



Mémoire de Master

Présenté par :

- Hachemi Imene
- IDRES Samah

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

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

**Conception et optimisation d'un capteur à base de
pâte à carbone pour la détection des ions nitrites.**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} . ISSAADI hamida	Chimie	Président
M ^r .ZIDANE youcef	Chimie	Examineur
M ^{me} . HAMOUMA Ouezna	Chimie	Encadrant

2022-2023

Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions le Bon Dieu, tout puissant, de nous avoir donné la force et la patience afin d'accomplir ce travail de fin d'étude.

Nous présentons nos remerciements les plus sincères au Dr HAMOUMA Ouezna, Encadrante de ce mémoire, pour avoir assuré l'encadrement de ce travail. Nous lui témoignons toute notre reconnaissance pour nous avoir guidé et prodigué des conseils au cours de ce travail. Merci Dr c'est grâce à vous qu'on a pu découvrir ce domaine fascinant qui englobe les capteurs électrochimiques.

Nous tenons à remercier les membres du jury pour leur présence, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à sa lecture et au jugement de sa valeur scientifique ainsi que pour les remarques qu'ils nous adresseront lors de la soutenance afin d'améliorer notre travail.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire d'Electrochimie, de Corrosion et de Valorisation Energétique (L.E.C.V.E), de l'Université A. Mira de Bejaia. Nous exprimons toute notre reconnaissance aux doctorantes de ce laboratoire : TAKHEDMIT Dyhia, NASRI Katia et KHELIFI Cylia, ainsi que l'ingénieur Mme HIBER Laldja, pour leurs conseils judicieux, leur disponibilité et la compréhension qu'elles ont montrée à notre égard Nous avons beaucoup appris à leurs côtés, notamment au niveau de leur savoir scientifique et de leur précision dans le travail. On espère que dans le futur nous serons amenées à travailler de nouveau ensemble.

Nous tenons à remercier également toute la promotion de Chimie Analytique et Chimie des Matériaux et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Dédicaces

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

Mes très chers parents bien-aimés :

HACHEMI Lyece et TOUNES Hafida

Qui ont toujours été présents pour m'encourager et me soutenir tout au long de mon parcours éducatif.

A mes chers frères et sœur :

Islam, Inès et Abde Rahim

A toute ma famille.

A mon très cher binôme :

IDRES Samah

Qui a contribué à la réalisation de ce travail et qui a toujours été à mes côtés.

A tous mes amis et à toute la promo chimie analytique et chimie des matériaux.

HACHEMI Imene

DÉDICACES

Ce travail est dédié

À mes très chers parents

IDRES Athmane et FOUNAS Samia

(Paix à leurs âmes)

A mes chers Frère et Sœur

Adel et Ikram

A ma tante

FOUNES Aïcha Lila

A toute ma famille

IDRES et FOUNAS

Pour votre amour incommensurable, votre soutien indéfectible et pour tous les efforts et les sacrifices que vous avez déployés pour ma réussite. Que DIEU tout puissant vous bénisse

A mon cher binôme

HACHEMI Imene

Qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail, et qui m'a toujours soutenue durant cette période de travail

A mes amis

LOTFI, FARES, TALIA, INES, THIZIRI

Pour leur présence, leurs encouragements et leurs conseils qui m'ont poussée à donner le meilleur de moi-même tous les jours.

IDRES Samah

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Schéma général de fonctionnement d'un capteur électrochimique.....	4
Figure I.2 : Électrode à pâte de carbone classique	6
Figure I.3. Domaines d'électroactivité obtenus en milieu aqueux avec différents matériaux d'électrodes et potentiels standards de quelques métaux.....	7
Figure I.4 : (a) Poudre de Cu_2O , (b) poudre de CuO	9
Figure I.5 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO	9
Figure I.6 : Protocole expérimentale de synthèse de nanoparticules de CuO dopées au Li par la méthode sol-gel	10
Figure I.7 : (a) Synthèse de nanoparticules de CuO par méthode de précipitation chimique, (b) image MEB de nanoparticules de CuO synthétisé	11
Figure I.8 : Synthèse de nanoparticules de CuO par méthode hydrothermale	12
Figure I.9 : Cycle de l'azote simplifié, centré sur le nitrite (NO_2^-) ; DNRA = Réduction dissimulatrice du nitrate en ammonium	14
Figure II.1 : Schéma du procédé typique d'une synthèse hydrothermale de particules de CuO	20
Figure II.2 : Image représentatif de la préparation de la pâte de carbone dans un mortier en quartz	21
Figure II.3 : Préparation et remplissage de l'électrode à pâte de carbone	21
Figure II.4 : la cellule électrochimique réalisée	22
Figure II.5. Electrode de travail utilisée.....	23
Figure II.6. Electrode de référence utilisée.....	23
Figure II.7. Electrode auxiliaire utilisée.....	24
Figure II.8 : Représentation de l'appareillage électrochimique utilisé	24
Figure II.9. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.....	25
Figure II.10 : le dispositif expérimental utilisé.....	26
Figure III.1. Spectre Infrarouge obtenu pour la poudre de CuO	28

Figure III.2 : Voltampérogramme de détection de nitrite ($[\text{NO}_2^-]=10^{-4}\text{M}$, [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)], sur une électrode de CG modifiée (CG (60 %), CuO (25 %)) (1) et non modifiée (2) et CG en absence de nitrite	29
Figure. III.3 : Voltamogrammes cycliques de CG/CuO (CG (60 %), CuO (25 %)) obtenus dans différents électrolytes support avec $v= 10 \text{ mV/s}$	31
Figure III.4 : Voltampérogramme cycliques de la détection de NO_2^- à différentes valeurs de pH, $[\text{NO}_2^-] = 10^{-4} \text{ M}$; $v = 10 \text{ mV/s}$	32
Figure III.5 : Voltampérogramme d'oxydation des nitrites $[\text{NO}_2^-] = 10^{-4} \text{ M}$, [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)], sur EPCs contenant différentes teneurs en CuO, $V=10 \text{ mV/s}$	33
Figure III.6 : (a) VC de CG/CUO à différentes vitesses de balayage dans le PBS [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)] avec $[\text{NO}_2^-] = 10^{-4}\text{M}$;(b) courbe de variation d'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $I_p= f (V^{1/2})$	34
Figure III.7 : (a) Voltampérogrammes de détection de nitrite à différentes concentrations sur l'électrode CG/Cu.....	35
Figure III.7 : (b) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration de nitrite.	36

Abréviations

SYMBOLE	SIGNIFICATION
CE	Contre électrode
CG	Carbone graphite
CUO	Oxyde de cuivre
ECS	Electrode calomel saturé
EM	Electrode modifiée
EPC	Electrode à pâte de carbone
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
IR	Infrarouge
Ip	Courant du pic
Ipa	Courant du pic anodique
Ipc	Courant du pic cathodique
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
NP	nanoparticules
OM	Oxyde métallique
OX	Oxydation
PBS	Tampon phosphate salin
Red	Réduction
VC	Voltamétrie cyclique

Sommaire

INTRODUCTION	1
--------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction.....	4
II. Capteurs	4
III. Electrodes à pâte de carbone	6
III.1. Généralités.....	6
III.2. Modification des électrodes	7
III.3. Intérêt et application	7
IV. I. Généralités.....	8
IV.2. L'oxyde de cuivre CuO	8
IV. 2.1. Structure de CuO	9
IV.2.2. Propriétés de CuO.....	9
IV.3. Méthodes de synthèse de CuO	10
IV.3.1. Méthode sol-gel	10
IV.3.2. Méthode par précipitation chimique en solution	10
IV.3.3. Méthode par voie hydrothermale.....	11
IV.4. Application de CuO.....	12
V. Les nitrites	13
V.1. Généralités	13
V.2. La toxicité des nitrites.....	14
V.3. Détection des nitrites	15
VI. Conclusion.....	15

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Introduction.....	19
II. Conditions expérimentales	19
II.1. Produits utilisés.....	19
II.2. Synthèse de particules de CuO.....	20
II.3. Préparation des électrodes à pâte de carbone.....	20
II.4. Les conditions expérimentales de détection	22
II.5. Mesure de détection	22
II.5.1. Cellule électrochimique.....	22
II.5.2. Méthodes expérimentales	24
III. Techniques de caractérisation	24
III.1. Voltamétrie cyclique (VC)	24
III.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	26

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Introduction.....	28
II. Caractérisation structurale des nanoparticules de CuO	28
II.1. Caractérisation et analyse structurale par infrarouge (IR)	28
III. Détection de nitrite par les EPCs.....	28
III.1. Comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de la détECTION de nitrites	29
II.2. Effet de l'électrolyte.....	30
III.3. Effet du pH	31
III.4. Effet de composition.....	32
III.8. Effet de la vitesse de balayage.....	33
III.6. Effet de la concentration.....	35
CONCLUSION	39

Introduction

Introduction

Les nitrites sont des anions présents naturellement dans l'environnement résultant du cycle d'azote qui joue un rôle essentiel dans la nature. Ils peuvent également résulter de la conversion des nitrates en nitrites à l'intérieur de l'organisme. Cependant, une concentration excessive des nitrites dans le corps humains peut représenter un risque pour la santé en raison de leur interaction avec les amines et les amides, ce qui conduit à la formation des N-nitrosamines ; ces derniers sont considérés comme des composés cancérigènes par l'association internationale de la recherche sur le cancer (IARC) [1, 2].

Afin de contrôler leurs effets néfastes, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé, une concentration maximale autorisée de 0.1 mg/L des nitrites dans l'eau potable [2].

Pour assurer la sécurité des êtres humains et des animaux, ainsi que la protection de l'environnement, il est essentiel de disposer des méthodes d'analyses performantes, sensibles et capables de quantifier la présence de substances nocives dans l'environnement. Ces méthodes permettent de détecter et de mesurer avec précision la concentration des substances préoccupantes, ce qui permet de prendre des mesures appropriées pour minimiser les risques pour la santé et l'environnement. Effectivement, les méthodes analytiques conventionnelles peuvent souvent être coûteuses et complexe, ce qui a suscité l'intérêt pour le développement de nouvelle méthode alternative plus simple.

L'électrochimie a émergé comme une approche prometteuse, offrant des perspectives alternative grâce à l'utilisation d'électrode spécifique comme capteur, peu coûteuse et facile à réaliser pour la détection des polluants [3].

Pendant les premières décennies du XXe siècle, l'étude des réactions électrochimiques était restreinte à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Cependant, dès le début des années 70, Lane et Hubbard ont proposé une nouvelle approche pour la conception des électrodes. Cette méthode consiste à fixer une substance à la surface de l'électrode, créant ainsi de nouvelles interfaces appelées électrodes modifiées. L'objectif de ces interfaces est d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques [4].

Les électrodes chimiquement modifiées jouent un rôle essentiel dans l'électroanalyse, à la fois en raison de leur faible coût et de leur facilité de mise en œuvre, ainsi que de leurs performances électrochimiques dans les analyses organiques et inorganiques [5].

Introduction

Plusieurs électrodes ont été utilisées comme capteurs tel que les électrodes métalliques (or [6], argent [7]) , qui donnent des résultats remarquables, mais elles restent très coûteuse, ce qui a poussé les chercheurs à trouver des électrodes avec une telle performance mais pas cher. Les électrodes à pâte de carbone (EPCs) ont répondu à ces critères, elles sont largement utilisées en raison de leur sensibilité, faible coût et leur facilité de la mise en œuvre [8]. Les chercheurs ont effectivement mené des travaux et ils ont continué à améliorer les performances électrochimique des EPCs en introduisant différents composés dans ces électrodes afin d'améliorer leurs performances, ce qui a élargi leurs applications dans des domaines variés, comme ; l'analyse chimique, l'électroanalyse et les biocapteurs.

Les nanoparticules d'oxyde métallique ont été largement étudiées comme nanomatériaux modificateurs pour les EPCs. Ce qui permet de former des composites à base de carbone avec une surface de détection plus adaptée [9].

Dans ce travail, nous avons entrepris une étude visant à développer et à examiner les propriétés électrochimiques des EPCs, modifiées par l'oxyde de cuivre CuO dans le but de détecter les nitrites.

La structure du mémoire sera constituée de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous commençons par une étude bibliographique, ou nous présenterons une vue d'ensemble sur les capteurs électrochimiques à base de pâte à carbone modifié par des particules d'oxydes métalliques. Viendra ensuite une brève présentation sur le principe de fonctionnement de ces capteurs CG/CuO pour la détection de nitrites.

Dans le deuxième chapitre 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 représenterons les résultats de la caractérisation structurale des nanoparticules de CuO, ainsi que leur performance en termes de détection de nitrites en fonction de divers paramètres qui influencent l'activité électrocatalytique de ces 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, Y. Wang, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 23 (2019) 19090-19103.
- [2] X. Li ; N. Zou ; Z. Wang ; Y. Sun ; H. Li ; C. Gao ; T. Wang ; X. Wang, *Journal Chemical Papers*, 74 (2020) 441–449.
- [3] F Li, Z Yu, X Han, RY Lai, *Analytica Chimica Acta*, 1051 (2019) 1-29.
- [4] F. Emmenegger, « Les réactions de transfert de ligands, Université de fribourg département de chimie », *SWISS VIRTUAL CAMPUS* (2003), 57, No. 3
- [5] C. Urbaniczky, K. Lundstrom, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 167 (1984) 169.
- [6] P. Saha, R. Akter, S.S. Shah, W. Mahfoz, Md. Abdul Aziz, A.J.Saleh Ahammad, *Chemistry An Asian Journal*, 17 (2022) 20.
- [7] Md.A. Rashed, M. Faisal, S.A. Alsareii, M. Alsaiari, M. Jalalah, F.A. Harraz , *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 108364.
- [8] 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).
- [9] T. Abate, A. van Huis, et J. K. O. Ampofo, , *Annual Review of Entomology*, 45 (2000) 631-659.

Chapitre I :
Etude bibliographique

I. Introduction

Ce chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique sur les différentes notions abordées tout au long de ce travail. Ce premier chapitre aborde tout d'abord les généralités sur les capteurs et spécifiquement les capteurs électrochimiques. Les électrodes en pâte de carbone seront ensuite décrites ainsi que leurs applications. Enfin nous décrirons quelques rappels bibliographiques, sur la modification des électrodes carbonées par les oxydes métalliques en mettant en avant leurs propriétés et leurs performances dans la détection des nitrites.

II. Capteurs

Avec la demande croissante d'analyse environnementale ainsi que de systèmes de surveillance et de contrôle de processus, le développement de capteurs et de systèmes de capteurs rentables devient de plus en plus important [1].

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme une information chimique, comme la concentration, en un signal électrique. Un capteur est constitué de deux principales parties : une couche sensible permettant la reconnaissance de l'analyte avec lequel elle interagit et un système transducteur transformant l'interaction entre l'analyte et l'élément sensible en un signal électrique (Figure I.1). Les technologies de détection sont classées en fonction du principe de fonctionnement du transducteur, on peut citer, les capteurs à fibres optiques [2], les capteurs à ondes acoustiques [3], les capteurs résistifs [4] et les capteurs électrochimiques [5] qui feront le but de notre étude.

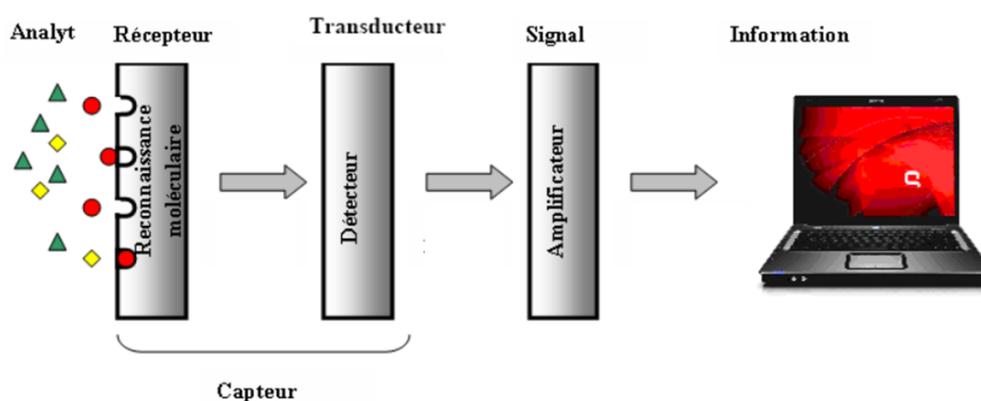


Figure I.1 : Schéma général de fonctionnement d'un capteur électrochimique [6].

Les capteurs électrochimiques sont le plus grand et le plus ancien groupe de capteurs chimiques. De nombreux membres de ce groupe ont atteint la maturité commerciale alors que beaucoup

sont encore à divers stades de développement. Ils seront abordés dans le cadre le plus large de l'électrochimie, l'interaction de l'électricité et de la chimie

Il existe deux grands types de capteur redox : ceux pour lesquelles la réponse se traduit par l'observation d'une modification des potentiels redox (capteur potentiométriques) et ceux où on applique en supplément un potentiel au système et on observe une modification de la réponse en courant (capteur ampérométriques) [7]. Dans cette étude, nous nous concentrons spécifiquement sur ses derniers, en effet, le principe de base consiste à mesurer l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé, le potentiel peut être conservé constant (détection potentiométrique) ou balayé entre deux valeurs (détection potentiodynamique).

Comme pour tout instrument, plusieurs critères peuvent être généralement pris en compte pour définir les performances d'un capteur, comme : la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, la limite de détection, la limite de quantification [5].

- **Sensibilité**

La sensibilité est un paramètre qui représente la plus faible valeur qu'un capteur peut détecter. Elle est exprimée par le rapport entre la variation du signal d'entrée et la concentration du composé ciblé. Elle est généralement exprimée par la pente de la droite de la courbe d'étalonnage [8].

- **Sélectivité**

Elle représente la capacité d'un capteur à détecter d'une manière spécifique l'espèce ciblée parmi d'autres espèces, en évitant les fausses réponses attribuées à la présence d'espèces interférentes [9].

- **Stabilité**

La stabilité d'un capteur se réfère à sa capacité à maintenir des performances constantes et fiables au fil du temps dans des conditions d'utilisation spécifiées. Cela signifie que le capteur doit être capable de fournir des mesures précises et cohérentes sans variations excessives [10].

- **Limite de détection (LOD)**

Elle est définie comme la plus faible concentration ou quantité mesurable d'une substance analytique qui peut être distinguée de manière fiable du bruit de fond. Elle est couramment utilisée en analyse chimique pour évaluer la sensibilité d'une méthode de détection, elle s'exprime comme suite :

$$\text{LOD} = 3 \times s/m \quad (\text{I-1})$$

Où :

s : est l'écart type et **m** : est la pente de la droite d'étalonnage.

- **limite de quantification (LOQ)**

Elle correspond à la plus petite concentration ou teneur d'un analyte qui peut être mesurée ou quantifiée avec une incertitude acceptable [1], Elle est donnée par la formule suivante :

$$\text{LOQ} = 10 \times s/ m \quad (\text{I-2})$$

s : est l'écart type et **m** : est la pente de la droite d'étalonnage.

III. Electrodes à pâte de carbone

III.1. Généralités

Une électrode à pâte de carbone EPC est constituée par un mélange de poudre de carbone et d'une huile minérale inerte (exemple : la paraffine liquide/pastilles, la graisse de silicone,...etc), cependant, la construction de l'EPC nécessite la disposition d'un porte-électrode (corps), ces corps d'électrodes sont généralement conçus par les électrochimistes. 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 (Figure I.4). La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger ou bien par polissage mécanique.

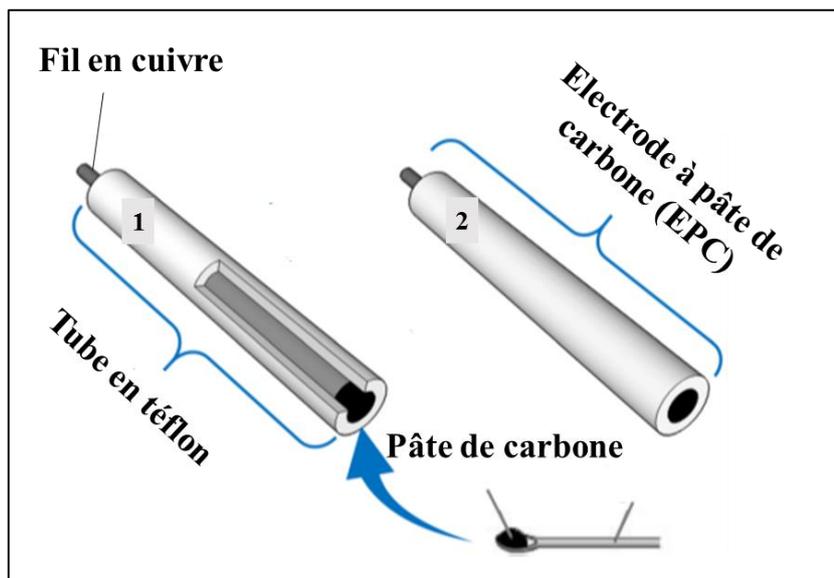


Figure I.2 : Électrode à pâte de carbone classique [11].

Des travaux de recherche ont été développés sans cesse à cause de leurs avantages, tels que : la fabrication facile, la facilité de régénération, la non toxicité, le bas prix tout en possédant un domaine d'électroactivité assez large (Figure I.3), la surface renouvelable, la stabilité dans divers solvants et le temps de longue durée [12].

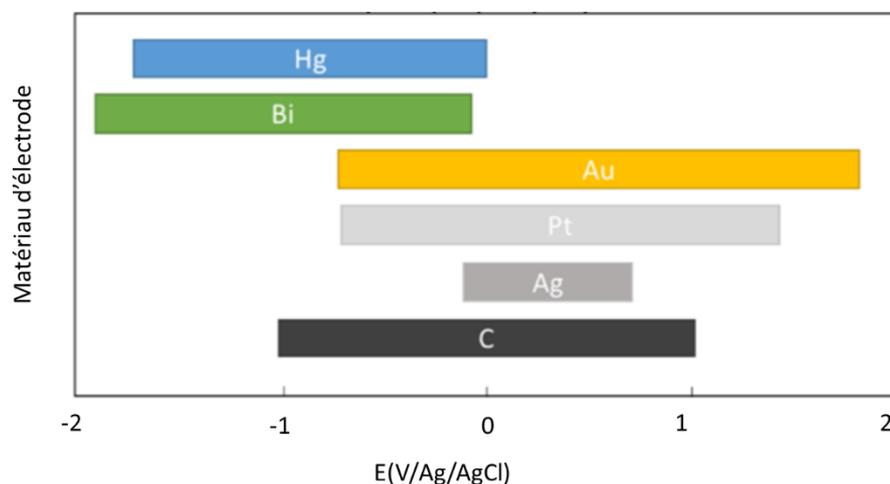


Figure I.3 : Domaines d'électroactivité obtenus en milieu aqueux avec différents matériaux d'électrodes et potentiels standards de quelques métaux [13].

L'électrode à pâte de carbone (EPC) a été introduite pour la première fois en 1959 par Ralph Norman Adams [14], dans le but de développer une électrode qui ressemble à l'électrode de mercure dans l'oxydation anodique des composés organiques. Bien que l'objectif n'ait pas été atteint, Adams a publié ses recherches portant sur la caractérisation des EPC et leur applicabilité en voltamétrie anodique et cathodique [15]. Une étude de Farsang a été considérée comme une première tentative pour l'optimisation de la composition de l'EPC [16].

III.2. Modification des électrodes

À l'heure actuelle, de nombreux nanomatériaux ont été développés pour modifier les électrodes afin d'améliorer les performances de détection de différents polluants, tels que les métaux [17], Les oxydes métalliques [18] les polymères conducteurs [19] et les nanomatériaux de carbone [20]. Les EPCs 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 [14].

III.3. Intérêt et application

Les électrodes modifiées jouent un rôle crucial dans le développement de différentes applications, depuis que N. Adams a proposé le concept d'EPC [14], et que Kuwana et French

ont ensuite perfectionné ces recherches par l'introduction de nouveaux matériaux électroactifs à la pâte de carbone afin d'améliorer les performances électrochimique de telles électrodes [21].

Ces dernières années, de nombreux progrès ont été réalisés dans le domaine de l'élaboration des EPCs. Il existe de nombreuses revues qui mettent en évidence ces avancées.

L'oxydation electrocatalytique et la détection des ions nitrites sur une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée avec le complexe base de schiff N,N bis(salicylaldehyde)-4-méthyl-1,é-phénylénédiimino-oxovandium(IV) (VO(salen)) a été étudiée par M.A.Kamyabi et ses collaborateurs[22].

R.Ojani et coll. [23] ont réalisé l'oxydation electrocatalytique du méthanol sur une électrode à pâte de carbone modifiée par des ions de nickel dispersé dans le film de poly (1,5-diaminonaphthalène).

IV. Les oxydes métalliques

IV. I. Généralités

Les oxydes métalliques (OM), ont attiré beaucoup d'attention, elles offrent des possibilités d'applications très vastes en raison de leurs propriétés particulièrement intéressantes. Les propriétés d'oxydes métalliques varient en fonction du métal et les conditions de production. Les OM sont souvent dures, résistants à la chaleur, et ils ont des points de fusion élevés. 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 pour la détection de différents polluants [24]. On s'intéresse dans ce travail particulièrement à l'oxyde de cuivre (CuO) en raison de son application prometteuse dans divers domaines, vu la simplicité de sa préparation, sa non-toxicité, son abondance et son faible coût.

IV.2. L'oxyde de cuivre CuO

L'oxyde de cuivre existe sous deux formes stables cuprite (Cu_2O) et ténorite (CuO), ces deux composés ont des couleurs (Figure 1.4) et des propriétés physique différentes [25]. Les oxydes de cuivre présentent une variété de caractéristique intéressante, ils peuvent être trouvé dans plusieurs domaines tel que les cellules solaires [26], les batteries [27], les supraconducteurs [28] et les capteurs de gaz [4].

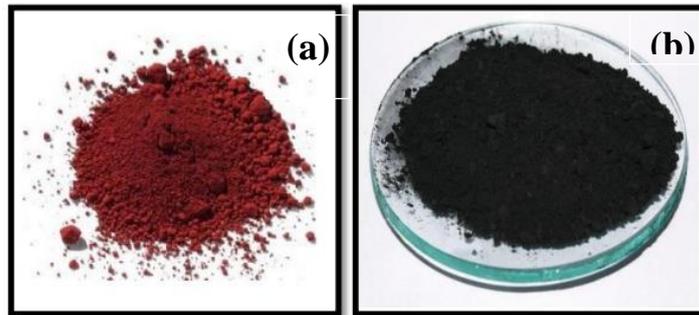


Figure I.4 : (a) Poudre de Cu_2O , (b) poudre de CuO [29].

IV. 2.1. Structure de CuO

L'oxyde cuivrique CuO , présente une structure cristalline monoclinique. La maille monoclinique contient quatre molécules de CuO , chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre dans le plan (110), chaque atome de cuivre (Cu) est lié à quatre atomes de l'oxygène (O) coplanaire au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome d'oxygène est coordonné à quatre atomes du cuivre pour former un tétraèdre déformé (Figure I.5) [30].

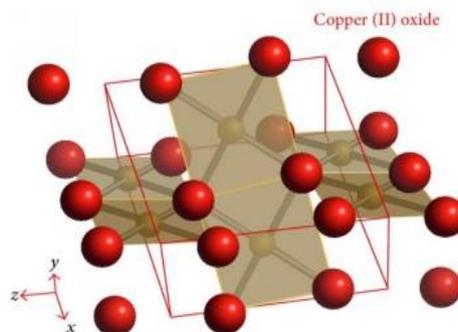


Figure I.5 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO [30].

IV.2.2. Propriétés de CuO

Le CuO est un semi-conducteur, il dispose d'une large bande interdite (1,4eV à 1,9eV), il montre généralement une faible conductivité et de grandes variations dans les valeurs de la résistance en fonction de la méthode d'élaboration de 1,0 à 107 Ω . Il est anti ferromagnétique avec un moment magnétique locale par maille unitaire de 0,60 μB [31].

L'indice de réfraction du CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1,9 et 3 selon la méthode de dépôt [32].

IV.3. Méthodes de synthèse de CuO

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de CuO, parmi ces méthodes on cite : méthode sol-gel, précipitation chimique en solution et la synthèse par voie hydrothermal, qui seront détaillées dans cette partie.

IV.3.1. Méthode sol-gel

La technique sol-gel est une méthode simple et relativement rapide et est donc largement utilisée dans la conception de nanoparticules. Cette méthode est souvent appliquée car elle assure le contrôle rigoureux de la taille des nanoparticules. Le CuO nanocristallins substitués par des ions Li ont été synthétisés avec succès par la méthode sol-gel facile suivant le protocole illustré sur la figure I.6 [33].

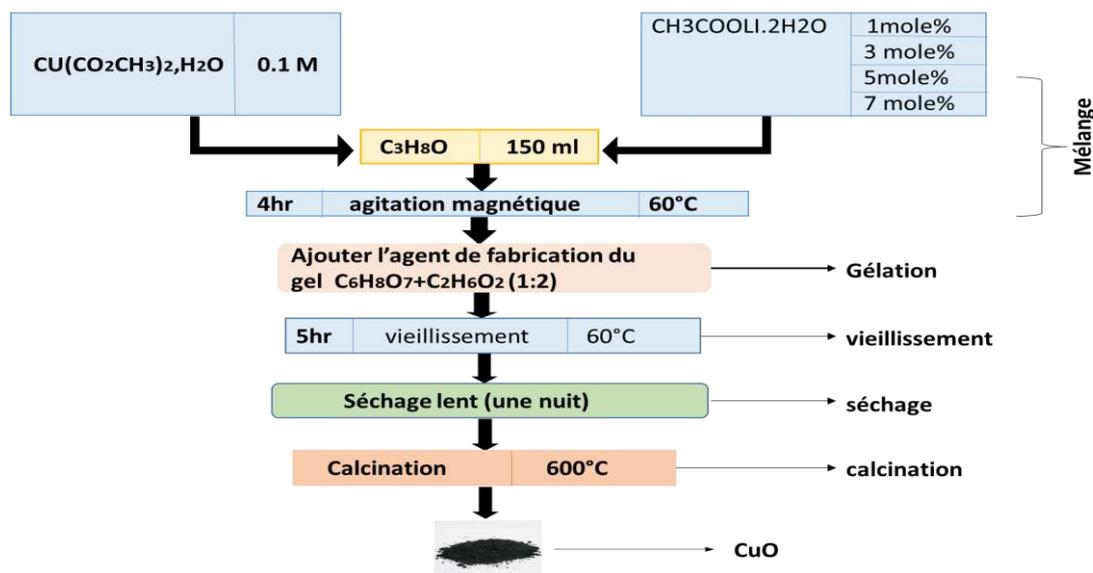


Figure I.6 : Protocole expérimentale de synthèse de nanoparticules de CuO dopées au Li par la méthode sol-gel [33].

IV.3.2. Méthode par précipitation chimique en solution

C'est une technique de séparation et de purification des composés chimiques. Elle est impliquée à la réaction de deux ou plusieurs solutions qui contiennent des ions pour produire un précipité insoluble dans la solution. Le précipité est alors récupéré par filtration, lavé et séché pour obtenir le composé souhaité.

M.Kundu et ses collaborateurs ont préparé des nanoparticules d'oxyde de cuivre par précipitation en mélangeant une solution de nitrate de cuivre et d'hydroxyde de sodium dans un réacteur avec agitation jusqu'à ce qu'à l'obtention d'un précipité bleu, le pH est maintenu à 9,5 jusqu'à la fin de la réaction. La taille des particules de CuO synthétisé sont à l'ordre nanométrique d'après les images MET obtenues (Figure I.7). Ces nanoparticules ont été utilisées pour la fabrication d'une électrode appliquée comme batterie [34].

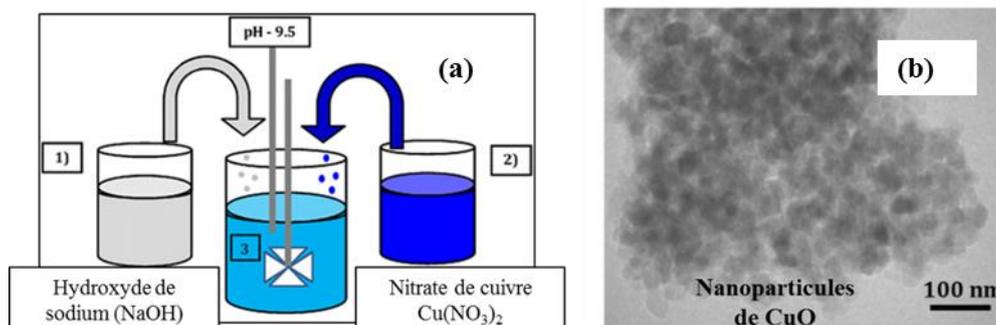


Figure I.7 : (a) Synthèse de nanoparticules de CuO par méthode de précipitation chimique, (b) image MEB de nanoparticules de CuO synthétisé [34].

IV.3.3. Méthode par voie hydrothermale

Cette synthèse est une technique douce car la température de la réaction ne dépasse pas les 300°C. Des sels métalliques solubles dans l'eau sont mélangés avec une solution basique, les particules formées sont alors chauffées dans un autoclave [35].

En général, l'approche hydrothermale est un processus en deux étapes pour la synthèse de nanoparticules de CuO. La première étape consiste à former [Cu(OH)₂], par addition d'une solution basique d'hydroxyde de sodium (NaOH) au précurseur du sel cuivrique. Dans la deuxième étape, le Cu(OH)₂ est déshydraté thermiquement dans le réacteur hydrothermal à des températures et des temps fixes, pour obtenir les nanoparticules de CuO. L'équation suivante décrit les réactions chimiques donnant lieu à la formation des nanoparticules de CuO.



S.Amra et ses collaborateurs ont synthétisé des nanoparticules de CuO avec succès en utilisant la méthode hydrothermale (figure I.8). [1].

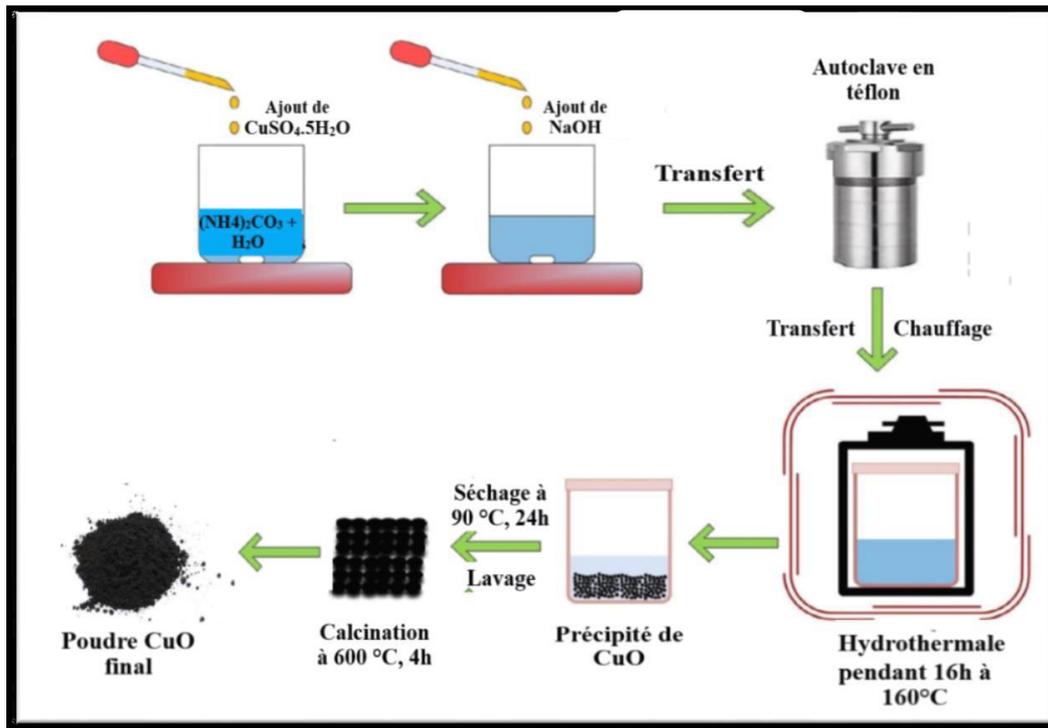


Figure I.8 : Synthèse de nanoparticules de CuO par méthode hydrothermale [1].

IV.4. Application de CuO

Les nanomatériaux jouent un rôle de plus en plus prépondérant dans l'évolution des capteurs. En effet, l'oxyde de cuivre a été largement utilisé dans les domaines des capteurs chimiques et biologiques vu ces propriétés magnétiques, catalytiques et électriques marquées [36].

Des recherches ont montré que l'utilisation de nanostructures de CuO pour la modification des électrodes permet d'atteindre une grande sélectivité dans la détection des pesticides. Par exemple, Chunmeng Gu et son équipe [37] ont apporté des modifications à une électrode en carbone vitreux (CGE) en utilisant de l'oxyde de cuivre et du carbone mésoporeux, conduisant ainsi à la création d'un capteur ultrasensible pour l'analyse du glyphosate. De même, une autre équipe de chercheurs dirigée par V. Sumalatha et ses collaborateurs [38] a développé un capteur fluorescent permettant la détection sélective et sensible de la ciprofloxacine (Cipro) parmi divers antibiotiques, en utilisant des aiguilles de CuO préparées.

Ce capteur s'est révélé extrêmement performant, avec une large gamme de concentration de 10 à $100 \mu\text{M L}^{-1}$. Ce capteur a montré la limite de détection la plus basse de $0,21 \text{ nM}$ et elle est beaucoup plus faible que les autres capteurs d'antibiotiques.

La combinaison de CuO avec d'autre oxyde métallique comme le CeO_2 utilisé comme catalyseur, a favorisé l'électrolyse de H_2O_2 sur la surface de l'électrode, il a ainsi pour but

d'amplifier le courant de réduction dans le but de détecter H₂O₂. Ce qui a révélé un capteur électrochimique sensible et stable (CuO-CeO₂/MXene) [39].

V. Les nitrites

V.1. Généralités

L'ion nitrite est un ion naturel présent partout dans l'environnement, qui est le produit intermédiaire de plusieurs réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans les différents processus de transformation de l'azote. Les deux réactions responsables de ce processus sont ; la nitrification et la dénitrification (Figure I.9) [40].

La nitrification est un processus de transformation de l'ammoniac (NH₄⁺) en nitrites (NO₂⁻) et nitrates (NO₃⁻), c'est une réaction d'oxydation qui se déroule grâce à une catalyse enzymatique associée à des bactéries présentes dans le sol et les eaux. Cette réaction se déroule en deux étapes :



La dénitrification, quant à elle, permet le retour de l'azote à l'atmosphère sous forme de N₂. Il s'agit d'une réaction de réduction des nitrates (NO₃⁻) grâce à l'action de bactéries décomposant la matière organique. Cette réaction est décrite par l'équation suivante :



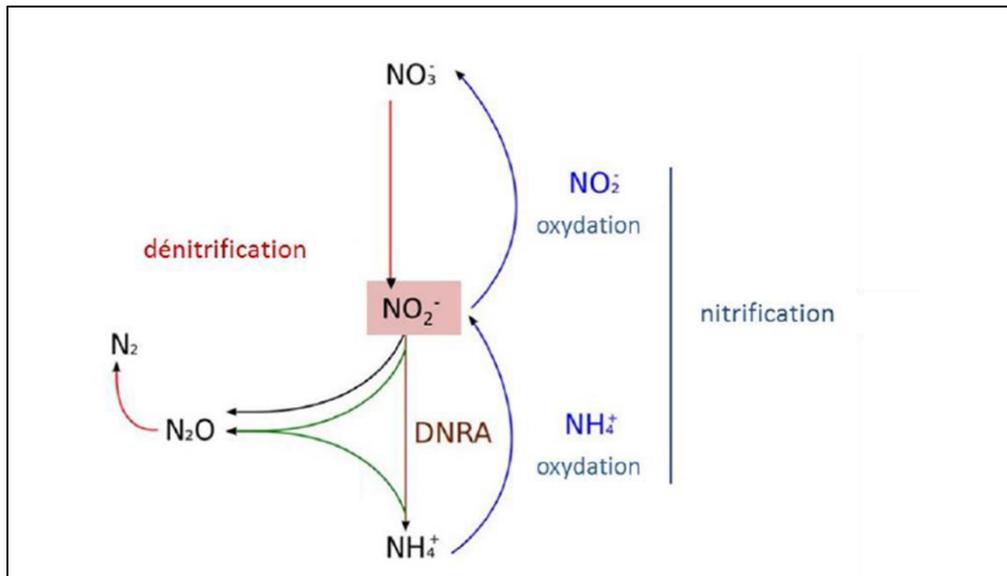


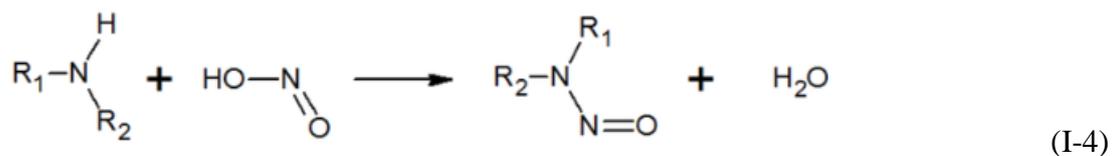
Figure I.9 : Cycle de l'azote simplifié, centré sur le nitrite (NO_2^-) ; DNRA = Réduction dissimulatrice du nitrate en ammonium [40].

Les nitrites sont présents dans l'environnement naturellement mais leurs concentrations peuvent être augmentées par les activités humaines, les sources courantes des nitrites dans l'environnement comprennent : les engrais azotés, les effluents provenant des installations de traitement des eaux et les émissions industrielles [41]. Cependant, les niveaux des nitrites dans l'environnement peuvent être réglementés pour protéger la santé humaine et l'environnement.

V.2. La toxicité des nitrites

La toxicité des nitrites dépend de plusieurs facteurs, notamment la dose, la durée d'exposition et la sensibilité individuelle.

Elles sont connues sous le nom d'agent de méthémoglobine, elles constituent un risque de toxicité majeur pour les enfants, elles sont responsables du syndrome bébé bleu. Les nitrites peuvent se combiner dans certaines conditions avec les amines (synthèse de nitrosamine) pour produire des composés N-nitrosés selon la réaction (I-4), qui sont toxiques, mutagènes, tératogènes et cancérigènes [42].



V.3. Détection des nitrites

La présence excessive de nitrites dans l'environnement ainsi que dans les aliments, est une préoccupation majeure en matière de sécurité humaine. Par conséquent, il est essentiel de disposer d'une méthode rapide, précise et hautement sélective pour détecter les nitrites. Au cours des 15 dernières années, de nombreuses méthodes ont été développées et rapportées pour la détection et la quantification des nitrites, telle que la spectrophotométrie [43], la chimiluminescence [44], la chromatographie [45], mais ces méthodes restent très coûteuses comparant aux méthodes électrochimiques qui font l'objet de cette étude.

Différents types d'électrodes, tels que le carbone vitreux et le carbone graphite, permettent l'oxydation ou la réduction de l'ion nitrite. Cependant, l'utilisation directe de ces électrodes conventionnelles dans des milieux complexes présente plusieurs problèmes tels que la sensibilité et la sélectivité. Pour surmonter ces difficultés, de nouvelles stratégies ont été envisagées afin de modifier la surface des électrodes, en améliorant ainsi leur sensibilité. Une approche prometteuse consiste à introduire un oxyde métallique approprié dans l'électrode afin d'obtenir les propriétés souhaitées. A. Puspalak et ses collaborateurs ont détecté des nitrites résiduels dans le sol des champs agricoles en utilisant une électrode à pâte de carbone modifiée avec des nanoparticules d'oxyde de cobalt synthétisées par la méthode de précipitation chimique [46]. Un capteur de NO_2^- a été préparé en modifiant la surface d'une électrode de verre d'ITO avec des nanoparticules de CuO synthétisées par voie hydrothermale [47].

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les généralités sur la conception d'un capteur à faible coût à base d'EPC, nous avons également évoqué l'intérêt de la modification de ces électrodes avec les oxydes métalliques et spécifiquement le CuO, qui présente des propriétés intéressantes pouvant non seulement augmenter le courant catalytique pour les nitrites, mais aussi élargir la plage de détection et réduire la limite de détection. La détection des nitrites a été choisie en raison de leur toxicité et leur 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). Université de Mouhamed Boudiaf de M'SILA (2016).
- [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 », thèse de doctorat, 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] G. Piller, « Capteur de mesure et de détection », ED presses, 2^{ème} édition, Polytechnique Romandes, page 7.
- [9] A. Touati « Elaboration de nouveau capteur chimique et biocapteur sélectifs pour la détection de zinc et de l'urée dans les milieux réel », thèse de doctorat, université Badji Mokhtar – Annaba (2017).
- [10] J. Gounder Thangamani, S.K. Khadheer Pasha, *Chemosphere*, (2021), 277, 130237.
- [11] A.M. Santors, A. Wong, F.C. Vicentini, O. Fatibello-Filho, *Microchimica Acta*, 186 (2019) 174.
- [12] N. Helala « Préparation de nouveaux matériaux d'électrode à base de pâte de carbone modifiée par des complexes de métaux de transition ; application à l'électrocatalyse », thèse de doctorat, Université ferhat abbas stif 1, (2017).
- [13] S.B. Saban, R.B. Darling, *Chemical* a, 61 (1999) 128-137.
- [14] R.N Adams, Carbon paste electrode, *Analytical Chemistry*, 30 (1958) 1576.
- [15] R. N Adams, C. Olson, *Analytical Chemistry*; 22 (1960) 582.
- [16] G. Farsang, *Acta Chimica Academia*, 4 (1965) 163.

-
- [17] H. Guangjun, Z. Jinlei, Z. Dandan, *Advanced Material*, 1120-1121 (2015) 291-298.
These de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2016)
- [18] M. A. BENCHETTARA « Modification d'une électrode de graphite par des oxydes de métaux de transition-Application à la détection électrochimique de substances oxydables. »
These de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2016).
- [19] Y. NZhang, P. Chen, F. Wen, C. Huang, H. Wang. *Ionics* (2016), 22, 1095-1102.
- [20] B. Thirumalraj, S. Palanisamy, S. Chen, D. Zhao. *J. Interface colloïdale Sci.* (2016), 478, 413 à 420.
- [21] T. Kuwana, W.H. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241-242.
- [22] M. A. Kamyabi, et F. Aghajanloo ; *J. Electroanalytical. Chemistry*, 614 (2008) 157-165.
- [23] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvaramahalleh ; *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2402-2407.
- [24] S. Keav, « Activité et stabilité de catalyseurs métalliques supportés sur oxydes testés en Oxydation voie humide du phénol », Thèse doctorat, Université de Poitiers (2006).
- [25] A. Kirdous, A. Bouchekhchoukh, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : application electrocatalytique sur l'acide ascorbique », Mémoire de Master, université de Bejaia, (2012).
- [26] D. Naveena, T. Logu, R. Dhanabal, K. Sethuraman & A. Chandra Bose, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019) 30, 561-572.
- [27] J. Meng, Z. Yang, L. Chen, H. Qin, F. Cui, Y. Jiang, X. *Materials Today Energy* 15 (2020) 100370.
- [28] P. Bourges, Y. Sidis, *Refl et de la Physique* n° 31.
- [29] A. Kerour, « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique », Thèse de doctorat, université des frères Mentouri (constantine 1), 2018.
- [30] D. Dodoo-Arhin, « Nanostructured Copper Oxides : Production and Applications ». Thèse de Doctorat, University of Trento. Italy, (2010).
- [31] L. Wang. « Préparation et Caractérisation des Propriétés des Films D'oxyde de Cuivre Electro-Déposé ». Thèse de Doctorat, Université de Texas. Arlington, (2006).
- [32] H. Ben Yessaad, N. Sehili, « Electrodeposition et Caractérisation des Couches Minces D'oxyde Cuivrique (CuO) ». Mémoire de Master, Université de Mohamed El Bachir Elibrahimi. Bordj Bou Arreridj, (2017).
- [33] H. Siddiqui, M.R. Parra, M.M. Malik ; F.Z. Haque. *Journal : Optical Nanomaterials Lab, Department of Physics, Maulana Azad National Institute of Technology, Bhopal 462003, India*, 50, 259-260.

-
- [34] M. Kundu ; G. Karunakaran ; E. Kolesnikov ; M.V Gorshenkov ; D. Kuznetsoy . Journal of cluster Science, 28 (2017) 1597 .
- [35] E. Bruno, M. Haris, Mohan, A. *et coll* . *Appl. Phys. A* (2021) ,127, 925.
- [36] C. Hou , D. Huo , M.Yang et H.Fa , *Appl .Surf* ; a 364 (2016) 703 – 709
- [37] C . Gu , Q . Wang , L . Zhang , P . Yang , Y . Xie , J . Fei , *Actuatores Bchem* ; a 305 (2020) 127- 478
- [38] V . Sumalatha , D . Ayodhya , « Fabrication and characterization of CuO nano-needles from thermal decomposition of Cu (2) metal complex : Fluorometric detection of antibiotic , antioxidant , and antimicrobial activities ; *Resultes in chemistry* (2023)
- [39] K . Zhou , Y. Li, S. Zhuang, J. Ren, F. Tang, J. Mu, P.Wang , *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 921 (2022) 116655 .
- [40] T. Casier « Rôle des Procaryotes dans la dynamique du nitrite dans la Seine », thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie, (2015).
- [41] L. IDRISSI . *Laboratoire des Analyses Chimiques et Biocapteurs, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia N°1 - 2006.*
- [42] *Module de référence en sciences biomédicales* , septembre 2022.
- [43] L . Gapper, B. Fong, D. Otter, H. Indyk, D. Woollard, *International Dairy Journal*, 14 (2004), 881-887.
- [44] R. D. Cox, C. W. Frank, *Journal of analytical toxicology*, 6 (1982), 148-152.
- [45] W . S. Jobgen, S.C. Jobgen, H. Li, C.J. Meininger, G. Wu. *Journal of Chromatography B*, 851 (2007) 71-82.
- [46] A. PuspakA, P. Chinnadurai, R. Prathibha,M. Prathap Kumar,S.G. Manjushree, V. UdayaKumar,P. S. Adarakatti . *Materials Research Innovations*, 27, (2023).
- [47] F . Juang, S. Cheng, W. Lu, Z.Peng . *Thin Solid Films*,(2022).

Chapitre II :
Matériels et méthodes

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons le matériel et les méthodes employés pour créer notre électrode CG/CuO, en détaillant la procédure de synthèse du CuO par voie hydrothermale.

De plus, nous discutons des mesures effectuées pour la détection des nitrites (NO_2^-) à l'aide des électrodes composites, ainsi que diverses techniques d'analyse employées pour caractériser la poudre de CuO.

II. Conditions expérimentales

II.1. Produits utilisés

Les produits utilisés dans notre travail sont résumés dans le tableau II.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 pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.68	> 99 %	Biochem chemopharma
Phosphate de potassium monobasique	KH_2PO_4	136.09	> 99.5 %	Biochem chemopharma
Hydrogénophosphate de potassium	K_2HPO_4	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	≥ 99.8 %	Honeywelle
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
Acide urique	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$	168.1	99.9 %	Alfa Aesar
Nitrate de sodium	NaNO_3	84.99	99.9 %	Biochem chemopharma
Acétate de sodium	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136 .08	98%	Rectapur
Acide acétate	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60.05	99-100%	Sigma-Aldrich

II.2. Synthèse de particules de CuO

Les particules de CuO ont été synthétisées par la méthode hydrothermale, en mélangeant 12,5 ml de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) avec 5ml de NaOH (1M) sous agitation pendant 10min à température ambiante. La solution obtenue a été transférée dans un flacon en téflon, ensuite elle a été placée dans une étuve pendant 24h à 100°C . Les particules récupérées ont été lavées puis séchées à température ambiante [1].

La figure II.1 montre schématiquement la synthèse hydrothermale des particules de CuO.

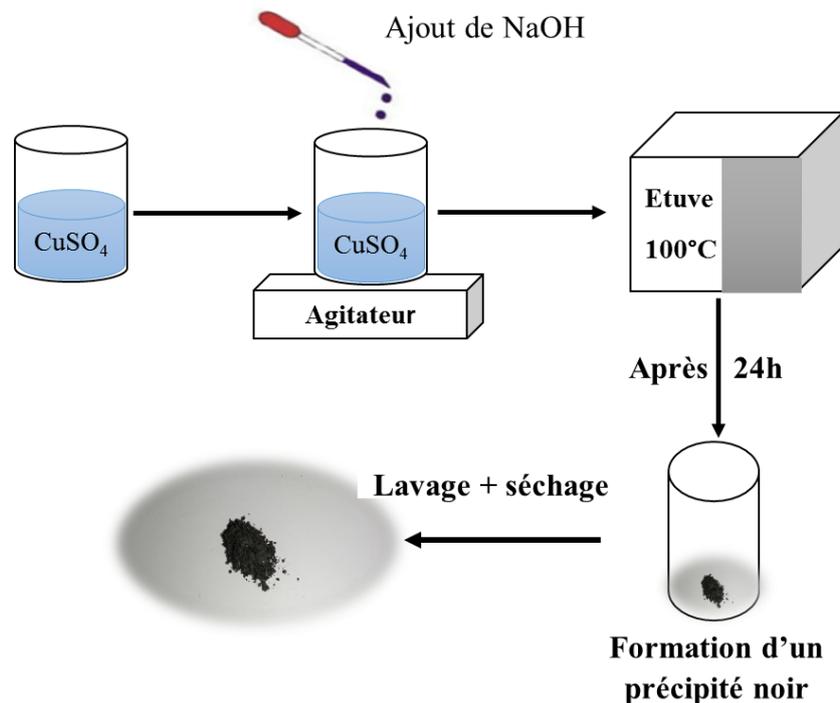


Figure II.1 : Schéma du procédé typique d'une synthèse hydrothermale de particules de CuO.

II.3. Préparation des électrodes à pâte de carbone

La préparation des électrodes se fait en deux étapes :

- En premier lieu, nous avons commencé par la préparation des pâtes de carbone, en mélangeant soigneusement dans un mortier en quartz (Figure II.2) une quantité bien définie de graphite CG, 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 30 minutes de mélange) est un paramètre clé pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

Les pourcentages de la composition des électrodes réalisés dans ce travail sont les suivantes :

- CG (55%), paraffine (15 %), CuO (30 %) ;
- CG (60 %), paraffine (15 %), CuO (25 %) ;
- CG (70 %), paraffine (15 %), CuO (15 %) ;

- CG (75 %), paraffine (15 %), CuO (10 %).

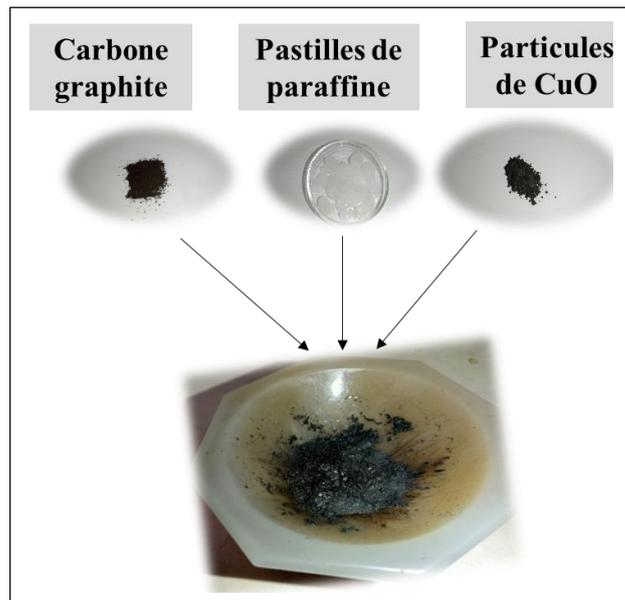


Figure II.2 : Image représentatif de la préparation de la pâte de carbone dans un mortier en quartz.

- En deuxième étape on passe au remplissage des électrodes dans tube en téflon avec cavité. Après avoir bien nettoyé cette dernière avec de l'acétone à l'aide d'un bain ultrason, les électrodes sont bien séché avant le remplissage. Ensuite la pâte à carbone préparée précédemment est introduite dans la cavité de section cylindrique $0,78\text{cm}^2$ (Figure II.3). Le contact électrique est établi au moyen d'un fil en cuivre.

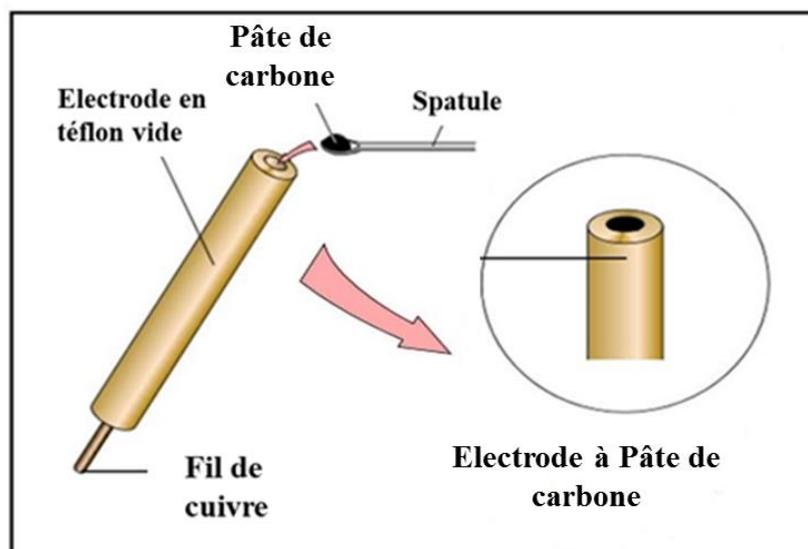


Figure II.3 : Préparation et remplissage de l'électrode à pâte de carbone [2].

II.4. Les conditions expérimentales de détection

La détection des nitrites sur les diverses électrodes modifiées a été effectuée en utilisant la méthode potentiodynamique, également connue sous le nom de voltamétrie cyclique . Cette approche a permis d'analyser l'influence de plusieurs paramètres tels que le type de matériau, la composition massique, l'électrolyte de support, le pH, la vitesse de balayage et la concentration de nitrite sur la réponse électrochimique de l'électrode CG/CuO à l'égard des nitrites.

II.5. Mesure de détection

II.5.1. Cellule électrochimique

Les expériences visant à étudier la détection des nitrites par l'électrode CG/CuO ont été menées dans un cristalliseur d'une capacité de 50 ml, à une température ambiante, dans un environnement bien aéré. Ce dispositif expérimental est équipé de trois types d'électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode (voir Figure II.4).

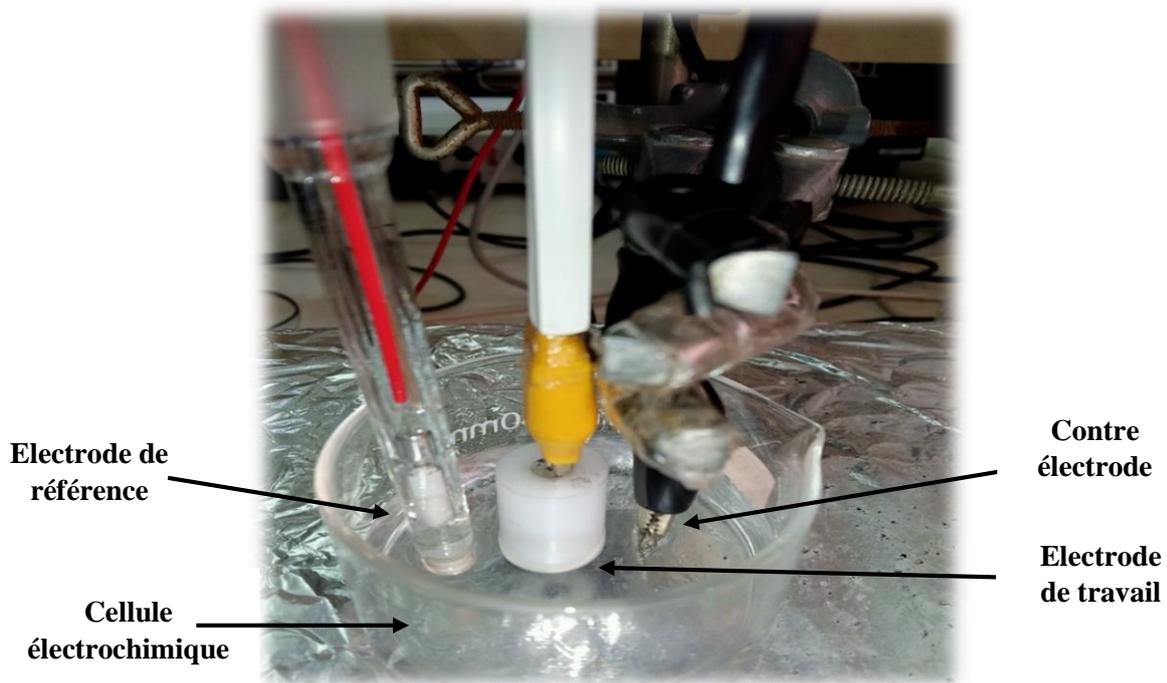


Figure II.4 : la cellule électrochimique réalisée.

- **Electrode de travail**

L'électrode de travail est le siège d'une réaction électrochimique. On l'appelle aussi électrode redox. Elle constitue le site d'échange entre les électrodes et les espèces électro actives. Lors

de ce travail, une électrode à pâte de carbone a été utilisée comme électrode de travail. Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec un papier abrasif (2000) jusqu'à l'obtention d'une surface lisse et brillante (Figure II.5).



Figure II.5 : Electrode de travail utilisé.

- **Electrode de référence (ECS)**

L'électrode de référence est une demi-cellule qui représente un système électrochimique réversible, son potentiel reste constant indépendamment de la composition en solution dans laquelle est immergée cette électrode, comprend également une jonction ionique qui fait office d'interface entre la solution de remplissage interne et la solution à analyser [3].

L'électrode de référence utilisée pour l'étude électrochimique est une électrode au calomel (ECS) saturée au chlorure de potassium (KCl) (Figure II.6). Le potentiel de cette électrode est : $E_0 = 245 \text{ mV /ENH à } 25 \text{ °C}$ [4].

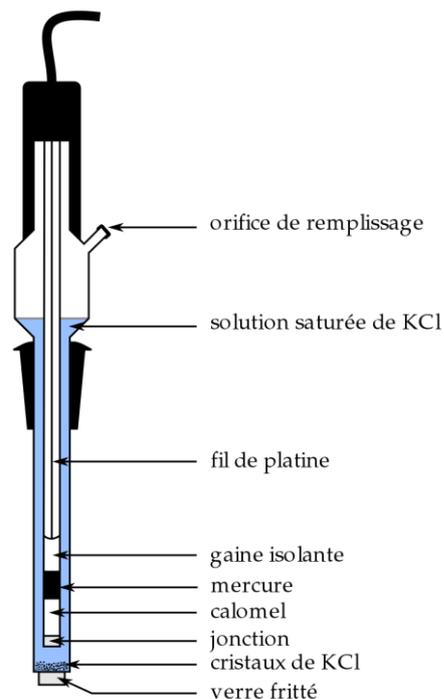


Figure II.6 : *Electrode de référence utilisée.*

- *électrode auxiliaire (contre électrode)*

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

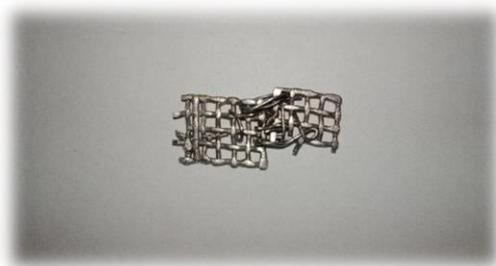


Figure II.7 : *Electrode auxiliaire utilisée.*

II.5.2. Méthodes expérimentales

Les mesures électrochimiques ont été réalisées par le montage illustré sur la (Figure II.8), qui est un appareil de mesure de marque AUTOLAB intégrant un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) Version 4.9



Figure II.8 : *Représentation de l'appareillage électrochimique utilisé.*

III. Techniques de caractérisation

III.1. Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie est une méthode potentiodynamique ou potentiocinétique, dont le principe consiste à enregistrer des courbes courant-potential avec une variation continue du potentiel dans un domaine de potentiel bien défini par l'expérimentale, allant d'une valeur de départ à

une valeur finale. On peut distinguer trois modes opératoires suivant le programme de variation imposé au potentiel :

- La voltamétrie linéaire qui correspond à un balayage « aller » ;
- La voltamétrie triangulaire simple qui correspond à un balayage « aller » suivi d'un balayage « retour »
- Voltamétrie triangulaire cyclique qui correspond à plusieurs balayages « aller » et « retour » (balayage multiple) [5].

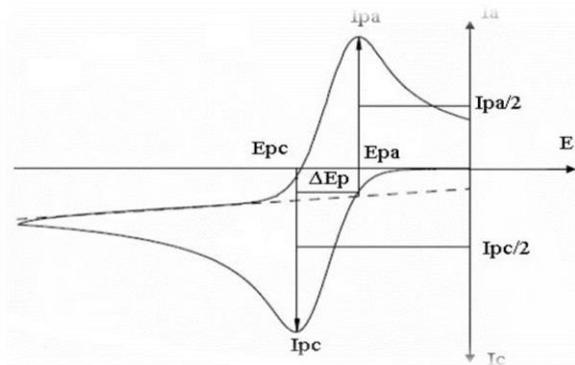


Figure II.9 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique. [5].

Ipa : courants de pic anodique

Ipc : courants de pic cathodique

Epa : potentiels de pic anodique

Epc : potentiels de pic cathodique.

ΔEp: différence de potentiel entre Epa et Epc [6]

Le voltampérogramme comprend généralement deux pics de courant (Figure II.9). Un pic d'oxydation et un pic de réduction, qui sont causés par les réactions électrochimiques qui se produisent sur l'électrode de travail. Les positions et les hauteurs de ces pics sont utilisées pour identifier les espèces électroactives et pour déterminer leur concentration [7].

Elle peut être utilisée pour étudier divers types de réactions électrochimiques, y compris les réactions d'oxydation-réduction, les réactions de transfert d'électrons et les réactions de dépôt de métaux sur une électrode. Cette technique est largement utilisée dans les domaines de la chimie analytique, de l'électrochimie et de la recherche de nouveaux matériaux électroactifs [8].

III.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qualitative et quantitative qui permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique. Le rayonnement infrarouge est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle du micro-onde [9].

Un spectre infrarouge représente généralement la transmittance, c'est-à-dire la proportion de lumière transmise à travers l'échantillon, en fonction du nombre d'onde ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Présentant des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé.

- **Préparation de l'échantillon**

La poudre de CuO synthétisée a été caractérisée par un spectrophotomètre de marque Shimadzu FTIR-8400 (Figure II.10). L'échantillon à caractériser a été préparé sous forme de pastille en mélangeant 0.6 mg de la poudre de CuO avec 99.4 mg de KBr. La mise en forme se fait à l'aide d'un pressage uniaxial, sous une pression de 6 tonnes pendant 1 min.



Figure II.10 : le dispositif expérimental utilisé.

Références bibliographiques

- [1] J. G. Thangamani, S.K. Khadheer Pasha, *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] S. Derbal, « Synthèse par Voie Electrochimique et Caractérisation de Couches Minces Photoactives d'oxyde de cuivre (Cu_2O) », Thèse de Doctorat Université Ferhat Abbas. Sétif-1, (2021).
- [4] M. Bernard et F. Busnot, Livre, « Usuel de Chimie Général et Minéral ». Dunod, (1978).
- [5] L. Ikhenache ; « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du zinc métallique dans un milieu salin type pile Leclanché », Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université A. MIRA-Bejaïa, (2011).
- [6] B. Bouzidi, Mémoire de magister « dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces », Université de Ferhat Abbas – Sétif 1(2017).
- [7] A.H. Mahan, J. Carapella, B.P. Nelson, R.S. Crandall, I. balberg, *Journal of Applied Physics*, 69(1991) 6728-6730.
- [8] B. Bouzidi, « dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces », Mémoire de magister, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1(2017).
- [9] M. Bazizi. « Extraction d'huiles essentielles de l'espèce végétale *SALLVIA OFFICINALIS* L. par hydrodistillation : caractérisation physicochimique et modélisation paramétrique », Mémoire de Master, Université de Annaba (2017).

Chapitre III :
Résultats et discussions

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus durant notre travail. La première partie est consacrée à la caractérisation structurale des particules de CuO synthétisées et la deuxième partie sera consacrée à la détection de nitrite et la sélectivité de notre électrode.

II. Caractérisation structurale des nanoparticules de CuO

Des techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons-X et la spectroscopie Infrarouge ont été utilisées pour caractériser les particules de CuO synthétisées par voie hydrothermale selon le protocole cité dans le chapitres II.

II.1. Caractérisation et analyse structurale par infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge a été enregistré dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} , et les résultats sont illustrés dans la figure III.1. Ce spectre présente les caractéristiques suivantes : des pics à 438 cm^{-1} (correspondant à l'étirement symétrique du groupe CuO), 558 cm^{-1} (correspondant à l'étirement asymétrique du groupe CuO) et 664 cm^{-1} (correspondant à l'agitation du groupe CuO) indiquent la présence d'un oxyde métallique dans l'échantillon [1].

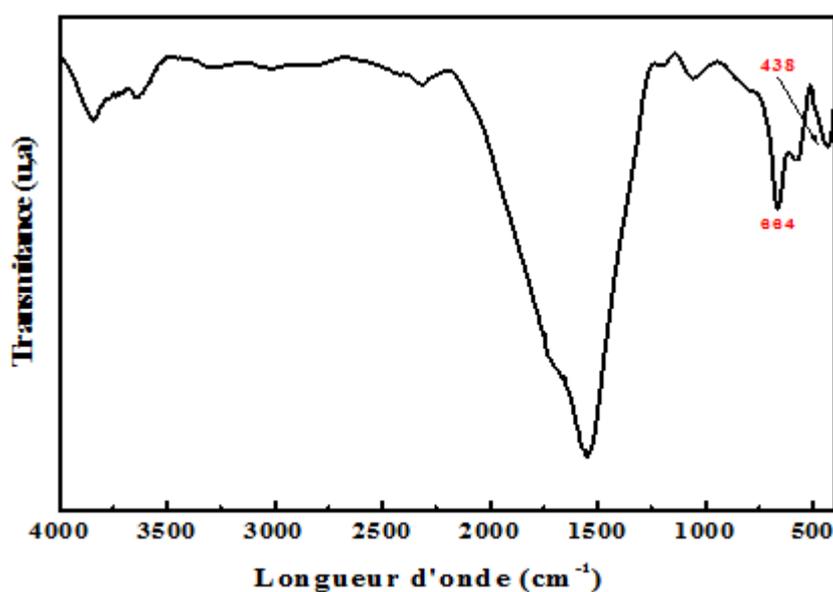


Figure III.1 : Spectre Infrarouge obtenu pour la poudre de CuO.

III. Détection de nitrite par les EPCs

L'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur la réponse des EPCS vis-à-vis de la détection des nitrites a été représentée dans cette partie.

III.1. Comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de la détection de nitrites

La détection de nitrite (NO_2^-) a été testée sur différentes électrodes dans le milieu contenant [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)] avec une vitesse de balayage $v=10\text{mV/s}$, la gamme de potentiel allant de 0,7V à 1,4V/ECS, la concentration en NO_2^- est de 10^{-4}M et la surface mise en contact des électrodes est $S=0.785\text{ cm}^2$.

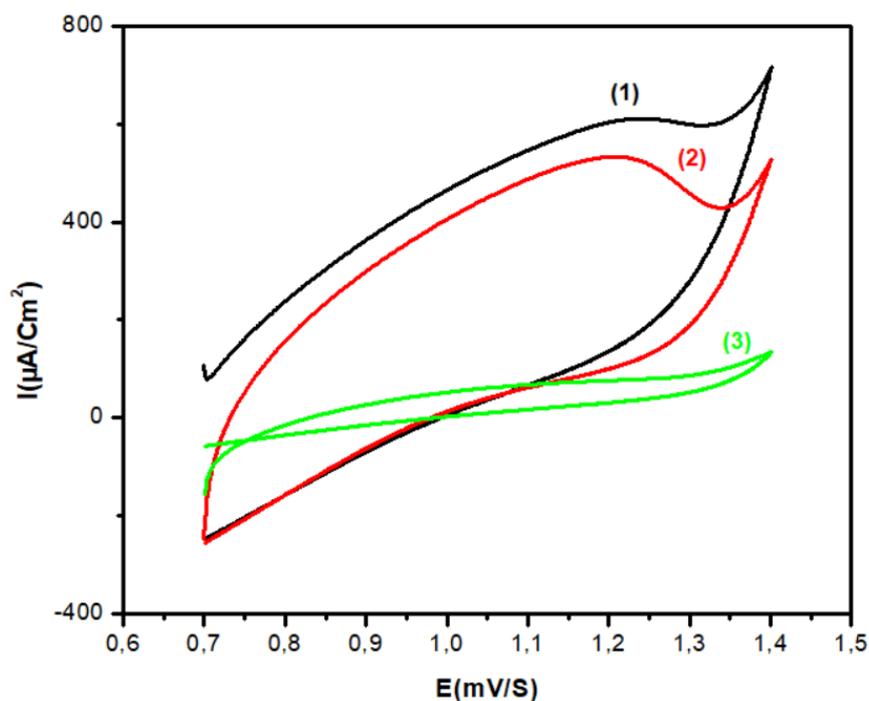


Figure III.2 : Voltampérogramme de détection de nitrite ($[\text{NO}_2^-]=10^{-4}\text{M}$, [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)], sur une électrode de CG modifiée (CG (60 %), CuO (25 %)) (1) et non modifiée (2) et CG en absence de nitrite (3).

La figure III.2 représente la variation de la densité de courant d'oxydation en fonction du potentiel des électrodes de travail.

Les résultats montrent que l'électrode CG modifiée ave CuO (CG/CuO (CG (60 %), CuO (25 %)) présente une excellente activité électrocatalytique pour la détection de NO_2^- le pic d'oxydation est observé autour de 1.25 V /ECS, avec une densité de courant de $604.04\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure III.2 (1)). Un pic d'oxydation avec une densité de courant de $529.32\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure III.2 (2)) est également observé pour l'électrode de CG non modifiée. Ces résultats indiquent clairement que la présence de CuO améliore la réponse de détection de NO_2^- .

Afin de confirmer que la réponse des électrodes est spécifique à l'oxydation de NO_2^- , un test à blanc (l'absence de NO_2^-) a été réalisé dans un milieu [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)] (Figure III.2 (3)), il est observé qu'aucun pic n'est enregistré dans ces conditions. Cette observation confirme que le pic enregistré précédemment est bien attribuable à l'oxydation de NO_2^- .

II.2. Effet de l'électrolyte

L'étude de l'effet de l'électrolyte support sur l'intensité du pic d'oxydation de nitrite a été réalisée en utilisant l'électrode CG/CuO (25%). Différents électrolytes ont été étudiés notamment le chlorure de potassium (KCl), le tampon phosphate (PBS 0,1M, pH=5,8) et [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)]. Les résultats de détection de NO_2^- à une concentration de 10^{-4} M dans ces différents milieux électrolytes sont illustrés dans la figure III.3.

Les résultats de cette étude indiquent que la détection électrochimique de NO_2^- en utilisant une électrode CG/CuO a été influencée par la nature de l'électrolyte, il est observé que l'ajout de KCl au milieu tampon permet d'obtenir une meilleure réponse pour la détection de NO_2^- , avec un pic d'oxydation bien défini (1.2 V/ECS, $604.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Par conséquent, le mélange PBS+KCl a été choisi comme électrolyte support approprié pour toutes les expériences voltamétriques ultérieures. Le même résultat était obtenu par S. AMRA et ses collaborateurs. Ils ont remarqué que l'ajout de KCl au milieu électrolytique améliore la réponse catalytique des électrodes vis-à-vis de la détection de diclofénac [2].

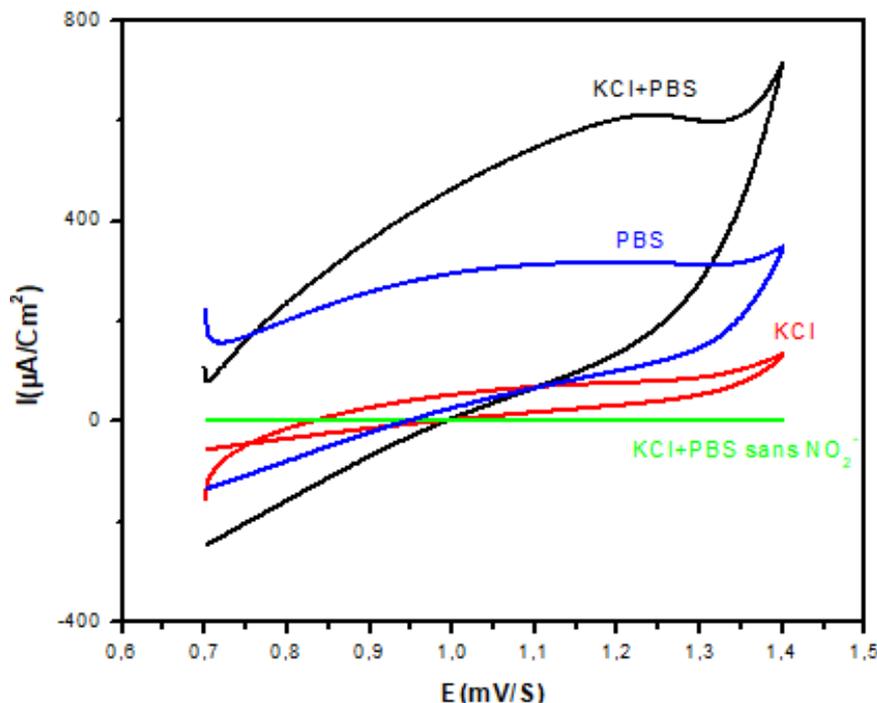


Figure. III.3 : Voltammogrammes cycliques de CG/CuO (CG (60 %), CuO (25 %)) obtenus dans différents électrolytes support avec $v= 10 \text{ mV/s}$.

III.3. Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel dans les réactions électrochimiques car il peut influencer la vitesse des réactions, la stabilité des produits et les équilibres entre les espèces chimiques. Il est donc important de contrôler et d'ajuster le pH pour étudier son influence sur le comportement électrochimique de CG/CuO (25%) vis-à-vis de la détection de NO_2^- . Dans notre étude nous avons mené une série d'expérience pour déterminer le pH optimal dans un milieu tampon (tampon acétate pour $\text{pH}= 2-4$ et tampon phosphate pour $\text{pH} = 5,8- 7- 8$) qui permet la meilleur détection de NO_2^- . La concentration de NO_2^- a été fixée à 10^{-4} M .

La voltampérogramme cycliques de la détection de NO_2^- ont été tracés dans la gamme de potentiel allant de 0,7 à 1,4 V/ECS à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

D'après la figure III.4, on constate que le pH du milieu peut avoir une influence significative sur l'intensité du courant de la réponse de l'électrode CG/CuO (25%) vis-à-vis de la détection de NO_2^- . On note qu'à pH 2-4 et 7 l'électrode CG/CuO est moins réactive et aucun pic d'oxydation n'est observé, à pH=8 on observe un épaulement à un potentiel 0,98 V/ECS avec une densité de courant de ($422,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), en revanche un pic d'oxydation intense est enregistré à pH = 5,8 à une valeur de potentiel égale à 1,2 V/ECS avec un courant de densité de ($604,04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Par conséquent, un pH de 5,8 du milieu de détection a été choisi dans toutes les expériences de détection. Ce résultat a été trouvé par X. Song, et ses collaborateurs [3].

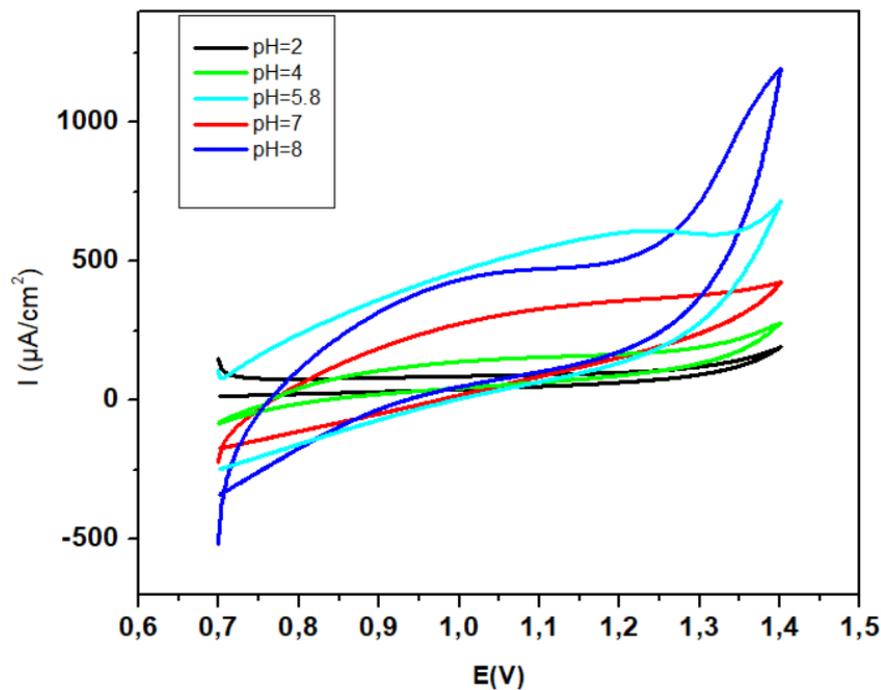


Figure III.4 : Voltampérogramme cycliques de la détection de NO_2^- à différentes valeurs de pH, $[\text{NO}_2^-] = 10^{-4} \text{ M}$; $v = 10 \text{ mV/s}$.

III.4. Effet de composition

L'incorporation de différentes quantités de catalyseur (CuO) dans la pâte de carbone peut avoir un impact significatif sur l'intensité du courant des pics d'oxydation observés lors de la détection électrochimique de nitrite. Pour cela, quatre pâtes de carbone de composition différente (% en poids) ont été préparées : (i) graphite CG (55%) avec paraffine (15%) et CuO (30%), (ii) poudre de graphite (60%), paraffine (15%) et CuO (25%), (iii) poudre de graphite (70%), avec paraffine (15%) et CuO (15%) et (iv) graphite CG (75%) avec paraffine (15%) et CuO (10%).

D'après la figure III.5, on remarque que l'augmentation de la quantité de CuO dans l'EPC, engendre une augmentation du courant de pic d'oxydation de nitrite cela est dû aux effets catalytiques de CuO sur les réactions électrochimiques.

On observe qu'à 30 % de CuO, on obtient une densité de courant maximale de $690.66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $1.1 \text{ V}/\text{ECS}$ et à 25 % de CuO on a obtenu également une densité importante qui est de l'ordre de $604.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

D'un point de vue économique, l'électrode modifiée de 25% a été choisi pour le reste de ce travail.

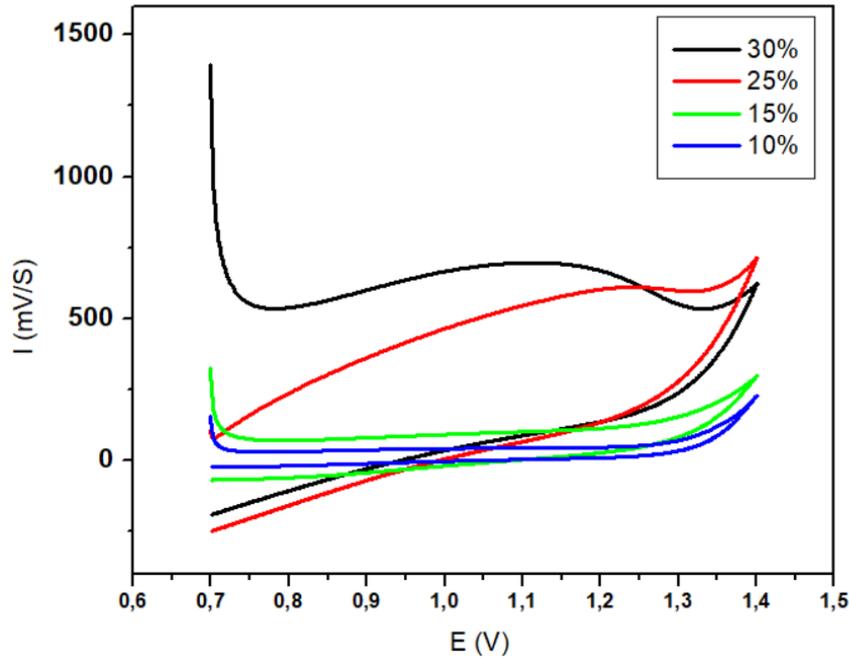


Figure III.5 : Voltampérométrie d'oxydation des nitrites $[NO_2^-] = 10^{-4} M$, [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)], sur EPCs contenant différentes teneurs en CuO, $V=10 mV/s$.

III.8. Effet de la vitesse de balayage

La figure III.6 (a) présente les voltamogrammes cycliques de l'oxydation des nitrites à différentes vitesses de balayage (2, 5, 10, 20, 30 mV/s) sur CG/CuO (25%), dans une solution de [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)] contenant $10^{-4} M$ de nitrite.

D'après la figure III.6 (a), on remarque que l'intensité des pics d'oxydation de nitrite augmente de manière constante à mesure que la vitesse de balayage augmente. Les voltampérométries présentent une allure générale similaire, mais ils se déplacent légèrement vers un potentiel positif lorsque la vitesse de balayage de potentiel augmente, indiquant ainsi une réaction rapide de transfert d'électron.

En général, des informations pertinentes sur le mécanisme électrochimique peuvent être obtenues en examinant la relation entre le courant du pic (I_p) et la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. La figure III.6 (b) montre une augmentation linéaire du courant (I_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, représentée par l'équation $y=290,84 v^{1/2}-290,52$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0,992$. Cette corrélation suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse [4].

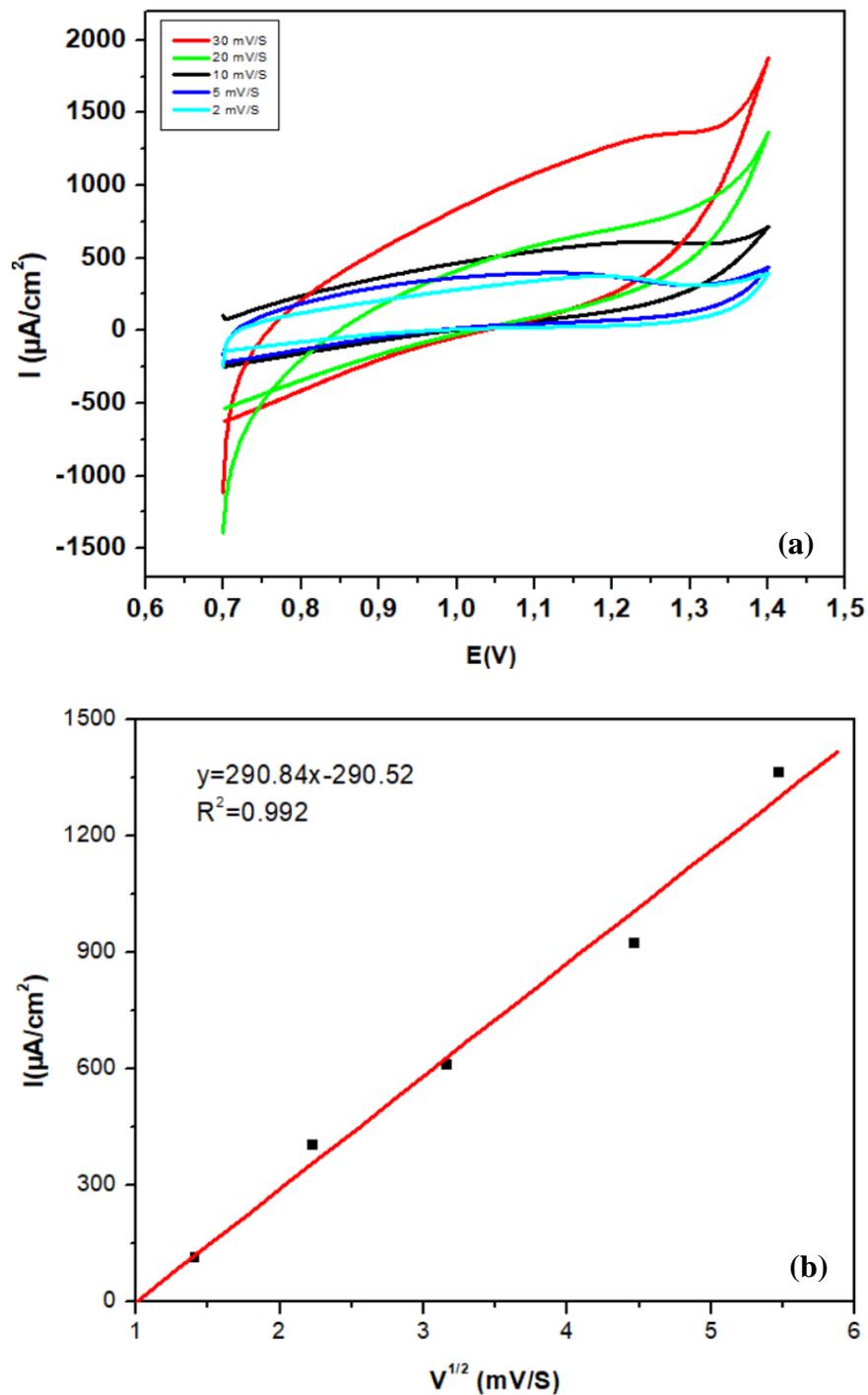


Figure III.6 : (a) VC de CG/CUO à différentes vitesses de balayage dans le PBS [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)] avec $[NO_2^-] = 10^{-4}M$; (b) courbe de variation d'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $I_p = f(v^{1/2})$.

III.6. Effet de la concentration

Des voltampérogrammes cycliques ont été réalisés pour différentes concentrations de NO_2^- dans une solution [PBS (0,1M à pH=5,8) + KCl (0,1M)] avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

D'après la figure III.7 (a), on remarque clairement que la diminution de la concentration des nitrites engendre la diminution de l'intensité du pic anodique mesuré lors de la détection, car il y a moins d'espèce de nitrite disponible dans la solution pour réagir avec l'électrode. La figure III.7 (b) illustre 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 $3 \cdot 10^{-8}$ M jusqu'à $7 \cdot 10^{-4}$ M qui est une droite avec une bonne linéarité ($R^2=0,991$).

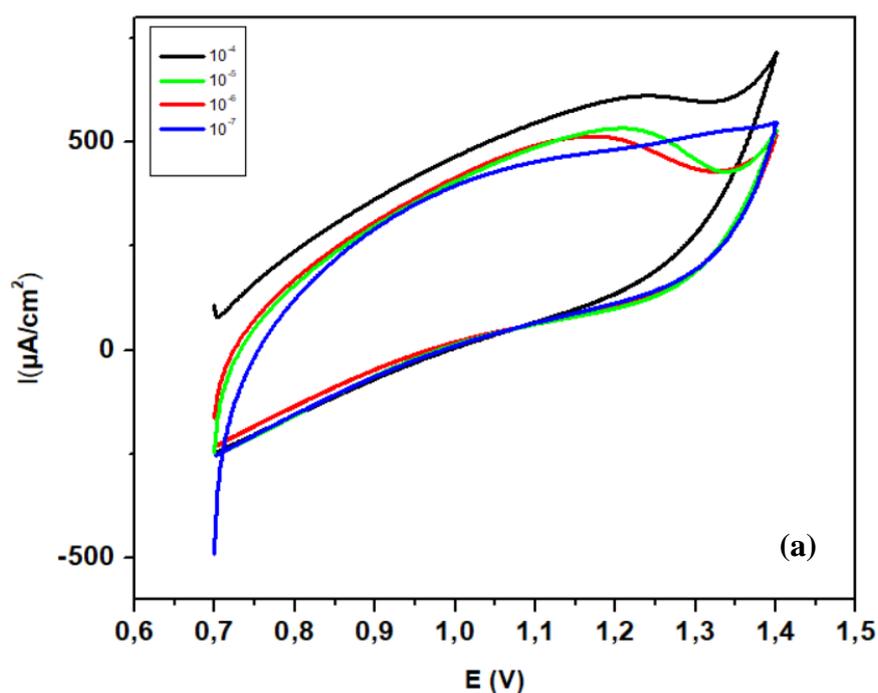


Figure III.7: (a) Voltampérogrammes de détection de nitrite à différentes concentrations sur l'électrode CG/CuO.

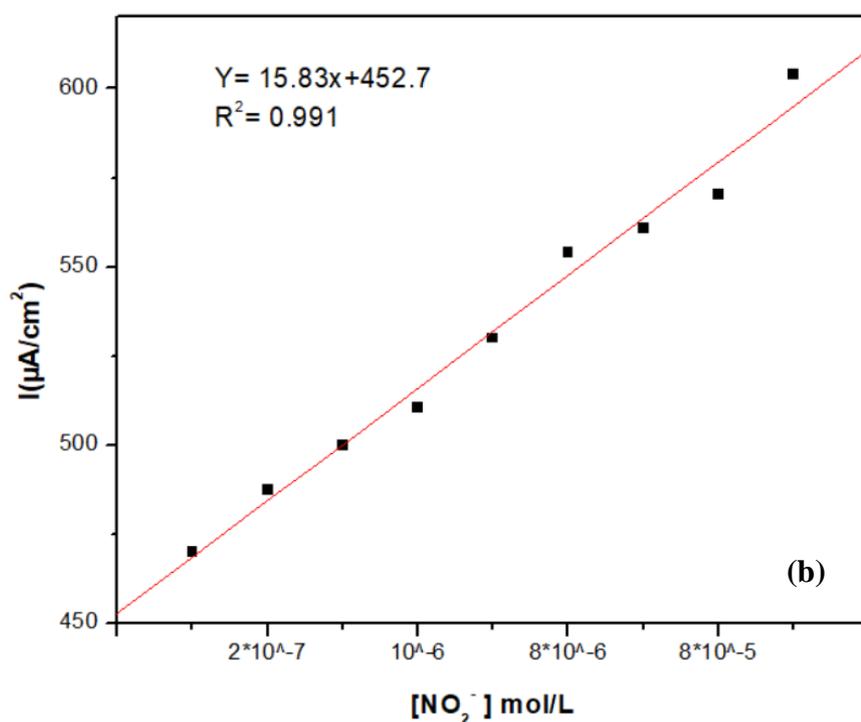


Figure III.7: (b) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration de nitrite.

- **Détermination de la limite de détection**

La limite de détection correspond à la concentration minimale du composé à mesurer que la méthode analytique peut détecter. Les résultats présentés dans la figure III.9 révèlent clairement les pics d'oxydation du nitrite apparaissant à une tension de 1,2 V pour différentes concentrations. La limite de détection calculée pour ce capteur est de $9,73 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

- **Détermination de la limite de quantification**

La limite de quantification (LOQ) correspond à la concentration la plus faible de l'espèce cible qui produit un signal utilisable de manière quantitative. Elle représente la valeur minimale de la plage de linéarité de la réponse ampérométrique, et généralement elle est égale à 3,3 fois la limite de détection (LOD). La limite de quantification pour ce capteur est de $3,24 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ [1].

Références bibliographiques

- [1] A .Sanger, A. Kumar,J. Jaiswal,R. Chandra, Chemistry, 236 (2016) 16-26.
- [2] S. AMRA, M. BOUROUINA, S. BOUROUINA BACHA, D. HAUCHARD, Electroanalysis, 33 (2021) 936-946.
- [3] X. Song, L. Gao, Y. Li, L. Mao, JH. Yang, Analytical methods, 9 (2017) 3166-3171.
- [4] G. Bolat , Y.T. Yaman, S. Abaci, B Chem. a 255 (2018) 140–148.

Conclusion

Conclusion

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif de développer de nouvelles électrodes en utilisant une pâte à carbone modifiée contenant des nanoparticules de CuO. Les nanoparticules de CuO ont été synthétisées en utilisant la méthode hydrothermale.

Les nanoparticules de CuO ont été identifiées à l'aide de la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR), où nous avons observé des pics caractéristiques à des longueurs d'onde de 438, 558, 664 et 1534 cm^{-1} . Ces résultats ont été confirmés par la diffraction des rayons X (DRX), qui a révélé la présence de pics à des angles de $2\theta^\circ$ équivalant à 35,2°, 36,2°, 38,5°, 48,7°, 53,9°, 58,8°, 61,5°, 66,6°, 68,2°, 74,6° et 75,18°, correspondant à la structure du CuO.

Les nanoparticules produites ont été employées pour la modification de l'EPC dans le but d'explorer leur utilisation en tant que capteurs de nitrites. Dans cette optique, l'impact de divers paramètres sur la réponse électrocatalytique de la détection des nitrites a été examiné.

En premier lieu on a étudié le comportement de EPC modifiée et non modifiée vis-à-vis de la détection de nitrite dans une solution électrolytique PBS + KCl avec une vitesse de balayage de 10 mV/s, avec une gamme de balayage de 0,7V à 1,4 V / ECS, on a remarqué que l'électrode modifiée à 25% donne de meilleurs résultats.

L'impact de l'électrolyte support sur la réponse catalytique de l'électrode CG/CuO (25%) en ce qui concerne la détection de nitrites a été étudiée dans différents milieux, notamment le PBS (0,1M pH=5,8), le KCl (0,1M) et le PBS+KCl. La meilleure réponse enregistrée pour la détection de NO_2^- a été obtenue dans le milieu PBS (0,1M pH=5,8) + KCl, avec une densité de courant de 604,04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les résultats expérimentaux ont démontré que l'oxydation des nitrites sur l'électrode CG/CuO s'est produite à un pH de 5,8. Dans ces conditions, le pic d'oxydation des nitrites sur les électrodes CG/CuO a été observé à un potentiel d'environ 1,1 V/ ECS et une densité de courant d'environ 604,04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

L'étude expérimentale a révélé que les EPCs modifiées avec différentes teneurs massiques de CuO (10%, 15%, 25% et 30%) présentent une bonne activité électrocatalytique pour la détection de NO_2^- . Les densités de courant enregistrées étaient de 695.03 et 607.03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement, dans le milieu tampon à pH 5,8. Les courbes de voltamétrie cyclique ont

Conclusion

démontré que l'électrode CG/CuO (25%) présentait la meilleure réponse pour l'oxydation des nitrites.

L'analyse cinétique de l'oxydation des nitrites sur les électrodes CG/CuO (25%) a révélé que les pics d'oxydation du NO_2^- se déplacent vers des potentiels plus positifs à mesure que la vitesse de balayage augmente. Les résultats obtenus indiquent que la réaction d'oxydation est régulée par un transport de matière contrôlé par la diffusion, avec un coefficient de corrélation $R^2=0,992$.

Sous les conditions optimales, le courant d'oxydation des nitrites présentait une variation linéaire avec la concentration dans la plage de 3×10^{-8} à 7×10^{-4} M, avec une limite de détection de 9.73×10^{-5} mol.L⁻¹ et une limite de quantification de 3.24×10^{-3} mol.L⁻¹.

En conclusion, l'utilisation de l'électrode CG/CuO (25%) s'avère être un succès pour la détection de nitrites, et les résultats obtenus sont prometteurs, mais qui peuvent être améliorés par la suite.

Résumé

Au cours de cette étude, nous avons développé des électrodes composites à base de pâte à carbone modifiées avec des particules d'oxyde de cuivre (CuO), synthétisé par la méthode hydrothermale. L'analyse structurale de CuO a été effectuée par la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR) et par la diffraction des rayons X (DRX). Les analyses IR et DRX ont confirmé la présence d'un groupe oxyde métallique (CuO) formé à partir de sulfate de cuivre dans l'échantillon. Après avoir examiné divers paramètres qui influencent le comportement électrocatalytique de nos électrodes par la technique de voltamétrie cyclique, tels que le pH, l'électrolyte support, la teneur en CuO, la vitesse de balayage, ainsi que la concentration des nitrites, nous avons conclu que nos électrodes CG/CuO constituent un bon capteur électrochimique pour les nitrites, avec une limite de détection de $9,73 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Mot clés : capteur électrochimique, électrode modifiée, voltamétrie cyclique, carbone graphite, nitrite.

Abstract

During this study, we developed composites electrodes based copper oxide (CuO) modified carbon paste. Structural analysis of CuO particles synthesized by the hydrothermal method was performed by Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). The FTIR and XRD analyses revealed the presence of a metal oxide group (CuO) formed from copper sulfate in the sample. After examining various parameters that influence the electrocatalytic behavior of our electrodes studied by cyclic voltammetry, such as pH, supporting electrolyte, CuO content, scanning rate, and nitrite concentration, we concluded that CG/CuO electrodes serve as excellent nitrites sensors, with a detection limit of $9,73 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Keywords : electrochemical sensors, modified electrode, cyclic voltammetry, graphite carbon, nitrite.