alcool/eau) polymérisé pour obtenir une solution colloïdale de nanoparticules, qui va gélifier.....	13
Figure I.9. Schéma du procédé typique d'une synthèse par précipitation chimique de nanoparticules de CuO.....	14
Figure I.10. Cycle de l'azote simplifié, centré sur le nitrite (NO_2^-) ; DNRA = Réduction dissimulatrice du nitrate en ammonium.....	16
Figure II.1. Schématique de la synthèse hydrothermale des nanostructures de CuO.....	23
Figure II.2. image d'un mortier en céramique.....	24
Figure II.3. Préparation et remplissage de l'électrode à pâte de carbone.....	25
Figure II.4. La cellule électrochimique réalisée.....	26
Figure II.5. Electrode de travail utilisée.....	26
Figure II.6. Electrode de référence utilisée.....	27

Figure II.7. Electrode auxiliaire utilisée.....	27
Figure II.8. Photographe du montage électrochimique.....	28
Figure II.9. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.....	29
Figure II.10. Schéma de Comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg.....	31
Figure III.1. Spectre Infrarouge obtenu pour la poudre de CuO.....	33
Figure III.2. Spectres de Diffraction des Rayons X de CuO.....	34
Figure III.3. VC de l'activation de CG/CuO dans H ₂ SO ₄ (0,5M) avec v=10mV/s.....	35
Figure III.4. Voltammogramme cyclique de comportement de CG/CuO dans [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} de 10 ⁻³ M préparé dans KCl 0,1M avec v=10 mV/s.....	35
Figure III.5. Voltampérogrammes de détection de nitrite ([NO ₂ ⁻]=10 ⁻⁴ M, PBS (0,1M et pH=5,8)), sur une électrode de CG modifiée (1) et non modifiée (2) et CG dans PBS 0,1M et pH=5,8 (en absence de nitrite) (3).....	36
Figure III.6. Voltampérogrammes cycliques de la détection de NO ₂ ⁻ à différentes valeurs de pH, [NO ₂ ⁻] = 10 ⁻⁴ M ; v = 10 mV/s.....	37
Figure III.7. Voltammogrammes de CG/CuO obtenus dans différents électrolytes support (KCl, PBS=5,8, KCl+PBS=5,8), avec v= 10 mV/s et un temps d'accumulation de 1min.....	38
Figure III.8. Voltammogrammes de CG/CuO obtenus à différents temps d'accumulation dans le PBS (0,1M pH=5,8) avec [NO ₂ ⁻] = 10 ⁻⁴ M.....	39
Figure III.9. Voltampérogrammes d'oxydation des nitrites [NO ₂ ⁻] = 10 ⁻⁴ M, PBS (0,1M, pH=5,8), sur EPC contenant différentes teneurs en CuO, V=10 mV/s.....	40
Figure III.10. (a) VC de CG/CuO à différentes vitesses de balayage dans le PBS (0,1M pH=5,8) avec [NO ₂ ⁻] = 10 ⁻⁴ M ;(b) courbe de variation d'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage I _p = f(V ^{1/2}).....	41
Figure III.11. (a) Voltampérogramme de détection de nitrite à différentes concentration sur l'électrode CuO. (b) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration de nitrite.....	42

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés physique clés de CuO à température ambiante	11
Tableau II.1. Liste des produits chimiques utilisés	22

Abréviations

Abréviations

Symboles	Significations
AU	Acide urique
CuO	Oxyde de cuivre
Cu ₂ O	Oxyde cuivrique
CG	Carbone graphite
CGE	Electrode de carbone vitreux
CE	Contre électrode
DRX	La diffraction des rayons X
EPC	Electrode à pâte de carbone
ESS	Electrode saturée de sulfate de potassium
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
EM	Electrode modifiée
FTIR	Infrarouge à transformée de fourrier
hkl	Indice de Miller
IR	Infrarouge
Ip	Courant de pic
LOD	Limite de détection
M	Précurseur
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotubes
NTC	Nanotubes de carbone
NP	Nanoparticule
NiO	Oxyde de nickel
OM	Oxyde métallique
OX	Oxydation
Red	Réduction
SPE	Electrode sérigraphie
VC	Voltamétrie cyclique

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique sur les oxydes métallique et CuO

I. Introduction.....	4
II. Capteur électrochimique à base de pâte de carbone	4
II.1. Généralités sur les capteurs électrochimiques.....	4
II.2. Les électrodes à pâte de carbone	5
II.3. Modification des électrodes	7
II.3.1. Electrodes modifiées à pâte de carbone	7
II.3.2. Intérêt et application des EMs	9
III. Les oxydes métalliques	9
III.1. Généralités	9
III.2. L'oxyde de cuivre	10
III.2.1. Structure et propriétés des Cu.....	10
III.2.2. Méthodes de synthèse de CuO	11
III.3. Application de CuO.....	15
IV. Les nitrites.....	15
IV.1. Nitrite dans l'environnement	15
IV.2. Toxicité des nitrites	17
VI.3. Détection de nitrite.....	17
V. Conclusion	18

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Introduction.....	22
II. Conditions expérimentales	22
II.1. Produits utilisés	22
II.2. Synthèse hydrothermale de CuO	23
II.3. Préparation des électrodes.....	23
II.4. Les conditions expérimentales de détection.....	25
II.5. Mesure de détection.....	25

II.5.1. Cellule électrochimique.....	25
II.5.2. Montage électrochimique	28
III. Techniques de caractérisations	28
III.1. Voltamétrie cyclique (VC)	28
III.2. La spectroscopie IR.....	29
III.3. La diffraction des rayons X (DRX).....	30

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Introduction.....	33
II. Caractérisation structurales des nanoparticules de CuO	33
II.1. Caractérisation et analyse structurale par infrarouge	33
II.2. Analyse par diffraction des rayons X	34
II. Étude de voltampérométrie cyclique des EPCs	34
II.1. Activation et étude de comportement électrochimique des EPCs.....	34
II.2. Etude de l'effet du matériau.....	36
II.3. Etude de l'effet du pH du milieu de détection	37
II.2.3. Effet de l'électrolyte support.....	38
II.2.4. Effet du temps d'accumulation.....	39
II.2.5. Effet de la composition de CuO	39
II.2.6. Effet de la vitesse de balayage	40
II.2.7. Effet de la concentration	42
CONCLUSION GENERALE.....	45

Introduction générale

Introduction générale

Les nitrites sont des anions naturellement présents dans l'environnement. Ils peuvent aussi venir de la transformation des nitrates en nitrites au sein de l'organisme. Cependant, une dose excessive de nitrite dans le corps humain pourrait mettre en danger sa santé en interagissant avec les amines et les amides pour générer des N-nitrosamines, qui sont considérées comme des composés cancérigènes par l'association internationale de recherche sur le cancer (IARC) [1]. La présence de nitrite en excès dans l'environnement augmente le volume d'algues en surface qui peut provoquer une chute de l'apport lumineux au niveau des eaux plus profondes et ainsi l'arrêt de la photosynthèse nécessaire à la production d'oxygène conduisant à la mort de l'écosystème [2]. Par conséquent, pour la sécurité humaine et animale ainsi que la protection de l'environnement, il est primordial de disposer de méthodes d'analyse performantes, sensibles et capables de quantifier leurs présences dans l'environnement.

Les méthodes analytiques sont généralement coûteuses et sophistiquées. Cela a conduit à la recherche de méthodes analytiques alternatives plus simples ; l'électrochimie a permis l'ouverture de réelles perspectives alternatives par l'introduction d'électrodes spécifiques utilisées comme capteur et de méthodes volt – ampérométriques très versatiles pour la détection des polluants [3].

Parmi ses électrodes on trouve les électrodes à pâte de carbone (EPCs) qui ont attiré beaucoup d'attention vu leurs sensibilités, leurs faibles coûts, la facilité de leurs mise en œuvre...etc [4]. Cependant des travaux ont été poursuivis sans cesse en faisant impliquer ce type de matériau d'électrode par l'introduction de différents composés dans la pâte de carbone afin d'améliorer les performances électrochimiques de telles électrodes et leurs applications dans de multiples domaines tels que l'analyse, l'électrocatalyse et les biocapteurs électrochimiques. Les nanoparticules de métal et d'oxyde métallique ont été aussi largement étudiées en tant que nanomatériaux modificateurs des EPCs. Ils sont facilement incorporables, fournissant un composite à base de carbone avec une surface de détection plus adaptée [5].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et l'étude des propriétés électrochimiques des électrodes composites à pâte de carbone notées EPCs modifiées par l'oxyde de cuivre CuO pour la détection des nitrites.

Le présent manuscrit est structuré sous forme de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux généralités sur les capteurs électrochimiques ainsi que sur les différents matériaux d'électrodes.

En premier lieu une brève présentation sur le principe de fonctionnement des capteurs à base de CG/CuO pour la détection de nitrite.

Dans le deuxième chapitre, en premier lieu, nous présenterons le matériel et les méthodes utilisées pour l'élaboration de notre électrode CG/CuO, en décrivant la synthèse de CuO par voie hydrothermale. Ensuite nous décrirons les mesures faites pour la détection du nitrite (NO_2^-) par les électrodes composites.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats de la caractérisation des électrodes modifiées, ainsi que leurs réponses vis-à-vis de la détection de nitrite suivant différents paramètres influençant l'activité électrocatalytique de nos électrodes modifiées.

En fin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] H. Rao, Y. Liu, J. Zhong, Z. Zhang, X. Zhao, X. Liu, Y. Jiang, P. Zou, X. Wang and Y. Wang, *Chem. Eng* , 5 (2017), 10926–10939.
- [2] F. Marubini • P. S. Davies, *Marine Biology*, 127(1996),319-328
- [3] F Li, Z Yu, X Han, RY Lai, *Analytica Chimica Acta*, 1051 (2019), 1-29.
- [4] S. Amra, « Conception et optimisation de capteurs ampérométriques pour la détection de composés organiques ou minéraux», thèse de doctorat, université A.Mira de Bejaia, (2021).
- [5] T. Abate, A. van Huis, et J. K. O. Ampofo, , *Annu. Rev. Entomol.*, 45 (2000) 631-659.

Chapitre I :
Etude bibliographique

I. Introduction

Ce chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique, qui mettent en évidence les généralités sur les capteurs électrochimiques ainsi que sur les différents matériaux d'électrodes, en particulier les électrodes à pâte de carbone. Enfin, nous allons rapporter des généralités sur la modification des électrodes carbonées par les oxydes métalliques en mettant en avant leurs propriétés et leurs performances dans la détection des polluants.

II. Capteur électrochimique à base de pâte de carbone

II.1. Généralités sur les capteurs électrochimiques

Un capteur électrochimique est un dispositif capable de transformer les informations électrochimiques en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant. Le principe de fonctionnement d'un capteur est basé sur le couplage direct de deux composantes essentielles ; une couche de reconnaissance (polymères, nanotubes de carbone (NTCs), métal,...) qui représente le récepteur et une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur (exp : électrodes) (Figure I-1). Les informations générées à la suite des réactions électrochimiques sont transformées en une forme d'énergie. Un transducteur permet ensuite de convertir cette interaction ou réaction en un signal mesurable, qui sera proportionnel à la quantité de l'analyte présent dans le milieu analysé. Mais comme, un transducteur en lui-même n'est pas sélectif, alors des modifications sont effectuées au niveau du récepteur afin d'améliorer la sélectivité du capteur chimique [1,2].

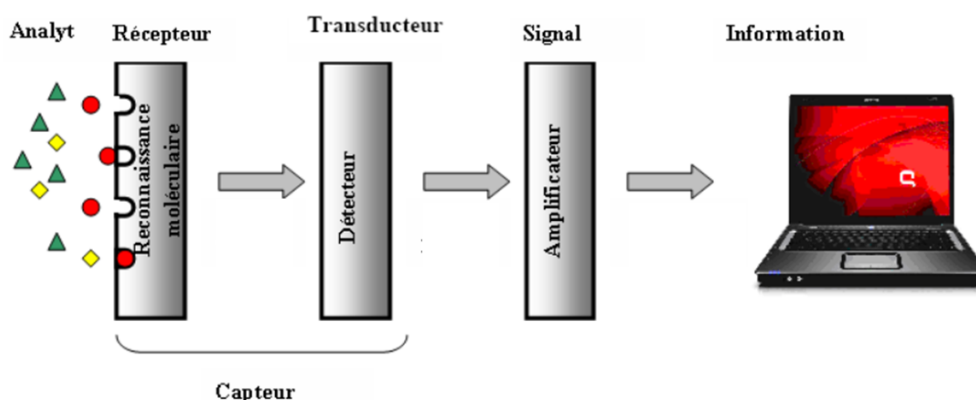


Figure I-1 : Schéma général de fonctionnement d'un capteur électrochimique [3].

Les capteurs peuvent être classés en plusieurs types selon la nature du transducteur mis en jeu, ils sont généralement divisés en quatre grandes catégories (électrochimique, thermométrique, piézo-électrique, optique) où on trouve les capteurs électrochimiques qui sont divisés à leurs tours en quatre types (potentiométrique, conductométrique, ampérométrique / capteurs voltampérométrique et impédimétrique.) comme le montre la Figure I-2.

Dans cette étude, nous nous concentrerons spécifiquement sur les capteurs ampérométriques/capteurs voltampérométriques. En effet, le principe de base d'un capteur ampérométrique consiste à mesurer l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé, le potentiel peut être conservé constant (détection potentiostatique) ou balayé entre deux valeurs (détection potentiodynamique) [4].

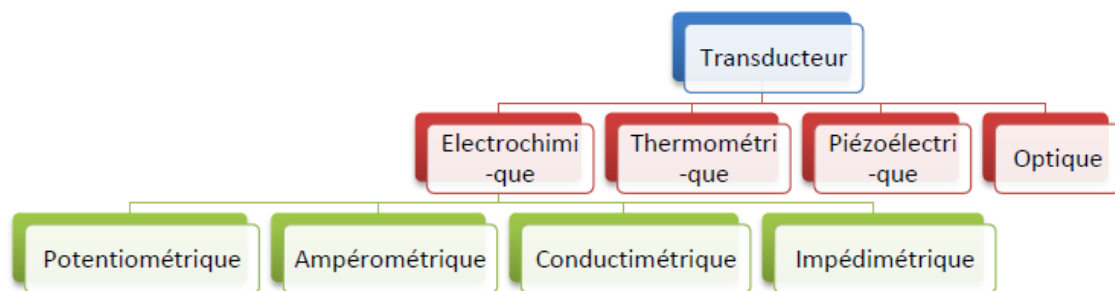


Figure I-2 : Classification des transducteurs dans le contexte des capteurs [2].

Comme pour tout instrument, plusieurs critères peuvent être généralement pris en compte pour définir les performances d'un capteur. Dans le domaine des capteurs chimiques, ces critères sont souvent explicités par ce que l'on appelle communément « la règle des 3S », à savoir : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité [5].

II.2. Les électrodes à pâte de carbone

Les électrodes de carbone possèdent de nombreux avantages ; elles sont relativement bon marché comparées aux électrodes métalliques d'or ou de platine massives, tout en possédant un domaine d'électroactivité assez large (Figure I-3) et un faible courant résiduel, ceci offre la possibilité d'analyser et de détecter une plus grande gamme de molécules. Elles sont également inertes chimiquement et ne sont pas soumises aux phénomènes d'oxydation que peuvent subir certains métaux tels que l'argent par exemple, structurables et permettent de travailler en environnements sévères (haute température, pH extrêmes...). De plus, le carbone massif ne présente pas de risque élevé de pollution ou de toxicité comparé au mercure ou au bismuth.

Enfin, les surfaces de carbone sont facilement fonctionnalisables. Ces avantages donnent une réelle motivation pour les intégrer dans les différentes configurations de systèmes électrochimiques [6,7].

Le carbone se présente sous des formes très variées : graphite, carbone vitreux, diamant, nanotubes de carbone et différents procédés peuvent être mis en œuvre pour élaborer les électrodes (électrodes à pâte de carbone, électrodes sérigraphiées, etc.). Dans ce travail nous allons nous intéresser aux électrodes à pâte de carbone.

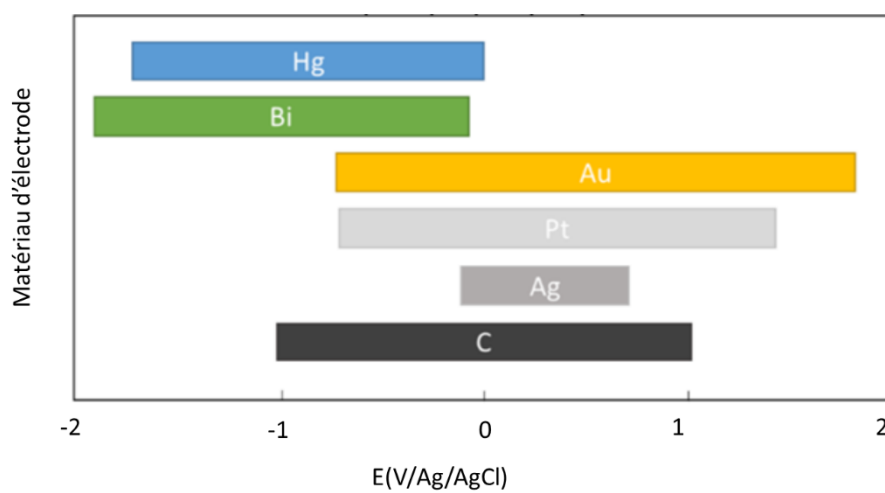


Figure I-3 : Domaines d'électroactivité obtenus en milieu aqueux avec différents matériaux d'électrodes et potentiels standards de quelques métaux [8].

L'électrode à pâte de carbone (EPC) a été introduite pour la première fois en 1959 par Ralph Norman Adams [9]. Les EPC sont un exemple d'électrodes composites fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés ; elles sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone (graphite) avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, cependant, la construction de l'EPC nécessite la disposition d'un porte-électrode (corps), ces corps d'électrodes sont généralement conçus par les électrochimistes à partir des tubes en verre ou en plastique et des tiges percées [10]. En effet, la toute première construction était basée sur une tige de téflon courte (en forme de bouchon robuste) avec un puits percé et un fil en platine comme contact électrique [11] (Figure I.4) et la pâte obtenue est insérée dans une seringue en plastique ou un tube de verre. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger ou bien par polissage mécanique.

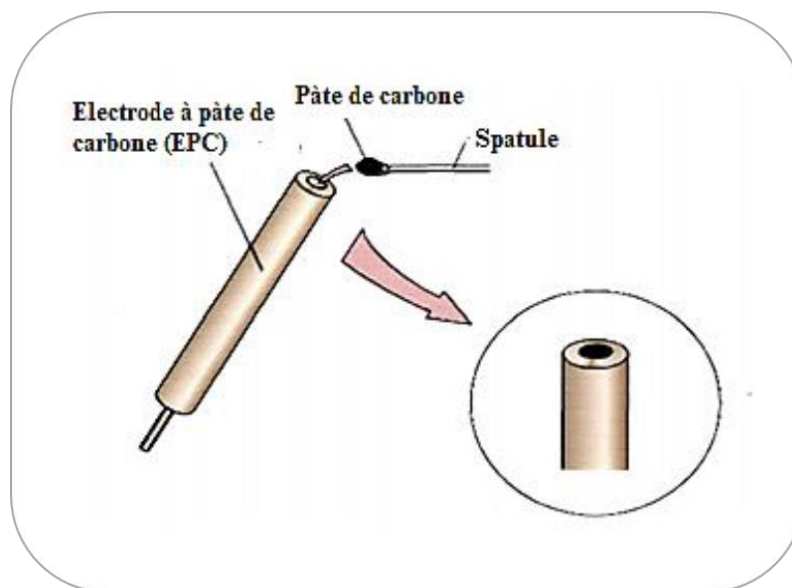


Figure I.4. Électrode à pâte de carbone classique [1]

II.3. Modification des électrodes

Selon l'IUPAC, on désigne par le terme général d'électrode chimiquement modifiée toute électrode formée d'un matériau conducteur ou semi-conducteur revêtu par un film modificateur chimique pouvant être mono moléculaire, multi moléculaire, ou polymère et qui présente des propriétés chimiques, électrochimiques et/ou optiques [12]. La modification de surface a généralement pour objet d'accroître la sélectivité et la cinétique de la réaction électrochimique par l'intermédiaire du film modificateur (matériaux inorganiques, organiques, biologiques, etc.). L'immobilisation de substances à la surface des électrodes peut se faire soit en utilisant des moyens chimiques, soit par adsorption, soit par recouvrement mécanique [13,14].

II.3.1. Electrodes modifiées à pâte de carbone

Les électrodes modifiées EMs ont été largement explorées en particulier, les EPCs qui ont reçu la plus haute attention, car elles représentent une matrice commode pour l'incorporation d'éléments aux caractéristiques appropriées [15]. D'après les techniques de fonctionnalisation des EPC utilisées jusqu'à présent on trouve une variété de méthodes de modification de ses dernières dont les plus exploitées sont résumées ci-dessous. La Figure I.8 représente un résumé graphique des différentes stratégies qu'on a citées.

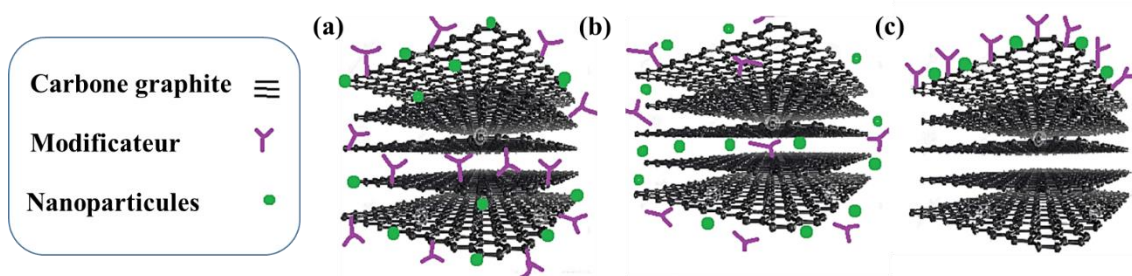


Figure I.5. Les différentes stratégies exploitées pour modifier les EPC : a) électrode modifiée par adsorption ; b) modification en masse ; c) Modification de surface par auto-assemblage ou greffage. Exemple schématique des électrodes du carbone graphite comme matériau de remplissage conducteur [1].

a) Electrodes modifiées par adsorption

Cette méthode est basée sur la formation d'interactions ou de liaisons spécifiques entre la surface de l'électrode et l'espèce électroactive (Figure I.8, stratégie a). On peut distinguer selon le type de liaison deux types d'adsorption ; physique qui met en jeu des énergies de liaison faibles entre la surface et l'espèce adsorbée (de l'ordre de quelques kJ/mol) et les méthodes de chimisorption, ou plutôt de chimigreffage, pour lesquelles les valeurs énergétiques sont nettement plus importantes (de l'ordre de la centaine de kJ/mol) [16].

b) Modification en masse

Cette technique est la plus fréquemment appliquée où l'espèce électroactive est mélangée mécaniquement avec les composants de la pâte de carbone [17]. Ce procédé permet d'immobiliser une large gamme de modificateurs et de les piéger sur la matrice carbonée (Figure I.8, stratégie b). En effet, la simplicité de cette méthode et la douceur des conditions de modification sont probablement la cause de la grande popularité des électrodes à pâte de carbone.

c) Modification de surface par auto-assemblage ou greffage

Cette méthode est basée sur la fonctionnarisation et la fixation in situ d'un agent de l'espèce électroactive sur la surface de l'électrode de travail. (Voir stratégie c, suivant la Figure I.8). L'immobilisation chimique peut être exploitée soit par le procédé d'imprégnation qui est basé sur le trempage de la surface de l'électrode dans une solution contenant le modificateur dissous [18] ou par l'électrodéposition [19]. Cette méthode est largement appliquée à la

fonctionnalisation d'électrodes solides compactes et planes, sous forme de carbone vitreux, de graphite pyrolytique, électrode de platine ou d'or.

I.3.2. Intérêt et application des EMs

La modification des EPCs par incorporation des espèces sélectives, permet d'ajouter une propriété supplémentaire à l'électrode, elle présente également un intérêt particulier pour le développement de capteurs, car elles vont réagir spécifiquement avec une classe de composés (sélectivité) [20]. Un autre avantage des EPCs modifiées est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimale de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses [21].

S.AMRA et al. ont par exemple développé un capteur de l'isoproturon à base de pâte à carbone modifié avec des NTCs et de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO), les expériences ont montré que l'adsorption d'Isoproturon sur (GC-NTC-CuO)-CPE, associé à des nanomatériaux (NTCs et CuO), ont fourni des performances analytiques remarquables du capteur avec une limite de détection de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ [22].

D. AIT ABDESSELAM et al. ont synthétisé des nanoparticules (NP) de cuivre, de nickel et d'alliages cuivre-nickel par voie verte à l'aide d'un extrait de plante de romarin à température ambiante. Ces NP ont été utilisées comme catalyseurs pour modifier l'électrode à pâte de carbone (CPE) pour la détermination électrocatalytique de l'acide urique (AU) en utilisant la technique de voltamétrie cyclique. Les limites de détection se sont avérées égales à 100 et 50 μM pour 10 % CuO/CPE, 5 % NiO/CPE et 10 % CuNiO/CPE, respectivement, dans une large gamme de concentrations d'AU. Ces électrodes ont également présenté une sélectivité élevée en présence d'autres interférences et peuvent être appliquées pour la détection de l'AU dans l'urine humaine [23].

III. Les oxydes métalliques

III.1. Généralités

Les oxydes métalliques (OM), en particulier les nanoparticules d'OM ont attiré beaucoup d'attention, elles offrent des possibilités d'applications très vastes en raison de leurs propriétés particulièrement intéressantes, ces dernières sont aussi liées fortement aux techniques d'élaboration, paramètres, conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permet l'obtention d'un OM avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées [24], ils ont été largement exploités dans une multitude d'applications, notamment les cosmétiques, l'électronique, la dépollution d'eau.

Parmi les matériaux d'oxyde métallique, l'oxyde de cuivre (CuO) est largement étudié en raison de son application prometteuse dans divers domaines, comme capteurs de gaz [25], des biocapteurs [26], supercondensateurs [27], élimination des polluants inorganiques et photocatalyse [28]. De surcroît la simplicité de préparation, l'évolutivité, la non-toxicité, l'abondance, et le faible coût des nanostructures de CuO devraient accroître leur application et les intégrer dans tous les domaines des nanosciences et nanotechnologies [29].

III.2. L'oxyde de cuivre

L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O – la cuprite) et de l'oxyde cuivrique (CuO – la ténorite). Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre $\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$. Il est métastable et donc très peu observé [30].

III.2.1. Structure et propriétés des CuO

Le CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Chaque atome de cuivre possède quatre proches voisins d'oxygène : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé. La Figure I.14 représente la structure cristalline de CuO (ténorite).

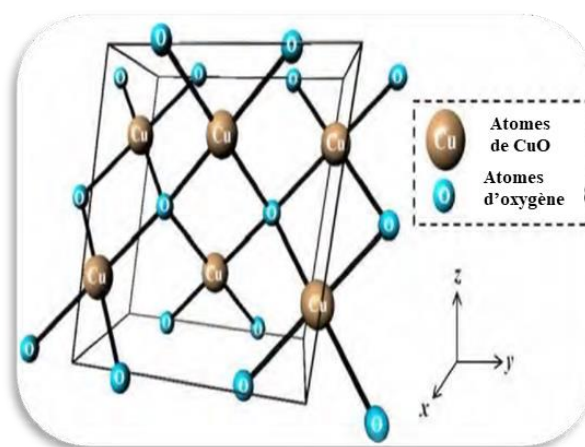


Figure I.6 : Structure cristalline de CuO [31].

Le CuO a une couleur noir, Il dispose d'un point de fusion élevé (environ de 1200°C) et il est insoluble dans l'eau. Les principales propriétés physiques de CuO sont répertoriées dans le tableau I.1.

L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type « p » en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre, il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 eV à 2 eV [32]. Cependant expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de bande ne sont pas encore déterminés avec certitude.

Tableau I.7 : Propriétés physiques clés de CuO à température ambiante (300 K) [1].

Propriétés	Valeurs
Densité	6,31 g/cm ³
Point de fusion	1200 °C
Une phase stable à 300 K	Monoclinique
Constante diélectrique	18,1
Indice de réfraction	1,4
Band gap (E _g)	1,21 eV – 1,55 eV
Masse effective d'un trou	0,24 m ₀
Mobilité des trous	0,1 cm ² /V s – 10 cm ² /V s

III.2.2. Méthodes de synthèse de CuO

De nombreuses méthodes de synthèses ont vu le jour afin d'exploiter les propriétés physico-chimiques spécifiques des nanoparticules [33,34]. Les différentes procédures d'élaboration sont classiquement répertoriées selon deux catégories décrites sur la Figure I .10.

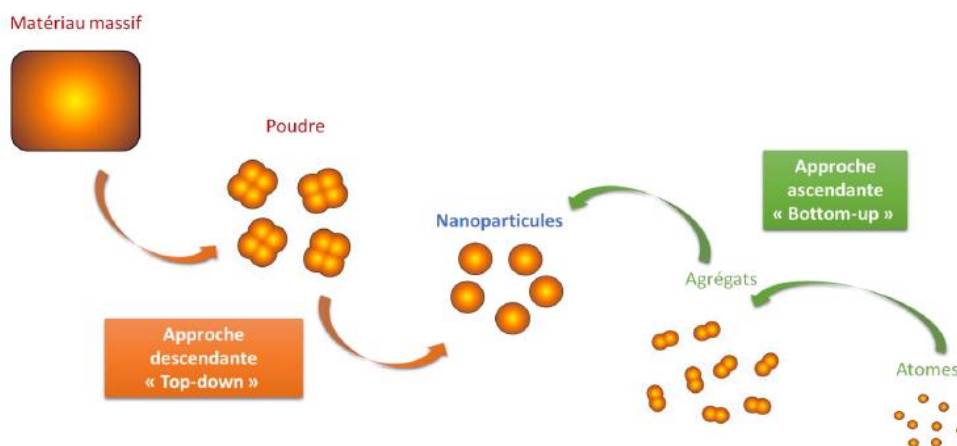
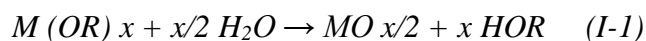


Figure I.7 : Schéma représentant la formation de nanoparticules par les approches « top down » et « bottom-up » [35].

La première, dite « top-down », consiste à transformer, par étapes, le matériau massif, jusqu'à la taille nanométrique. La deuxième technique appelée, « bottom-up », est l'assemblage de briques élémentaires atomiques ou moléculaires afin de conduire à l'obtention du nano-objet souhaité. Ce manuscrit ne traitera que de ce dernier procédé de synthèse, qui fait principalement appel à des voies de synthèses chimiques.

a) *Méthode Sol – gel*

Cette méthode est basée sur les réactions inorganiques de polymérisation. Le processus sol-gel suit quatre étapes : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage et la décomposition thermique. Le précurseur (M) (métallique ou non-métallique) s'hydrolyse avec de l'eau ou de l'alcool. Cette étape est suivie de la condensation. La succession de réactions hydrolyse-condensation à température ambiante prépare la formation de réseaux d'oxydes qui peuvent être traités thermiquement selon la nature du matériau souhaitée (Figure I.11). La réaction globale peut être exprimée par :



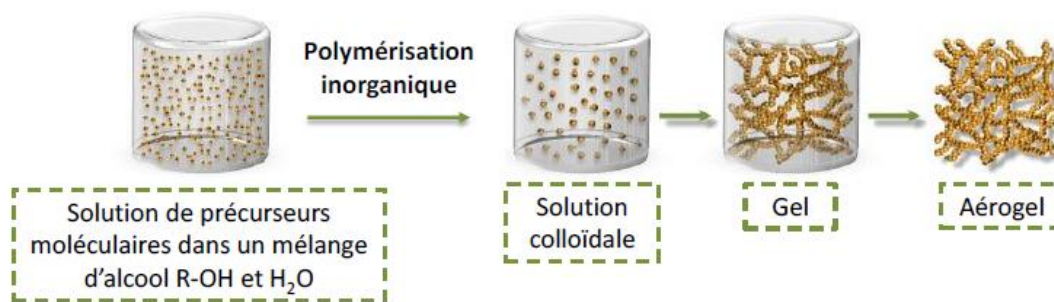


Figure I.8 : Schéma descriptif de la méthode sol-gel : la solution de départ contenant un précurseur moléculaire dissout dans un mélange de solvants (alcool/eau) polymérisé pour obtenir une solution colloïdale de nanoparticules, qui va gélifier [36].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

-*Voie inorganique ou colloïdale* : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie n'est pas coûteuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

-*Voie métallo-organique ou polymérique* : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Les nanoparticules de CuO ont été préparées en utilisant 0,1M de (CuCl₂.2H₂O) chauffée à 80°C sous agitation constante, puis 30 ml d'extrait de feuille de Lantana Camara sont ajoutés au mélange. Une solution d'hydroxyde de sodium (8M de NaOH pastille est mélangé avec 40ml d'eau déminéralisée et chauffée 5min) a été ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une burette au 1^{er} mélange (solution de CuCl₂+feuille de Lantana Camara). Un précipité noir se forme immédiatement au fond du bécher. La poudre formée est lavée quatre fois avec de l'eau déminéralisée, ensuite filtrée et séchée à 100°C pendant 24h. . Enfin, le produit a été calciné à 500°C, pendant 4 heures [37].

b) Méthode par précipitation chimique en solution

La synthèse de précipitation chimique est similaire à la méthode hydrothermale mais les réactions sont chauffées à plus basse température (en dessous de 100 °C) et pression atmosphérique. Les synthèses peuvent donc être réalisées dans des contenants ouverts. La

Figure I.9 illustre une synthèse typique par précipitation pour l'obtention de nanoparticules de CuO.

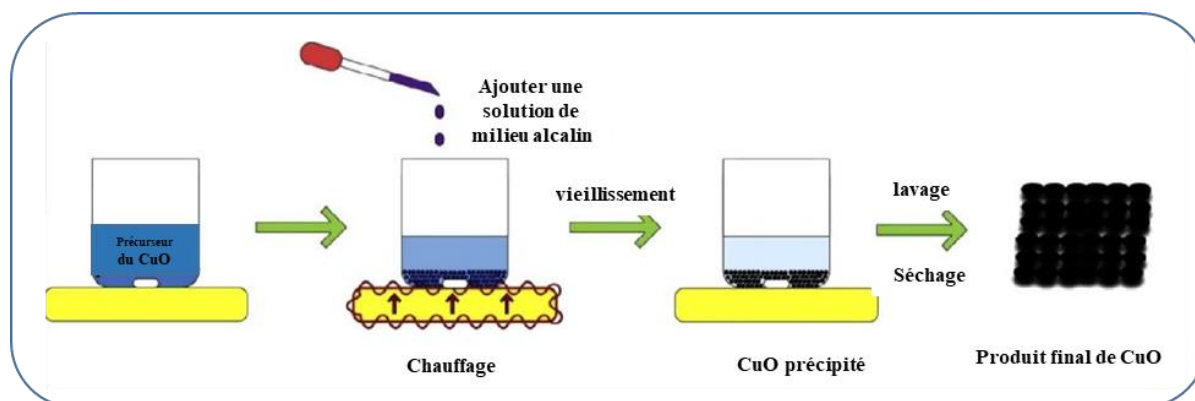
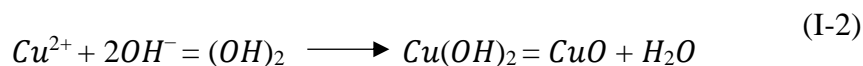


Figure I.9 : Schéma du procédé typique d'une synthèse par précipitation chimique de nanoparticules de CuO [38].

La synthèse par précipitation chimique a notamment été utilisée par Zhu *et al.* à partir d'une solution aqueuse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, obtenue d'un sel métallique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dilué dans de l'eau déionisée [39]. Placée dans un ballon équipé d'un matériel à reflux, la solution est maintenue à une température en dessous de $100\text{ }^\circ\text{C}$, sous agitation, une solution de NaOH est ajoutée à la solution conduisant à la formation immédiate d'un précipité, qui après lavage et séchage correspond à des nanoparticules de CuO.

c) Méthode par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale, méthode dite douce en raison des basses températures de réaction (jusqu'à $300\text{ }^\circ\text{C}$) fait appel à des sels métalliques solubles dans l'eau mélangée à une solution basique. Les particules formées sont alors chauffées dans un autoclave. L'équation I-2 décrit les réactions chimiques donnant lieu à la formation des nanoparticules de CuO.



Les ions Cu^{2+} et OH^- issus respectivement du sel métallique et de la solution basique réagissent pour générer un précipité d'hydroxyde de cuivre lamellaire $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui se condense sous condition hydrothermale pour former de l'eau et des nanoparticules de CuO.

Suivant ce principe, J. Gounder Thangamani *et al.* ont reporté la préparation de CuO à partir d'un mélange de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en présence d'une solution d'hydroxyde de

sodium, NaOH, qu'ils ont transféré dans un autoclave en maintenant la température à 100 °C pendant 24 h [40]. Ces auteurs ont récupéré une poudre noire caractérisée comme étant des nanostructures de CuO, utilisée comme capteur de gaz (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, et Xylene).

III.3. Application de CuO

Comme il l'a été mentionné précédemment, les nanomatériaux jouent un rôle de plus en plus important dans le développement des capteurs. En effet, en passant d'un matériau macroscopique à un matériau à l'échelle nanométrique, de nouvelles propriétés entrent en jeu et peuvent être mises à contribution pour la réalisation de capteurs. L'oxyde de cuivre en tant qu'oxyde de métal de transition avec de fortes propriétés magnétiques, catalytiques et électriques a été largement utilisé dans les domaines des capteurs chimiques et biologiques [41]. Des études ont montré que les électrodes modifiées par la nanostructure CuO ont une bonne sélectivité pour l'analyse des pesticides. Par exemple, Chunmeng Gu et al. [42] ont modifié une électrode de carbone vitreux (CGE) par l'oxyde de cuivre et le carbone mésoporeux pour développer un capteur ultrasensible pour l'analyse de glyphosate. Yang et al. [43] ont développé un capteur non enzymatique à base de nanoparticules de CuO et des NTC en tant que capteur de glucose. En effet, ils ont obtenu un capteur très performant doté d'une sensibilité élevée de $664,3 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ et une bonne limite de détection de $5,7 \mu\text{M}$.

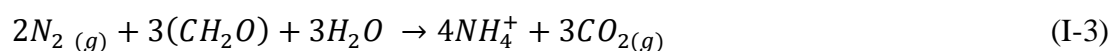
IV. Les nitrites

IV.1. Nitrite dans l'environnement

La présence de nitrite dans l'environnement dépend de son constituant principal l'azote (représente 80% de l'atmosphère), qui suit un cycle de transformations afin d'entrer dans l'écosystème, car c'est un nutriment essentiel à la croissance des plantes. Le cycle d'azote est parfaitement connu et fait intervenir des réactions : de fixation, d'assimilation, d'ammonification, de nitrification et de dénitrification (figure I.13).

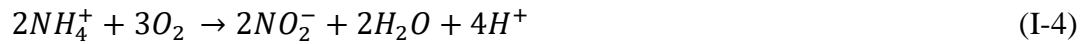
La fixation de l'azote correspond à la conversion de l'azote atmosphérique en azote utilisable par les plantes et les animaux. Elle se fait par certaines bactéries qui vivent dans les sols et dans l'eau et qui réussissent à assimiler l'azote diatomique N_2 .

La réaction chimique type est :



La nitrification transforme (NH_4^+ , NH_3) en nitrites et nitrates. C'est une réaction d'oxydation qui se fait par catalyse enzymatique reliée à des bactéries dans le sol et dans les eaux.

La réaction chaîne est :



La dénitrification fait revenir l'azote à l'atmosphère sous forme N_2 ; il s'agit d'une réaction de réduction de NO_3^- par l'intermédiaire des bactéries transformant la matière organique :

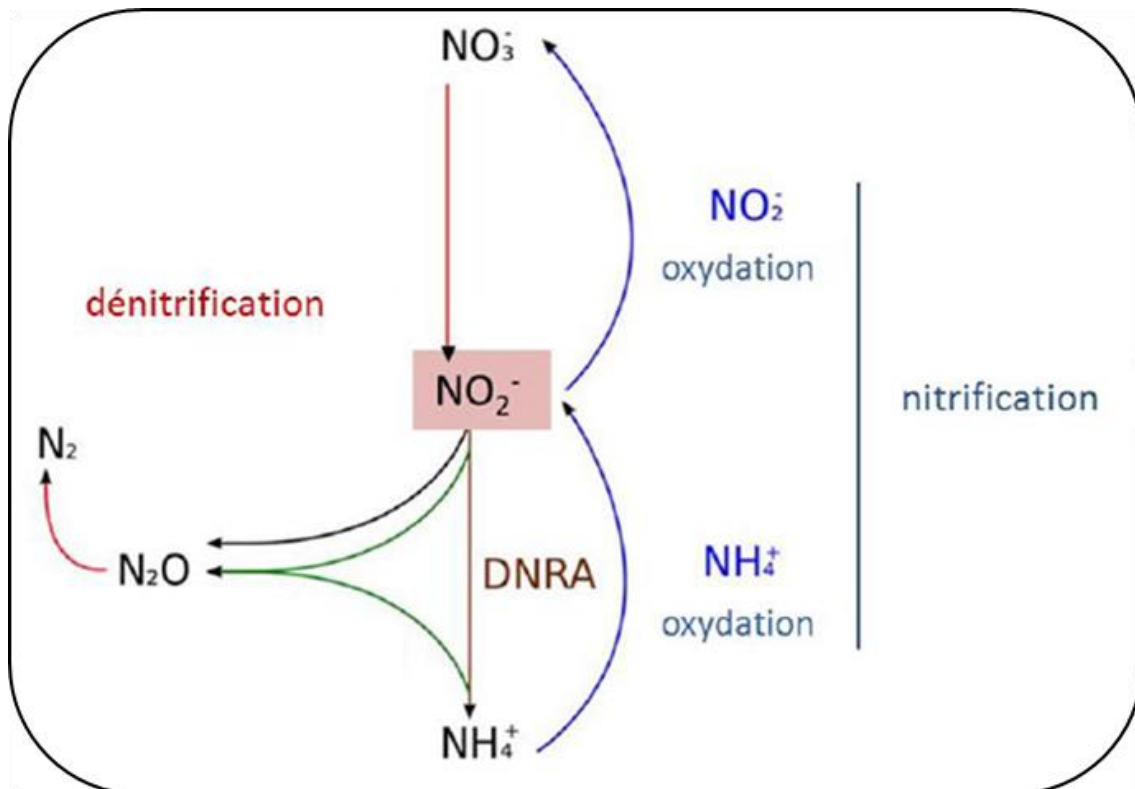
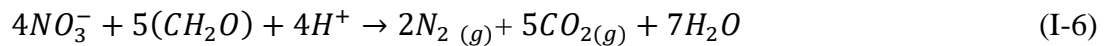


Figure I.10 : Cycle de l'azote simplifié, centré sur le nitrite (NO_2^-) ; DNRA = Réduction dissimulatrice du nitrate en ammonium [44].

L'activité humaine perturbe ce cycle par l'introduction de grandes quantités de NH_4^+ , NH_3 , NO_3^- et NO_2^- ce qui se produit suite aux combustions industrielles et domestiques. Par contre, la grande majorité des émissions provient de l'agriculture.

IV.2. Toxicité des nitrites

Les nitrites consommés directement proviennent des produits carnés. Ils sont autorisés comme conservateurs dans ces produits. Ils inhibent le développement du germe responsable de la toxoinfection alimentaire grave, appelée le botulisme. Ils neutralisent la prolifération des microbes dangereux dans la charcuterie, comme les staphylocoques et le bacille botulique qui est un poison mortel. La méthémoglobinémie (ou syndrome du bébé bleu) est un problème de santé associé à l'ingestion des nitrites et des nitrates [45]. Dans ce cas, l'ion nitrate est converti en ion nitrite dans l'estomac, puis il est absorbé par la circulation sanguine. Les nitrites oxydent l'hémoglobine sanguine en méthémoglobine qui sous cette forme n'est plus apte à jouer son rôle de transporteur d'oxygène ce qui entraîne une hypoxie au niveau des tissus. Chez l'adulte, l'organisme humain est capable de lutter contre cette agression car il dispose d'un système enzymatique apte à effectuer la réaction inverse et à transformer la méthémoglobine en hémoglobine réduite (méthémoglobine réductase). Par contre, ceci n'est pas le cas chez le nourrisson ne possédant pas cet équipement enzymatique ; ce qui augmente les risques des intoxications graves.

Si le pouvoir cancérigène du nitrite est très discuté, la formation des nitrosamines à pouvoir cancérigène est par contre indiscutable et est possible à partir de nitrite et d'amines secondaires et même tertiaires. Cette formation se produit dans le tube digestif du consommateur [46].

VI.3. Détection de nitrite

Les nitrites et nitrates sont rarement analysés séparément parce qu'on ne peut pas trouver l'un sans trouver l'autre dans un milieu donné. Par conséquent, la majorité de recherches repose sur les interconversions, particulièrement la réduction chimique de l'ion nitrate pour former l'ion nitrite qui est plus réactif. L'essor des techniques d'analyse de ces ions devient de plus en plus important à cause des problèmes environnementaux qui résultent de leur usage excessif, on trouve : Les méthodes spectroscopiques, la chromatographie ionique et les méthodes électrochimiques qui fait l'objet de cette étude.

L'ion nitrite peut être oxydé ou réduit par différents types d'électrodes comme le carbone vitreux et le carbone graphite...etc. Même si de nombreuses applications sont envisageables à l'aide des électrodes conventionnelles, leur mise en œuvre directe dans des milieux complexes se heurte à des problèmes de surface (salissures...) et à un manque de sélectivité. Afin de résoudre ces problèmes, de nouvelles stratégies destinées à modifier la surface des électrodes furent envisagées pour augmenter leur sensibilité. Il a été aussi montré que ceci peut être réalisé

en introduisant un oxyde métallique approprié dans le milieu. A titre d'exemple, G. Zhang et al. ont préparé une encre électronique à base de nanoparticules de CuO mélangée avec des nanotubes de carbone (MWCNT) puis imprimé uniformément sur une électrode sérigraphiée (SPE). Les électrodes modifiées sont utilisées pour la détection sans du NO_2^- . Il s'est avéré que l'incorporation de CuO-MWCNT dans l'électrode améliore la sélectivité et la stabilité du capteur de nitrite [47].

V. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons, tout d'abord, présenté les capteurs électrochimiques ainsi leurs propriétés à savoir, sélectivité, stabilité et sensibilité.

Ensuite, nous avons montré les différents matériaux conducteurs pouvant être utilisés comme électrode (or, platine, argent, carbone, etc.). Mais dans un souci d'élaboration de capteurs peu coûteux, les électrodes de carbone se sont montrées être un très bon compromis propriétés/prix. L'utilité de fonctionnaliser ce type de surface a été exposée, les oxydes métalliques comme le CuO ont été choisis comme matériaux modificateurs pour leurs apports en termes de limite de détection et de sélectivité. La détection de nitrite a été choisie vu leur toxicité et son impact sur l'environnement et sur la santé humaine.

Références bibliographiques

-
- [1] S. Amra, « Conception et optimisation de capteurs ampérométriques pour la détection de composés organiques ou minéraux », thèse de doctorat, université A.Mira de Bejaia, (2021).
- [2] L. Oularbi « Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques », thèse de doctorat, Sorbonne Université cotutelle Université Hassan II de Casablanca Maroc, (2018).
- [3] B. khadro, « Conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles », thèse de doctorat, université de Lyon 1, (2008).
- [4] J. R. Stetter et J. Li, *Chemical Review*, a 108 (2008) 352-366.
- [5] O. Hamouma « Préparation de revêtements de polymères conducteurs fonctionnels sur un support flexible isolant. Application à la détection d'un gaz », université A.Mira de Bejaia, (2019).
- [6] O. Dominguez Renedo, M. A. Alonso-Lomillo, M. J. Arcos Martinez, *Talanta*, a 73 (2007) 202–219.
- [7] A. Chen, S. Chatterjee, *Chemical Society Reviews*, a 42 (2013) 5425-5438.
- [8] S.B. Saban, R.B. Darling, *Chemical*, a 61 (1999) 128-137.
- [9] R.N. Adams, *Analytical chemistry*, a 30 (1958) 1576.
- [10] L. Hernández, P. Hernández, M. H. Blanco, et M. Sanchez, *Analyst*, a 113 (1988) 41-43.
- [11] K. E. Heusler, *Chem*, a 73 (1969) 1098-1098.
- [12] G. Aragay, J. Pons, A. Merkoçi –Based, *Chemical Reviews*, a 111 (2011) 3433–3458.
- [13] K. Mangold, F. Meik, K. Jüttner, *Met*, a 144 (2004) 221-227.
- [14] J.Chen, C. O. TOO, G. Wallace, G. F. Swiegers, B.W. Skelton, A. H. White, *Electrochim*, a 47 (2002) 4227.
- [15] S. Bettayeb, « Modélisation et optimisation d'un capteur à électrode modifiée pour le dosage du peroxyde d'hydrogène », mémoire de magister université A.MIRA de Bejaia, (2013).
- [16] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos et J. L. Brédas. *Nature*, a 397 (1999) 121-128.
- [17] M. Ghapanvari, T. Madrakian, A. Afkhami, et A. Ghoorchian, *Electrochem.*, a 50 (2020) 281-294.
- [18] W. Cheng, *RSC Adv, chemistry*, a 7 (2017) 6950-6956.

-
- [19] H. Heidari, E. Habibi, *Microchim, a* 183 (2016) 2259-2276.
- [20] R. G. Smith, N. D'Souza, S. Nicklin, *Analyst, a* 133 (2008) 571-584.
- [21] J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*, (1985).
- [22] S.Amra, T.Batailleb, S.Bourouin, M.Bourouinaa, D.Hauchardb , *electroanalysis, a* 32 (2020) 1-9.
- [23] D.Ait abdesselam , R. Aitout, A.Zaabar, D.Oukil, L.Makhloufi, *surface review and letters, a* 28 (2021) 2150015 .
- [24] M.Sara, *Devant, chemistry,a* 96 (2015) 25.
- [25] P Samarasekara, N T R N Kumara, N U S Yapa, *Academia, a* 18 (2006) 2417-2420.
- [26] L. Cao, J. Kiely, M. Piano, R. Luxton, *Materials, a* 12 (2019) 12071126.
- [27] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R.Salunkhe, V.S. Jamdade, C.D. Lokhande, *Elsevier, a* 492 (2010) 26-30.
- [28] A. K. Sebhatu, G.K. Weldegebriel, S.Sagadevan, N.N. Tran, V.Hessel, *chemosphere, a* 300, (2022), 134623.
- [29] G. Filipič, U. Cvelbar, *Nanotechnology, a* 23-19, (2012) 194001.
- [30] A.Thobor, J.F. Pierson, *a* 57 (2003) 3676-3680.
- [31] S. Sabbaghi, H. Orojlou, M.R. Parvizi, R. Saboori, M. Sahooi, *Nano Dimension .a* 3 (2012), 69-73.
- [32] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, *Acta Materialia* 53 (2005) 5151-5159.
- [33] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, *Chem, a* 104 (2004) 4063-4104.
- [34] JTP. Lima, *chemistry, a* 72 (2012) 724–803.
- [35] G. Manai. «Auto-assemblage des nanoparticules métalliques orienté par des polymères peptidiques». Thèse de doctorat, université de Toulouse, (2020).
- [36] S.Palussiere, «la synthèse de nanoparticules de CuO par voie organométallique à l'assemblage de matériaux énergétiques Al/CuO», thèse de doctorat, université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, (2019)
- [37] S. Johnson Jeyakumar, M. Jothibas *Optik, chemistry, a* 183(2019) 698-705.
- [38] Q. Zhang, K. Zhang, D.Xu, G.Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, *Progress in Materials Science, a* 60 (2014) 208-337.
- [39] J. Zhu, H. Bi, Y. Wang, X. Wang, X. Yang, L. Lu, *Materials Chemistry and Physics, a* 109 (2008) 34–38.

-
- [40] J. Gounder Thangamani, S.K. Khadheer Pasha, *Chemosphere*, a 277 (2021) 130237
- [41] M. Chen, C. Hou, D. Huo, M. Yang, et H. Fa, *Appl. Surf. Sci.*, a 364 (2016) 703-709.
- [42] C. Gu, Q. Wang, L. Zhang, P. Yang, Y. Xie, J. Fei, *Actuators B Chem.*, a 305 (2020) 127478.
- [43] Z. Yang, J. Feng, J. Qiao, Y. Yan, Q. Yu, K. Sun, *Anal. Methods*, a 4(2012) 1924-1926.
- [44] T. Casier « Rôle des Procaryotes dans la dynamique du nitrite dans la Seine », thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie, (2015).
- [45] A. Ourari, B. Ketfi, S.I.R. Malha, A. Amine. *Chem*, a 797 (2017) 31–36.
- [46] L. Idrissi, «étude et developpement de nouvelles methodes electrochimiques pour la determination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium», thèse de doctorat, université mohammed v – agdal, (2006).
- [47] Z.Guangliang, P.Peng, Y. Zhengchun, N. Huimin, L. Jun, Z. Cong, M. Jiaojie, S. Yanfei, B. Qiwen, W. Jun, b. Gang Lic, L. Zhenyu, *Microchemical*, a 159 (2020) 105439.

Chapitre II :
Matériels et méthodes

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel et les méthodes utilisées pour l'élaboration de notre électrode CG/CuO, en décrivant la synthèse de CuO par voie hydrothermale. Nous décrivons également les mesures faites pour la détection de nitrite (NO_2^-) par les électrodes composites, ainsi que les différentes techniques d'analyses qui ont servi à la caractérisation de la poudre de CuO.

II. Conditions expérimentales

II.1. Produits utilisés

Les produits utilisés dans notre travail sont résumés dans le tableau I.1.

Tableau II.1. Liste des produits chimiques utilisés.

Nom	Formule	Masse molaire (g.mol^{-1})	Pureté	Qualité
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	99%	Rectapur
Sulfate de cuivre pentahydrate	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.68	> 99%	Biochem Chemopharma
Acide sulfurique	H_2SO_4	98.08	98%	Biochem Chemopharma
Phosphate de potassium monobasique	KH_2PO_4	136.09	> 99.5	Biochem Chemopharma
Hydrogénophosphate de potassium	$3\text{H}_2\text{O}$	228.23	> 99%	Biochem Chemopharma
Nitrite de sodium	NaNO_2	69	> 97%	Biochem Chemopharma
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	$\geq 99.8\%$	Honeywell
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58.08	99.9%	Biochem Chemopharma
Chlorure de potassium	KCl	74.55	> 99.5%	Biochem Chemopharma
Acide chlorhydrique	HCl	36.46	> 35%	Biochem Chemopharma
Ferricyanure de Potassium	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	329.26	> 99%	Labosi
Ferrocyanure de potassium	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	422.41		Labosi

II.2. Synthèse hydrothermale de CuO

Les nanoparticules de CuO ont été synthétisées par la méthode hydrothermale. 5mL d'une solution de NaOH (0,1M) a été ajouté goutte à goutte à une solution de CuSO₄ (0.1 M, 12,5 mL) en présence d'agitation, pendant 10 min à température ambiante, le mélange a été transféré dans un flacon de téflon de capacité de 25ml pendant 24h à 100°C. Les nanoparticules obtenues ont été lavées puis séchées à 60°C pendant 24h, ensuite la poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 4h [1].

La Figure II.1 montre schématiquement la synthèse hydrothermale des nanostructures de CuO.

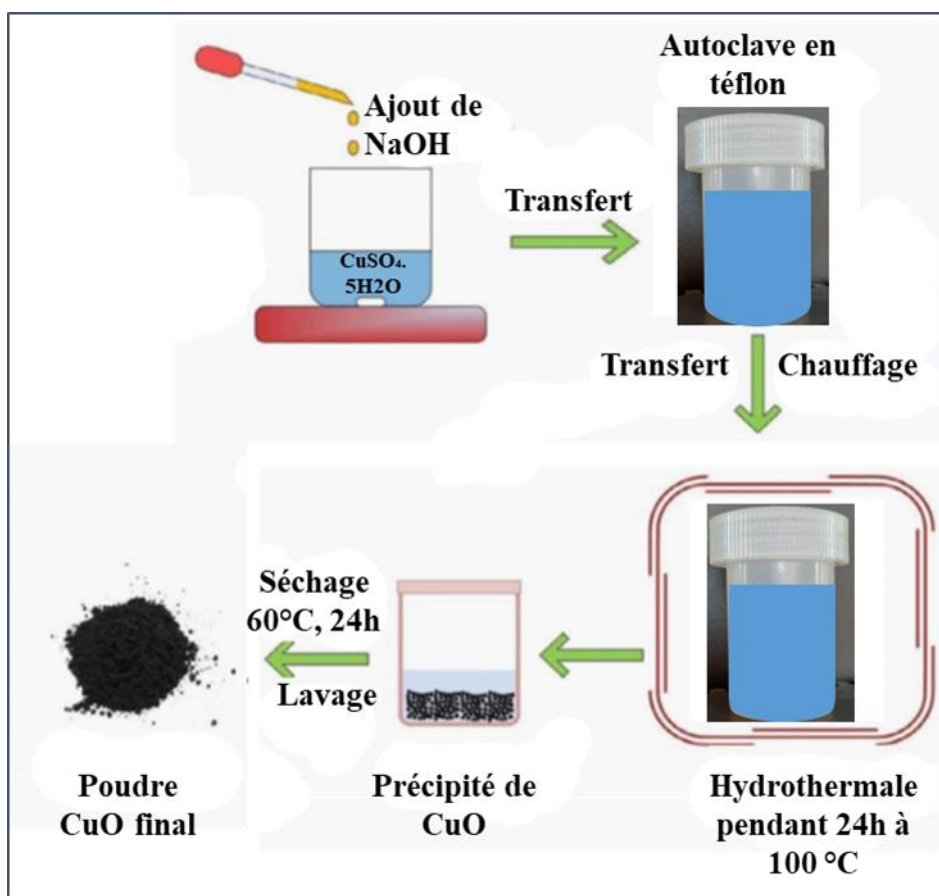


Figure II.1. Schématique de la synthèse hydrothermale des nanostructures de CuO [1].

II.3. Préparation des électrodes

La fabrication du capteur a été faite en deux étapes dans une électrode classique à cavité de 0,221 cm². Nous avons commencé par la préparation des pâtes, en mélangeant soigneusement dans un mortier en céramique (figure II.2) une quantité bien définie de poudre de graphite CG avec l'huile de paraffine solide et le CuO synthétisé jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Il est très important de mentionner que la bonne homogénéité de la pâte de carbone (environ

30minute de mélange) est un paramètre clé pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

Les pourcentages des composés de la pâte à carbone utilisés dans notre travail sont les suivantes

- Carbone graphite CG (60%) avec paraffine (15%) et CuO (25%).
- Carbone graphite CG (70%) avec paraffine (15%) et CuO (15%).
- Carbone graphite CG (75%) avec paraffine (15%) et CuO (10%).

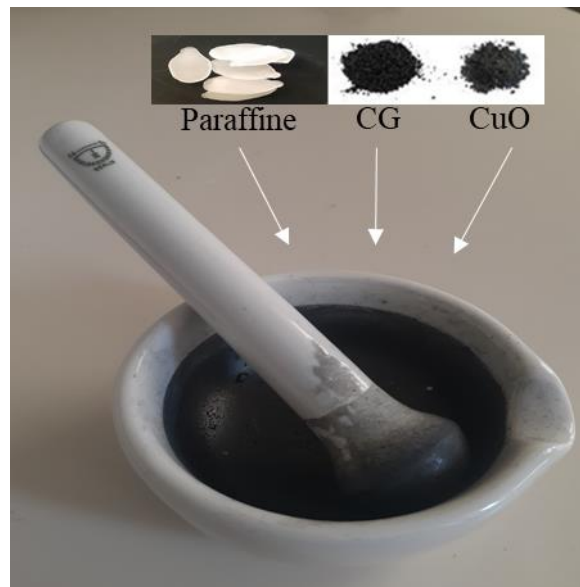


Figure II.2 : image d'un mortier en céramique.

En deuxième étape on passe au remplissage des électrodes. Il faut bien nettoyer la cavité de l'électrode en téflon avec de l'eau et de l'éthanol à l'aide d'un bain ultrason et bien séché avant le remplissage. La pâte à carbone préparée précédemment est ensuite introduite dans la cavité de section cylindrique $0,221\text{cm}^2$ (figure II.3). Le contact électrique est établi au moyen d'un fil en cuivre.

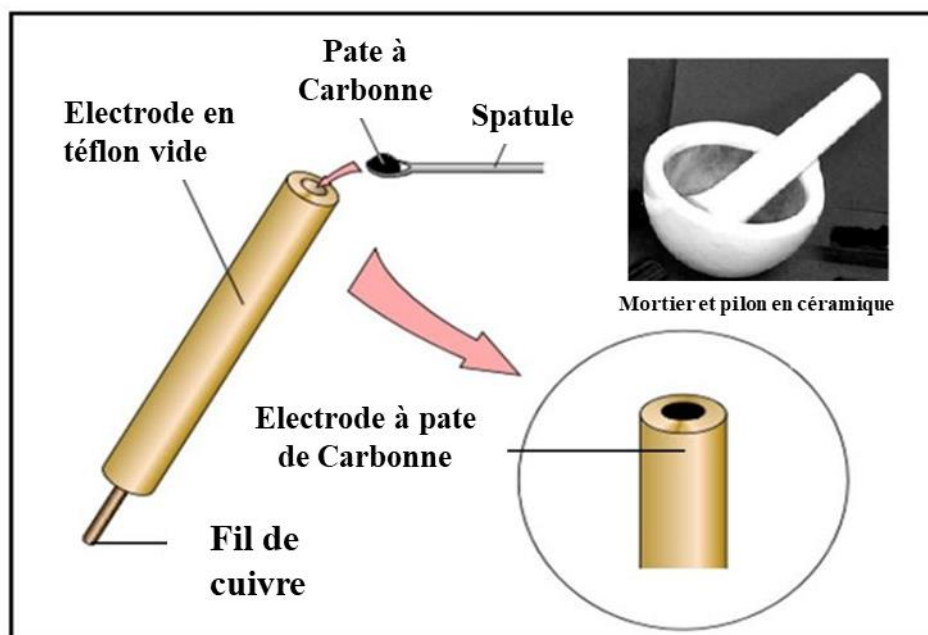


Figure II.3. Préparation et remplissage de l'électrode à pâte de carbone [2].

II.4. Les conditions expérimentales de détection

La détection de nitrite sur les différentes électrodes modifiées a été réalisée par voltamétrie cyclique, en étudiant l'effet de plusieurs paramètres (type du matériau, pH, l'électrolyte support, le temps d'accumulation, la composition massique, la vitesse de balayage et la concentration de nitrite) sur la réponse électrolytique de CG/CuO vis-vis de nitrite.

Le protocole général de détection adopté lors de cette étude est divisé en deux étapes :

- Etape d'analyse électrochimique qui consiste ensuite à placer les deux autres électrodes (contre électrode de platine et électrode de référence ESS) pour détecter et quantifier l'analyte présente dans la solution à analyser.

II.5. Mesure de détection

II.5.1. Cellule électrochimique

Les études expérimentales de CG/CuO vis-à-vis de la détection de nitrite faites dans un cristalliseur de 50ml, à une température ambiante dans un milieu aéré, qui comporte trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode décrites sur la (Figure II.4).

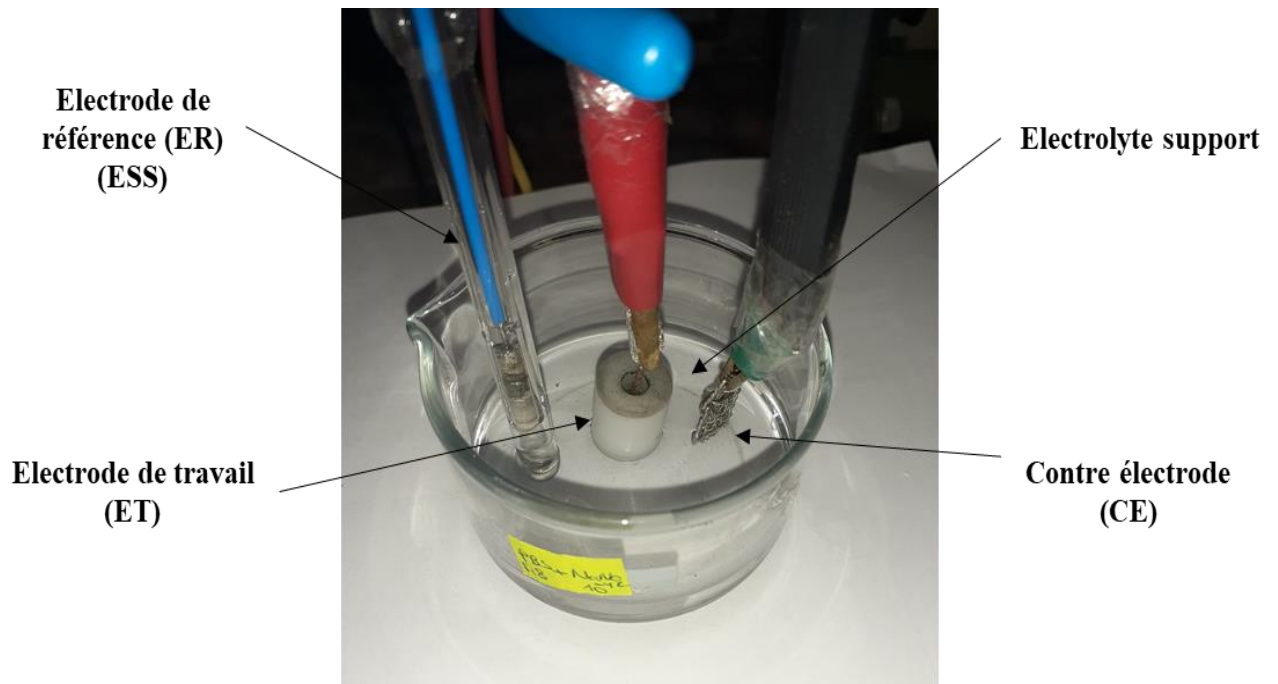


Figure II.4 : La cellule électrochimique réalisée.

- ***Electrode de travail***

Nous avons utilisé comme électrode de travail une pâte de carbone graphite modifiée compactée dans un embout en Téflon de section cylindrique de $0,221\text{cm}^2$.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif jusqu'à l'obtention d'une surface lisse et brillante (Figure II.5).



Figure II.5 : Electrode de travail utilisée.

- **Electrode de référence**

L'électrode de référence utilisée pour l'étude électrochimique est une électrode au sulfate de mercure (ESS) saturée au sulfate de potassium (K_2SO_4). 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. Le potentiel de cette électrode est : $E_0 = 0,656 \text{ V /ENH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure II.6).

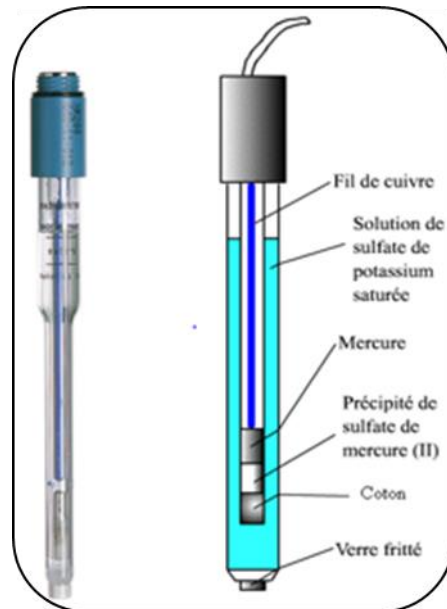


Figure II.6 : Electrode de référence utilisée [3].

- **La contre électrode**

La contre électrode utilisée est une grille de platine permettant le passage du courant vers le circuit extérieur (Figure II.7).



Figure II.7 : Electrode auxiliaire utilisée.

II.5.2. Montage électrochimique

Le montage expérimental que nous avons utilisé (Figure II.8) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un Potentiostat/ Galvanostat de type Voltalab PGZ 100, piloté par un ordinateur qui enregistre les données.



Figure II.8. Photographie du montage électrochimique.

III. Techniques de caractérisations

III.1. Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure d'un flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes pour l'oxydation et la réduction du composé (Figure II.9) [4].

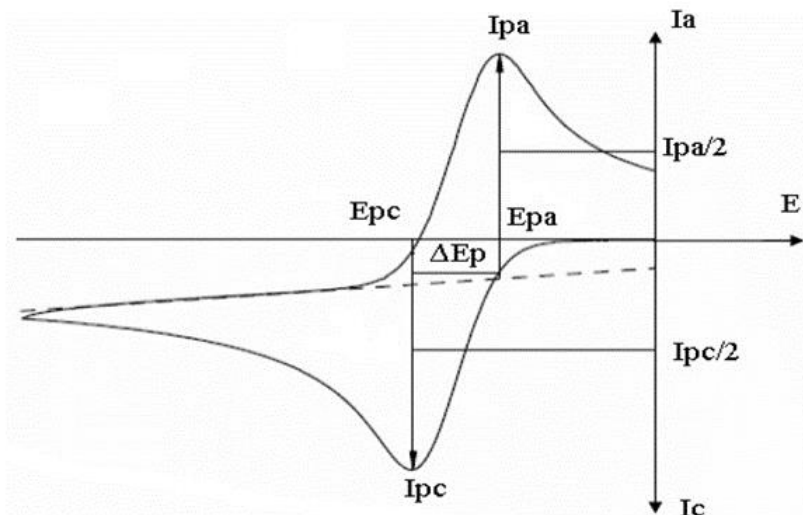


Figure II.9. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface d'électrode.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la (Figure II.9). Avec :

➤ I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique ;

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques ;

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

Si :

Le courant $i < 0$ ($E < E_{eq}$ courant cathodique) : Il y aura une réduction des espèces présentes dans la solution (formation d'une couche sur la surface de l'électrode de travail).

Le courant $i > 0$ ($E > E_{eq}$ courant anodique) : Il y aura une oxydation (dissolution des espèces réduites auparavant).

III.2. La spectroscopie IR

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements et donner des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge situé entre 4000 et 400cm^{-1} excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors l'identification d'un matériau de composition chimique et de structure donnée, sera caractérisé par un ensemble de bandes d'absorption.

- ***Préparation de l'échantillon***

L'échantillon utilisé pour la caractérisation IR est sous forme de pastilles préparées en mélangeant 0.6 mg de la poudre à caractériser avec 99.4 mg de KBr. La mise en forme se fait à l'aide d'un pressage uniaxial, sous une pression de 10 tonnes pendant 2 à 4 min.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400.

III.3. La diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est plus restreint : [0,1-10 Å] [5].

Cette technique non destructive, permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon et d'identifier les phases présentes. L'échantillon est irradié par un faisceau incident de rayons X dont on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre les deux faisceaux [4].

Donc la technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du matériau.

- ***Principe***

Un faisceau monochromatique incident de rayons X est focalisé sur l'échantillon à caractériser. Il ne peut y avoir de phénomène de diffraction, que lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires (distances entre les plans réticulaires de la même famille, définie par les indices de Miller (hkl) dans un réseau cristallin).

Pour avoir des interférences constructives à partir du faisceau diffracté, le facteur de structure doit être maximal, cette condition de diffraction illustrée dans la Figure II.10, peut être expliquée de la façon suivante : lorsque deux faisceaux de longueurs d'onde λ sont réfléchis par des plans atomiques d'une même famille (hkl) de distance inter réticulaire d_{hkl} , il n'y a pas d'interférences constructives et donc de diffraction sauf si la différence de chemin parcouru par

les deux faisceaux est égale à $n\lambda$, où n est un entier supérieur ou égal à 1. Cette différence de marche (différence de chemin), représentée en rouge et vert sur la Figure II. 10, est égale à $2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$, ce qui conduit à la loi de Bragg [4].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.1})$$

Ou ;

- λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident
- d_{hkl} : la distance interarticulaire caractérisant la famille de plans réparés par l'indice hkl .
- n : c'est entier.
- θ : est l'angle de diffraction.

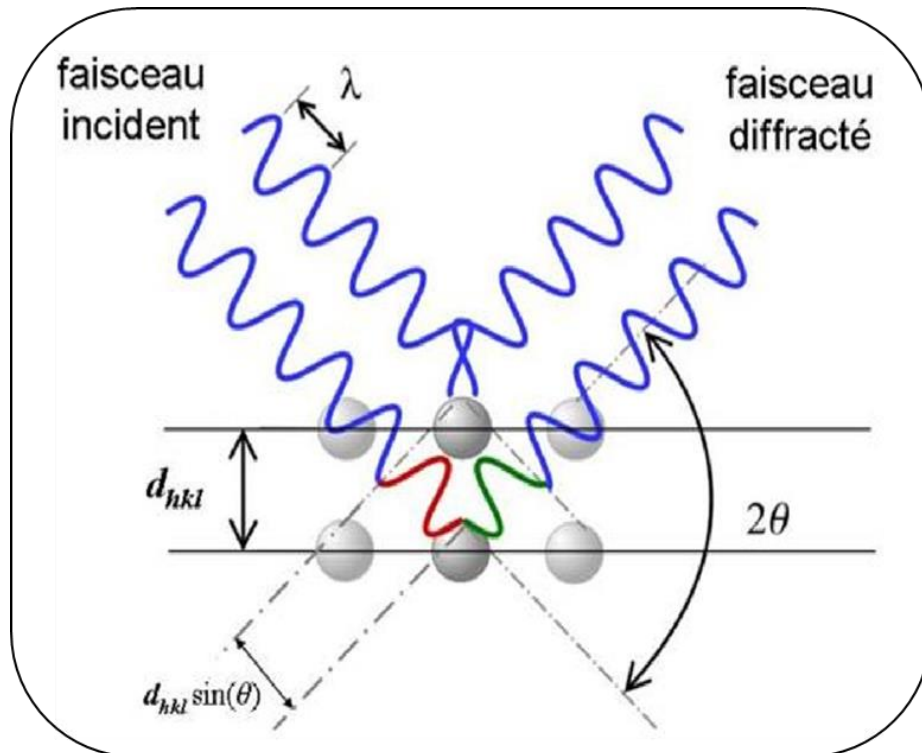


Figure II.10 : Schéma de Comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg.

Références bibliographiques

- [1] J. G. Thangamani, S.K. Khadheer Pasha «Hydrothermal synthesis of copper (II) oxide-nanoparticles with highly enhanced BTEX gas sensing performance using chemiresistive sensor », *Chemosphere* 277 (2021) 130237.
- [2] I. Abdou, « Développement et comparaison de techniques analytiques pour le dosage de polluants et de micropolluants dans l'eau », Thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar-Batna 1, (2020).
- [3] M.Araoune et N. Chouchou, Elaboration d'électrodes à pâte de carbone modifiée par des catalyseurs de cobalt et cuivre supportés. Application à la détection électrocatalytique de l'acide urique et des sulfites, université Bejaia (2015).
- [4] S. Andreia, J. Popescu «Filme minces de dioxyde de titane déposés sur titane par microstructure et biocompatibilité », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [5] A. Bejaoui, «capteurs à base des couche minces d'oxyde de cuivre (II) : optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz», Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage, (2013).

Chapitre III :
Résultats et discussions

I. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. La première partie est consacrée à la caractérisation structurale des nanoparticules de CuO synthétisées et la deuxième partie sera consacrée à la détection de nitrite.

II. Caractérisation structurale des nanoparticules de CuO

Les nanoparticules de CuO ont été synthétisées par la méthode hydrothermale selon le protocole cité dans le chapitre II.

Afin d'obtenir des informations structurales sur le matériau CuO synthétisé, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons-X et la technique d'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

II.1. Caractérisation et analyse structurale par infrarouge

Le spectre IR a été enregistré dans l'intervalle allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.1. Le spectre montre les caractéristiques suivantes : les pics 438 cm^{-1} (étirement symétrique Cu-O), 558 cm^{-1} (étirement asymétrique Cu-O) et 664 cm^{-1} (agitation Cu-O) impliquent la présence d'un groupe oxyde métallique dans l'échantillon [1,2]. La liaison métal-oxygène est observée à 1534 cm^{-1} (M-O basculant hors du plan) indique la formation de CuO à partir de sulfate de cuivre [3].

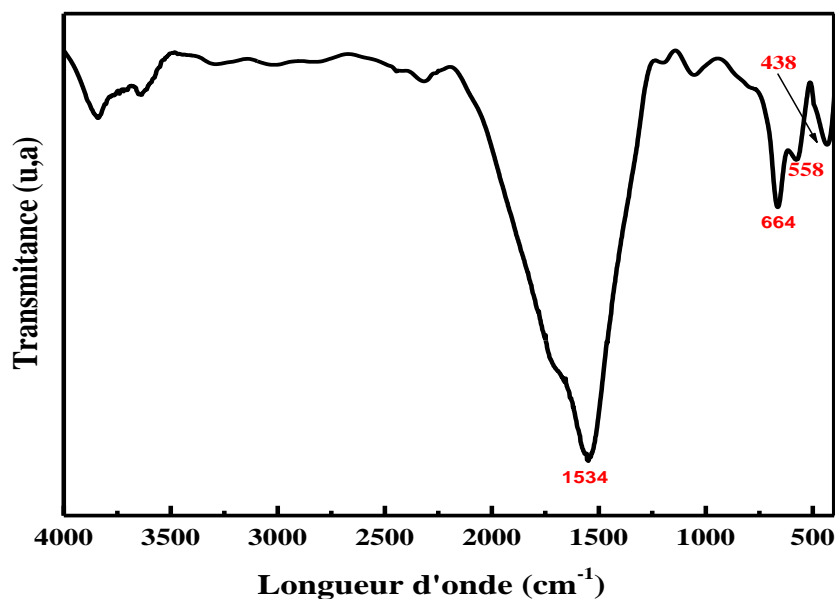


Figure III.1 : Spectre Infrarouge obtenu pour la poudre de CuO.

II.2. Analyse par diffraction des rayons X

Afin de confirmer les résultats obtenus par IR sur la poudre CuO synthétisée, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X. La Figure III.2 présente le diffractogramme obtenu de l'échantillon CuO étudié. Nous avons observé des pics de diffractions situés à $2\theta=35,2^\circ$, $36,2^\circ$, $38,5^\circ$, $48,7^\circ$, $53,9^\circ$, $58,8^\circ$, $61,5^\circ$, $66,6^\circ$, $68,2^\circ$, $74,6^\circ$, $75,18^\circ$ pour des balayages d'angles 2θ compris entre 0° et 80° . La position des pics observés correspond à la structure de CuO [2].

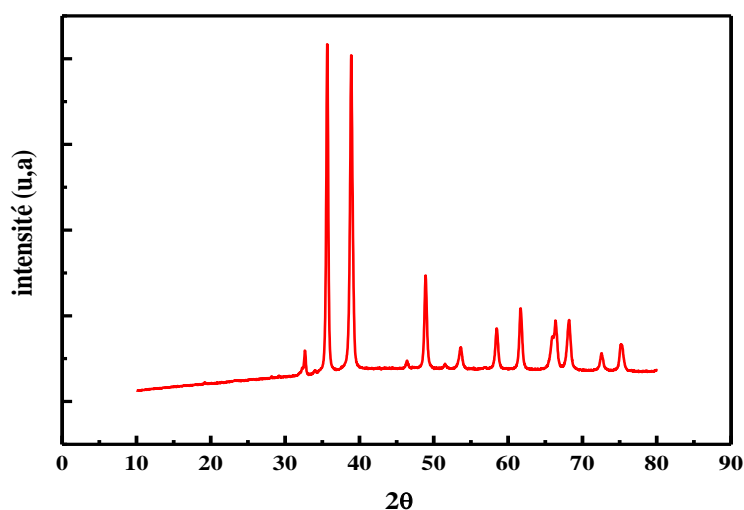


Figure III. 2 : Spectres de Diffraction des Rayons X de CuO.

II. Étude de voltampérométrie cyclique des EPCs

II.1. Activation et étude de comportement électrochimique des EPCs

La voltampérométrie cyclique a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique des EPCs vis-à-vis de la détection des nitrites. Un prétraitement électrochimique (activation électrochimique) a été effectué pour nettoyer la surface des électrodes de travail avant chaque utilisation afin d'améliorer sa sensibilité et sa sélectivité dans les analyses voltammétriques [4]. Il consiste à réaliser une dizaine de cycles voltammétriques à une vitesse de balayage de 10 mV/s dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M et la surface mise en contact des électrodes est $S=0,221\text{cm}^2$. La polarisation anodique ou cathodique effectuée à des potentiels extrêmes [-0,9-1,2V] [5].

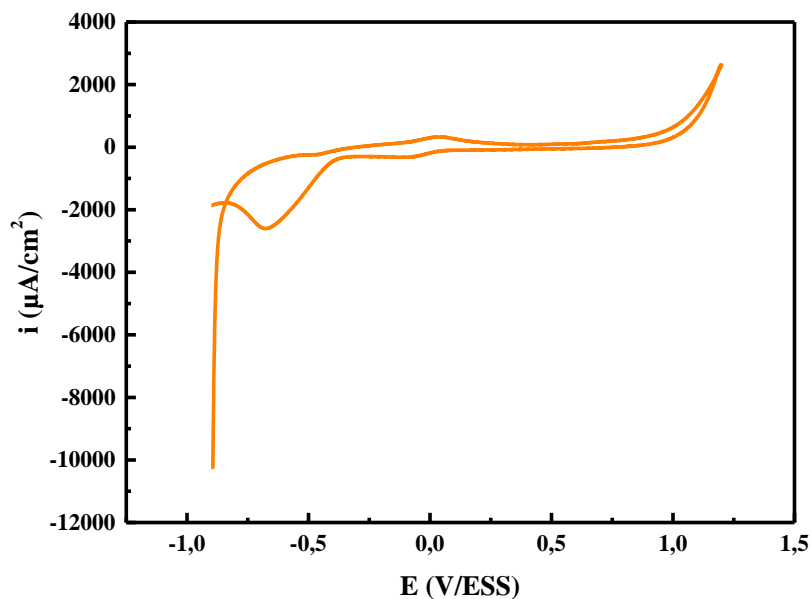


Figure III.3 : VC de l'activation de CG/CuO dans H_2SO_4 (0,5M) avec $v=10mV/s$.

Après un processus d'activation de l'électrode CG/CuO, nous avons passé à l'étude de son comportement électrochimique dans une solution de ferri-ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ de $10^{-3}M$ préparée dans KCl 0,1M (la figure III.3), la présence de deux pics oxydation/réduction caractéristiques au couple OX/Red ferri/ferro est bien définie avec $I_{pa}=49.6\mu A$ et $I_{pc}=31.9\mu A$.

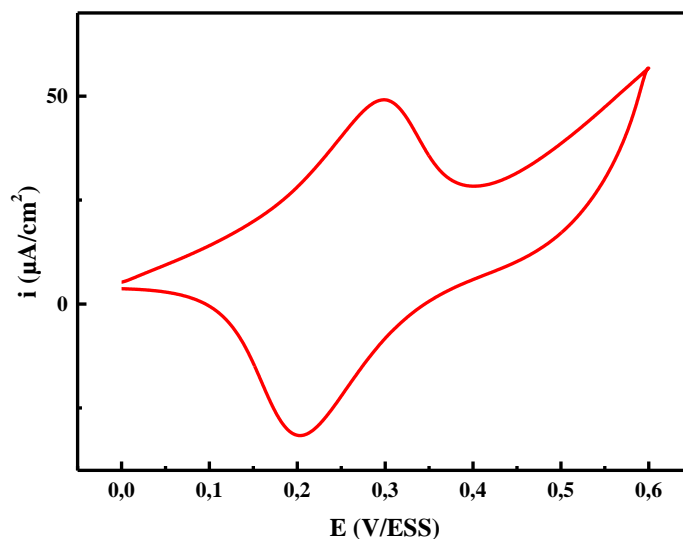


Figure III.4 : Voltammogramme cyclique de comportement de CG/CuO dans $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ de $10^{-3}M$ préparé dans KCl 0,1M avec $v=10 mV/s$.

II.2. Etude de l'effet du matériau

La détection de nitrite (NO_2^-) a été testée sur différentes électrodes dans le milieu PBS=0,1M à pH=5,8 avec une vitesse de balayage $v=10\text{mV/s}$, la concentration en NO_2^- est de 10^{-4}M et la surface mise en contact des électrodes est $S=0,221\text{cm}^2$. La variation de la densité de courant d'oxydation en fonction du potentiel des électrodes de travail est représentée sur la figure III.4.

Les résultats montrent que l'électrode de CG/CuO présente une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la détection de NO_2^- , le pic d'oxydation est observé aux alentours de 0,32 V/ESS avec une densité de courant de $177,08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la figure III.5(1)), comparativement à celle de CG non modifiée qui enregistre un pic d'une valeur de 0,28 V/ESS avec également une densité de courant inférieure de $59,55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la figure III.5(2)). Ceci indique que le pic obtenu s'agit bien du pic d'oxydation de NO_2^- .

Afin de s'assurer que la réponse de l'électrode CG/CuO correspond à l'oxydation de NO_2^- , un test a été effectué dans le tampon PBS (0,1M à pH=5,8) en absence de NO_2^- (la figure III.5(3)). On remarque que l'électrode n'enregistre aucun pic.

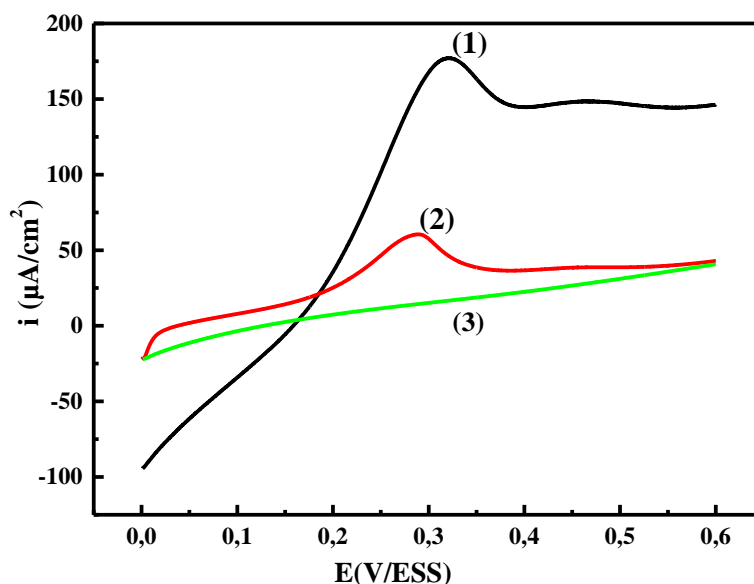


Figure III.5 : Voltampérogrammes de détection de nitrite ($[\text{NO}_2^-]=10^{-4}\text{M}$, PBS (0,1M et pH=5,8)), sur une électrode de CG modifiée (1) et non modifiée (2) et CG dans PBS 0,1M et pH=5,8 (en absence de nitrite) (3).

II.3. Etude de l'effet du pH du milieu de détection

Dans la plupart des cas le pH est un facteur important influençant les réactions électrochimiques. L'effet du pH sur le comportement électrochimique du CG/CuO (CG (60 %), CuO (25 %)) vis-à-vis de la détection de NO_2^- a été étudié en utilisant le tampon phosphate (0,1 M) pour ajuster le pH (2, 4, 5.8 et 7) du milieu électrolyte. La concentration de NO_2^- a été fixée à 10^{-4}M , Les voltampérogrammes cycliques de la détection de NO_2^- ont été tracés dans la gamme de potentiel allant de 0 à 0.6V/ESS à une vitesse de balayage de 10mV/s, après un temps d'accumulation de 1 min.

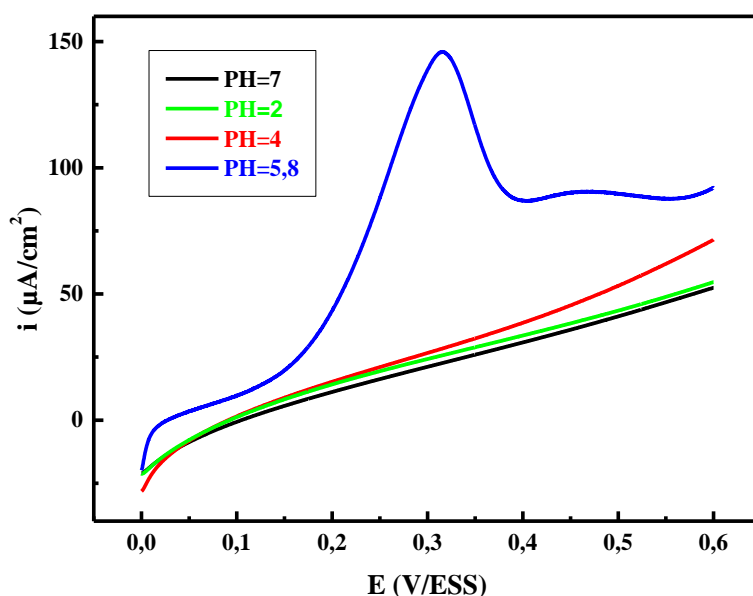


Figure III.6 : Voltampérogrammes cycliques de la détection de NO_2^- à différentes valeurs de pH, $[\text{NO}_2^-] = 10^{-4}\text{M}$; $v = 10$ mV/s.

D'après la figure III.6, l'intensité du courant de la réponse du CG/CuO vis-à-vis de la détection de NO_2^- est fortement influencée par le pH du milieu. On note qu'à pH= 2, 4 et 7 l'électrode CG/CuO est moins réactive et aucun pic d'oxydation n'est observé, en revanche un pic d'oxydation est enregistré à pH = 5,8 à un potentiel de (0,31 V) avec une densité de courant de $145,85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Par conséquent, un pH de 5,8 du milieu de détection a été choisi dans toutes les expériences de voltampérométrie.

II.2.3. Effet de l'électrolyte support

L'effet de l'électrolyte support sur l'intensité du pic d'oxydation des nitrites en utilisant l'électrode élaborée CG/CuO pré-activée dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 0,5M), a été étudié dans différents électrolytes support. Les milieux étudiés sont chlorure de potassium (KCl), le tampon phosphate (PBS =5,8) et le mélange de tampon phosphate avec le chlorure de potassium (PBS + KCl) à une concentration de 0,1 M. Les résultats de la détection de NO_2^- à une concentration de $10^{-4}M$ dans les différents milieux électrolytes sont présentés dans la Figure III.7.

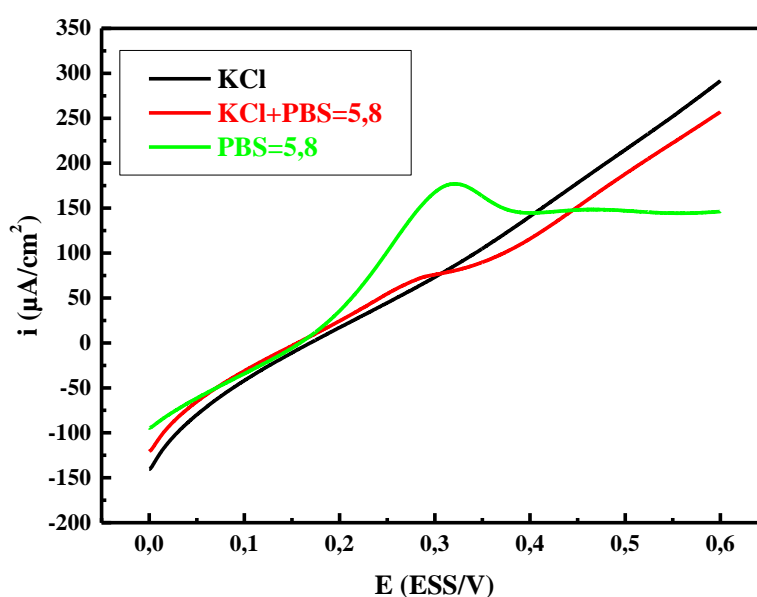


Figure III.7 : Voltammogrammes de CG/CuO obtenus dans différents électrolytes support (KCl, PBS=5,8, KCl+PBS=5,8), avec $v = 10$ mV/s et un temps d'accumulation de 1min.

Les résultats de cette étude montrent que la détection électrochimique de NO_2^- en utilisant une électrode de CG/CuO a été influencée par la nature de l'électrolyte support. En comparant les réponses obtenues avec les différents électrolytes, on observe que l'électrolyte tampon phosphate (0,1M, pH=5,8) permet d'obtenir une meilleure réponse pour le NO_2^- , avec un pic d'oxydation bien défini positionné à un potentiel de 0,3 V /ESS avec une intensité du courant 0,32 ($\mu A/cm^2$). Par conséquent, le tampon phosphate (0,1M, pH=5,8) a été choisi comme électrolyte support approprié dans toutes les expériences voltamétriques suivantes.

II.2.4. Effet du temps d'accumulation

Comme il est confirmé que les nitrites s'adsorbent à la surface de l'électrode de travail [6], l'influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation a été examinée, pour une solution de $[\text{NO}_2^-]$ avec une concentration d'ordre de 10^{-4}M . Le temps d'accumulation a été varié de 1 à 15 min. D'après la figure III.8, on remarque qu'en augmentant le temps d'accumulation, l'intensité du courant ne varie plus, d'ailleurs une parfaite superposition des voltampérogrammes obtenus a été observée. On peut conclure, que le temps d'accumulation n'a eu aucun effet notable sur le courant du pic d'oxydation des nitrites.

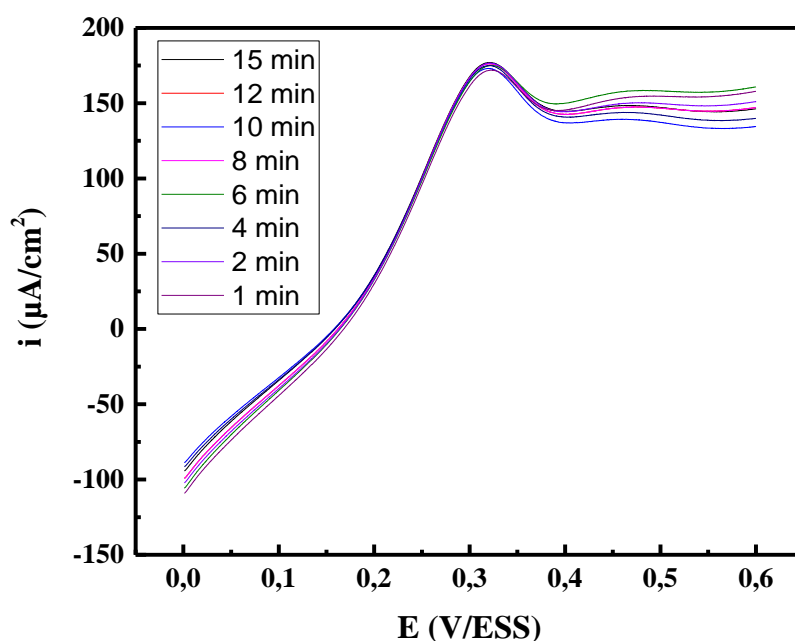


Figure III.8 : Voltammogrammes de CG/CuO obtenus à différents temps d'accumulation dans le PBS (0,1M pH=5,8) avec $[\text{NO}_2^-] = 10^{-4}\text{M}$.

II.2.5. Effet de la composition de CuO

L'effet de la quantité de catalyseur (CuO) incorporé dans la pâte de carbone, sur l'intensité du courant des pics d'oxydation a été étudié par VC. Pour cela, trois pâtes de carbone de composition différente (% en poids) ont été préparées : (i) poudre de graphite (60%), paraffine (15%) et CuO (25%), (ii) poudre de graphite (70%), avec paraffine (15%) et CuO (15%) et (iii) graphite CG (75%) avec paraffine (15%) et CuO (10%).

Comme la montre la figure III.9, la réponse en courant augmente en augmentant le pourcentage de CuO dans la pâte de carbone, elle atteint un maximum de (178,32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) à 25% CuO. Les avantages de la modification de notre électrode de travail (EPC) par notre catalyseur (CuO)

sont les suivants : augmentation des propriétés de la surface de l'électrode modifiée, augmentation du courant du pic d'oxydation et amélioration de la capacité de détection de notre composé (NO_2^-) [7,8]. En effet 25% de la teneur en CuO a été choisi pour toutes les expériences ultérieures.

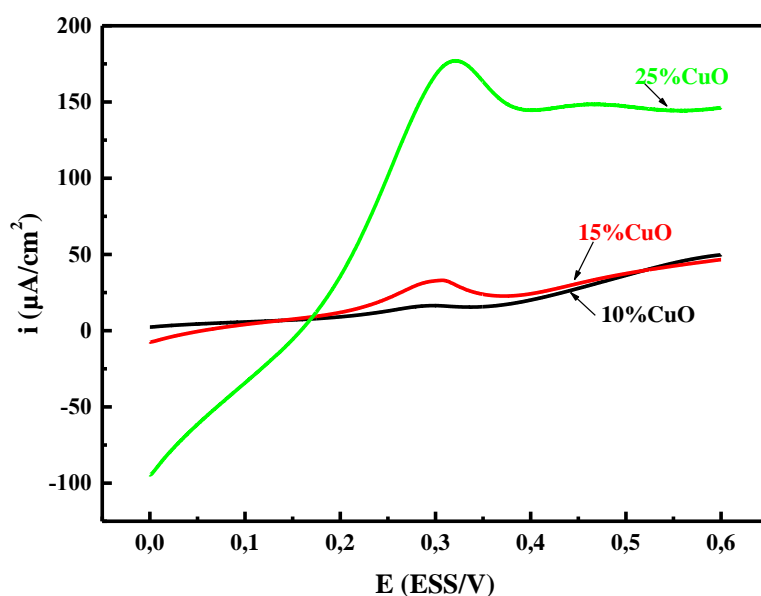


Figure III.9 : Voltampérogrammes d'oxydation des nitrites $[\text{NO}_2^-] = 10^{-4} \text{ M}$, PBS (0,1M, $\text{pH}=5,8$), sur EPC contenant différentes teneurs en CuO, $V=10 \text{ mV/s}$.

II.2.6. Effet de la vitesse de balayage

La figure III.10 (a) présente les voltamogrammes cycliques de l'oxydation des nitrites à différentes vitesses de balayage (2, 5, 10, 20, 30, 40 mV/s) sur CG/CuO, avec un temps d'accumulation de 1 min, dans une solution de PBS (0,1M, $\text{pH} = 5,8$) contenant 10^{-4} M de nitrite. On remarque que l'intensité des pics d'oxydation de nitrite augmente régulièrement avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les voltampérogrammes obtenus gardent la même allure générale, ils se déplacent légèrement vers un potentiel positif avec l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel ce qui témoigne d'une réaction rapide de transfert d'électron.

Des informations utiles impliquant le mécanisme électrochimique peuvent généralement être acquises à partir de la relation entre le courant du pic (I_p) et la racine carrée de vitesse de balayage de potentiel. Le courant du pic d'oxydation des nitrites (I_p) (figure III.10 (b)) augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage suivant la droite $y=74,13319 v^{1/2}$.

74,40235 avec un coefficient de corrélation $R^2=0,99724$. Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse [9].

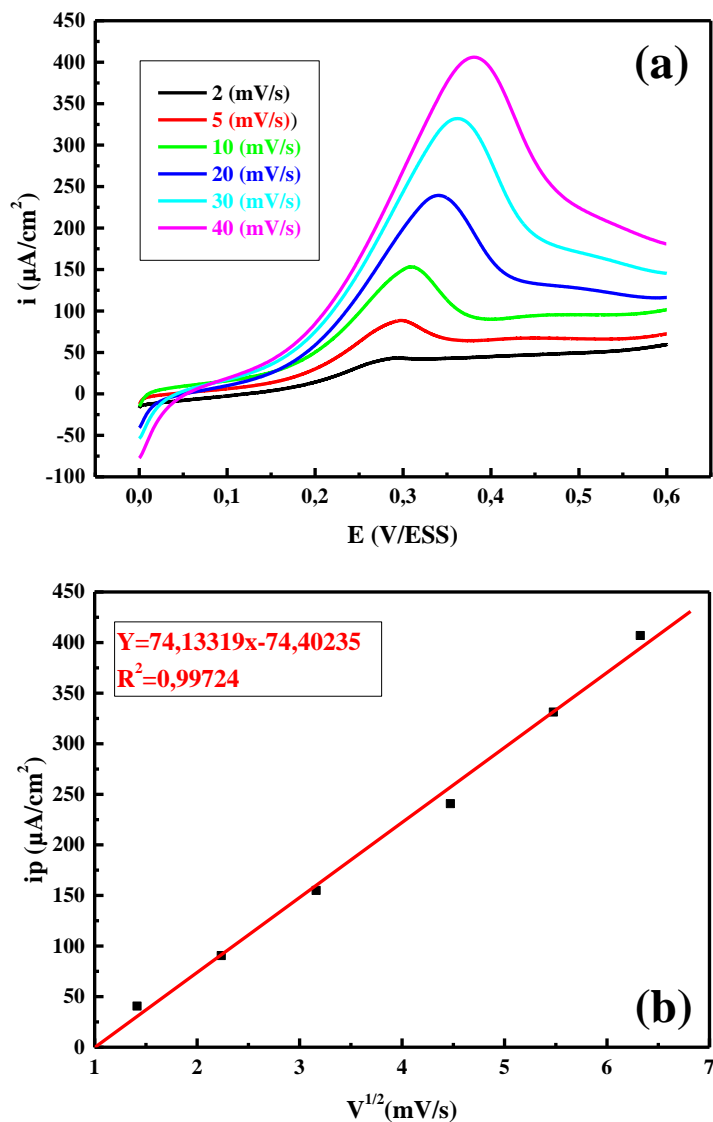


Figure III.10 : (a) VC de CG/CuO à différentes vitesses de balayage dans le PBS (0,1M pH=5,8) avec $[NO_2^-] = 10^{-4}M$;(b) courbe de variation d'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $I_p = f(V^{1/2})$.

II.2.7. Effet de la concentration

Des voltampérogrammes cycliques ont été réalisés pour différentes concentrations de NO_2^- dans une solution PBS (0,1M, pH =5,8), après un temps d'accumulation de $t = 1$ min, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

D'après la figure III.11 (a), on remarque clairement que l'intensité du pic anodique diminue avec la diminution de la concentration des nitrites. La figure III.11(b) ressent la corrélation linéaire entre la hauteur du pic d'oxydation des nitrites et sa concentration dans les conditions expérimentales optimales. Elle montre une gamme de concentrations allant de 3.10^{-8} M jusqu'à 7.10^{-4} M qui est une droite avec une bonne linéarité ($R^2=0,9996$).

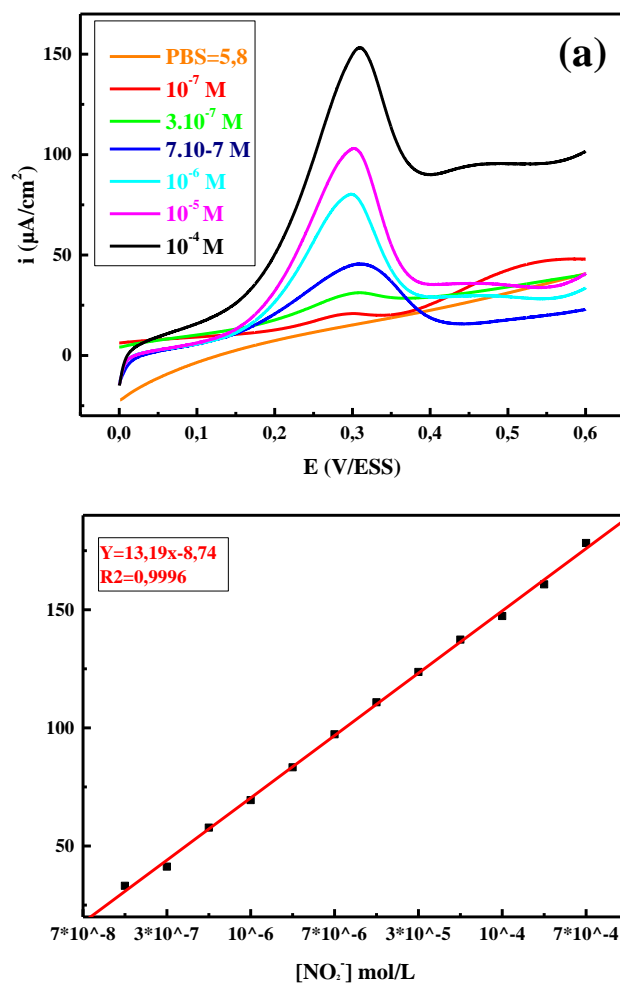


Figure III.11 : (a) Voltampérogramme de détection de nitrite à différentes concentrations sur l'électrode CuO. (b) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration de nitrite.

- **Détermination de la limite de détection**

La limite de détection est la plus petite concentration du composé à doser que la méthode analytique est capable de détecter. D'après les résultats obtenus dans la figure III.10, on voit

bien les pics d'oxydation de nitrite apparait à 0,3 V pour des différentes concentrations. Pour ce capteur la LOD de détection calculé est $4,24186.10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$.

La limite de détection a été estimée en utilisant l'équation suivante :

$$\text{LOD}=3S /m \quad (\text{III-1})$$

Avec :

S : L'écart type du blanc ; m : La pente de la droite de la courbe d'étalonnage.

Références bibliographiques

- [1] A.Sanger, A. Kumar, J. Jaiswal, R. Chandra, *Chemistry*. a236 (2016) 16-26.
- [2] K. J. Arun¹, A. K. Batra¹, A. Krishna, K. Bhat¹, M. D. Aggarwa, J. P. Francis³ *American*, a 74 (2015) 36-38.
- [3] J. Gounder Thangamani, S.K. Khadheer Pasha, *chemistry*, a 277 (2021) 130237.
- [4] N.S. Lawrence, E.L. Beckett, J. Davis, *Anal. Biochem.* 303 (2002) 1–16.
- [5] P. Taylor, I. Švancara, K. Vyt, I. Svancara, *Crit. Rev. Anal. Chem.* a 31 (2010) 37–41.
- [6] C.A. Caro, F. Bedoui, J.H. Zagal, *Electrochimica Acta*, a 47 (2002) 1489-1494.
- [7] G. Zhang, P. Pan, Z. Yang, H. Niu, J. Liu, C. Zhang, J. Meng, Y. Song, Q. Bao, J. Wei, G. Li, Z. Lia *Microchemical*, a 159 (2020) 105-439.
- [8] X. Lia, J. Ping, Y. Ying, b. Tr, *Trends in Analytical Chemistry nanocomposites*. 113 (2019), 1-12.
- [9] G. Bolat, Y.T. Yaman, S. Abaci, *B Chem.* a 255 (2018) 140–148.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré pour développer de nouvelles électrodes à base de pâte à carbone modifié avec des nanoparticules de CuO. Les nanoparticules de CuO ont été synthétisées par la méthode hydrothermale. L'identification de ces dernières a été faite par Spectrométrie Infrarouge à transformée de fourrier (IR) où nous avons vu des pics caractéristiques de CuO à des longueurs d'onde 438, 558, 664, 1534 cm^{-1} . Ces résultats ont été confirmés par la diffraction des rayons X (DRX) avec la présence des pics à $2\theta=35,2^\circ$, $36,2^\circ$, $38,5^\circ$, $48,7^\circ$, $53,9^\circ$, $58,8^\circ$, $61,5^\circ$, $66,6^\circ$, $68,2^\circ$, $74,6^\circ$, $75,18^\circ$ correspondant à la structure de CuO.

Les nanoparticules synthétisées ont été utilisées pour la modification de l'EPC afin de les explorer comme capteur de nitrites. Pour cela l'effet de plusieurs paramètres sur la réponse électrocatalytique de la détection de nitrite a été étudié.

Les EPCs ont été activées avant chaque utilisation, en effectuant un balayage de potentiel (5cycles) allant de 0,9 V à 1,2 V à une vitesse de 10mV/s dans une solution de (H_2SO_4 0,5M). L'électrode CG/CuO a présenté un caractère électrochimique important par rapport à l'EPC non modifiée avec une densité de courant de 177,08 et 59,55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement.

L'effet de l'électrolyte support sur la réponse électrocatalytique de l'électrode CG/CuO (25%) vis-à-vis de la détection de nitrite a été étudié dans différents milieux (PBS (0,1M pH=5,8), KCl (0,1M), PBS+KCl). La meilleure réponse enregistrée pour la détection de NO_2^- a été observée dans le milieu (PBS (0,1M pH=5,8) avec une densité de courant de 177,21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'oxydation de nitrite sur l'électrode CG/CuO a été effectuée à une valeur de pH=5,8. Dans ces conditions, le pic d'oxydation des nitrites sur les électrodes CG/CuO a un potentiel et une densité de courant situé aux environs de 0,31 V/ESS et 145,85 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement.

Par la suite, le temps d'accumulation de nitrite (10^{-4}M préparé dans le PBS (0,1M pH=5,8)) sur l'électrode du CG/CuO a été étudié. D'après les résultats exposés dans le chapitre III, on a conclu que le temps d'accumulation n'a aucun effet sur la détection de nitrite.

L'étude expérimentale a montré que l'EPCs modifiées par les particules de CuO à des différentes teneurs massiques 10%, 15% et 25%, présente une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la détection de NO_2^- , présentant des densités de courant 15,01, 34,76 Et 178,32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement, dans le milieu tampon à $\text{pH} = 5,8$. Les courbes de voltammétrie cyclique ont montré que l'électrode à CG/CuO (25%) exhibe la meilleure réponse de l'oxydation des nitrites.

L'étude de la cinétique d'oxydation de nitrite sur les électrodes CG/CuO (25%) a montré que les pics d'oxydation de NO_2^- se déplacent vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Les résultats ont montré que la réaction d'oxydation est régie par un transport de matière sous contrôle diffusionnel avec un coefficient de corrélation $R^2=0,99724$.

Dans les conditions optimales, le courant d'oxydation des nitrites variait linéairement avec la concentration sur la gamme 3.10^{-8} à 7.10^{-4} M avec une limite de détection de $4,24186.10^{-11}$ mol. L^{-1} . La méthode proposée a été appliquée avec succès pour déterminer la plus faible concentration de nitrite qu'on peut détecter et des résultats satisfaisants ont été obtenus.

Finalement, l'électrode CG/CuO (25%) peut être utilisée avec succès comme capteur de détermination de nitrite. Ainsi, les résultats obtenus sont prometteurs.

Résumé

Lors de cette étude, nous avons élaboré des électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par des nanoparticules d'oxyde de cuivre. Ces électrodes ont présenté une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la détection de nitrite. Les poudres de CuO préparées par la méthode hydrothermale ont été analysées par la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR) et par la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification et l'étude structurale du composé. L'analyse de IR et DRX ont révélé la présence d'un groupe oxyde métallique (CuO) formé à partir de sulfate de cuivre dans l'échantillon. Après avoir étudié les différents paramètres influençant le comportement électrocatalytique de nos électrodes tel que : l'effet ; du pH, du l'électrolyte support, du temps d'accumulation, de la teneur en oxyde de cuivre, de la vitesse de balayage, ainsi que l'étude de la concentration sur réaction d'oxydation de nitrite, on a conclu que l'électrode à base de pate a carbone modifiées par CG/CuO peut servir comme un bon capteur électrochimique des nitrites avec une limite de détection $4,24186.10^{-11}$ mol L⁻¹.

Abstract

During this study, we developed graphite carbon paste electrodes modified by copper oxide nanoparticles. These electrodes exhibited good electrocatalytic activity towards nitrite detection. The CuO nanoparticles prepared by hydrothermal method were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectrometry (IR) and X-ray diffraction (XRD) for identification and structural study of compounds. IR and XRD analysis revealed the presence of a metal oxide group (CuO) formed from copper sulfate in the sample. After having studied the different parameters influencing the electrocatalytic behavior of our electrodes such as: the effect of pH, support, accumulation time, copper oxide content, scanning speed, as well as the study of the concentration on reaction oxidation of nitrite it was concluded that the carbon paste electrode modified by CG/CuO can serve as a good electrochemical sensor of nitrites with detection limite $4,24186.10^{-11}$ mol L⁻¹.