



Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

Présenté par

M^{elle} ARAOUNE Meriem & M^{elle} CHOUCHOU Nawel

Pour l'obtention du Diplôme de Master
en
Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

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.

Soutenu le : 28 / 06 / 2015

Devant le jury composé de :

Mr MAKHLOUFI Laid	Professeur à l'Université A.MIRA, Bejaia	Président
M ^{elle} AITOUT Razika	Maitre de conférences à l'Université A.MIRA, Bejaia	Examinatrice
M ^{me} OUKIL Dahbia	Maitre de conférences à l'Université A.MIRA, Bejaia	Encadreur

REMERCIEMENTS

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

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

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à M^{me}D. OUKIL, docteur à l'université de Bejaia, de nous avoir encadré tout au long de notre travail. Les conseils, les critiques et le soutien toujours enrichissants que nous avons eus lors du travail de recherche et pendant la rédaction.

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

Nos vifs remerciements vont également à M^{elle} R. AITOUT, docteur à l'université de Bejaia, pour ses conseils et sa grande culture scientifique, et l'honneur qu'elle nous a fait en faisant partie du jury.

Nos remerciements s'adressent aussi à M^{elle} K.KOUACHI, maitre de conférences à l'université de Bejaia, faculté des sciences de la nature et de la vie, de nous avoir aidé dans la préparation des catalyseurs.

Nous remercions également Mr H.KHIRELINE, professeur à l'université de Bejaia, (laboratoire de génie de l'environnement), et Mr A.SOUALAH et Mr M.BERKANI, professeurs à l'université de Bejaia (laboratoire de physico-chimie des matériaux et catalyse), de nous avoir aidé dans la calcination de nos poudres catalytiques.

Nous remercions Mm F.BRADAI d'avoir passé nos échantillons dans l'analyse MEB.

Nous ne pouvons manquer surtout pas de remercier tous nos camarades du laboratoire pour leur amitié et leur aide que nous n'oublierons jamais.

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

Dédicaces

S'il n'y avait pas d'hiver, le printemps ne serait pas si agréable : si nous ne goûtions pas à l'adversité, la réussite ne serait pas tant appréciée.

C'est dans l'effort que l'on trouve la satisfaction et non dans la réussite. Un plein effort est une pleine victoire.

Ce mémoire est dédié à :

Mes parents que dieu leur offre une longue vie.

Mon fiancé Essaid qui m'a apporté son soutien, son encouragement et son amour et à toute sa famille.

Mes chers frères : Tarek et sa femme, Djamel et sa fiancée, Amine et Islam.

Ma sœur et sa famille.

Ma promotrice madame Oukil.

Ma binôme Meriem et toute sa famille

Mes amies

En particulier

Chahara, Meriem, Siham, Soría, Horia, Dalila, et Aziza.

Nawel

Dédicaces

Les obstacles ne doivent pas t'arrêter. Si tu rencontres un mur, ne te retourne pas et n'abandonne pas tu dois comprendre comment escalader, traverser ou contourner le problème.

Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents, qui ont su m'inculquer la valeur des études, et que les efforts qu'on fournit aboutissent toujours vers la réalisation de nos projets.

Je remercie mes petites soeurs : Thiziri et Feriel et mon petit Frère saadi pour le soutien qu'ils ont su m'apporter et ainsi que les encouragements à leur façon.

A toute ma famille et surtout à ma tante Zina

A mon binôme CHOUCHEU Nawel et à toute sa famille sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir et je voudrais la remercier pour avoir supporté mes sautes d'humeur sans rien dire.

A Mme DUKIL qui a été patiente avec nous jusqu'au bout.

Et surtout à mes très chères amies : Houa, Lilia, Yasmine, Sosso Imad, Fifi, Kenzia, Mahfoud, Idir, Ouarda, Ishak, Nadira, Sihem, Hinane, Lamine... "vous êtes trop nombreux pour que je vous cite tous"...avec qui j'ai passé des moments inoubliables durant ses années où on a étudié, rigoler, pleurer pour nos notes enfin c'est vraiment une joie d'avoir connu autant de personnes.

A l'équipe électrochimie : Saby, Behtout Ilhem, Nedjwa, Nassim, Khaled, et wahib. Je crois que vous savez ce que je dirais "ce semestre restera vraiment gravé dans nos mémoires" mais grâce à vous et à vos encouragements je n'ai pas perdu espoir et il en est de même pour vous ce sera vite fini.

Egalement à toutes les personnes que j'ai rencontré depuis mon entrée à l'université grâce à vous je me suis développé et découvert beaucoup de personnalités et j'ai pu également apprécier ma vie en tant qu'étudiante

Et une dédicace spéciale à la promotion de Master II Génie des procédés 2015, et surtout à la promotion de Génie Chimique vraiment on s'est bien amusé, grâce à cela je garderai de très bons souvenirs de mes années en tant que geppiste.

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I-1 : Courbes courant - surtension : composantes anodique I_a , cathodique I_c et globale I du courant avec $I_0=1\mu A$, $n=1$, $\alpha=\beta=0,5$, $T=298 K$	10
Figure I-2 : Détermination des paramètres cinétiques à partir des droites de Tafel.....	11
Figure I-3 : Profils de concentrations au cours de temps pour une espèce i qui diffuse à l'électrode.....	12
Figure I-4 : Courbes courant-surtension pour un couple oxydo-réducteur.....	14
Figure I-5 : procédé d'imprégnation capillaire à l'échelle du laboratoire.....	25
Figure I-6 : Schéma d'une électrode indicatrice à pâte graphite.....	30
Figure I-7 : Structure chimique de la molécule d'acide urique.....	30
Figure I-8 : Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en graphite pyrolytique.....	33
Figure I-9 : Structure chimique des sulfites.....	33
Figure II-1 : Cellule électrochimique réalisée.....	35
Figure II-2 : Electrode de travail utilisée.....	36
Figure II-3 : Electrode de référence utilisée.....	36
Figure II-4 : Electrode auxiliaire utilisée.....	37
Figure II-5 : Les étapes de préparation des catalyseurs.....	38
Figure II-6 : Représentation d'une électrode à pâte de carbone.....	39
Figure II-7 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé.....	40
Figure II-8 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé.....	41
Figure II-9 : Aspect général d'un voltampérogramme.....	42
Figure II-10 : Principe de la chronoampérométrie dans le cas d'une réaction de transfert de charge (a) rapide, (b) lent et (c) quasi-rapide.....	43
Figure II-11 : Loi de Bragg.....	45
Figure II-12 : Appareil DRX utilisé.....	46
Figure II-13 : Appareil FT-IR utilisé.....	47
Figure II-14 : Appareil MEB utilisé.....	48
Figure III-1 : Spectres Infrarouge obtenus sur les catalyseurs : (A) : Co/SiO_2 calciné à $500^\circ C$, (B) : Co/SiO_2 non calciné, (C) : Co/Al_2O_3 calciné à $500^\circ C$, (D) : Co/Al_2O_3 non calciné, (E) Cu/SiO_2 calciné à $500^\circ C$, (F) Cu/SiO_2 non calciné et (G) : Cu/Al_2O_3 calciné à $500^\circ C$	49
Figure III-2 : Spectres de diffraction de rayons X des catalyseurs calcinés à 10% de Co/SiO_2 (A), Co/Al_2O_3 (B), Cu/SiO_2 (C) et Cu/Al_2O_3 (D) calciné et non calcinés.....	53

Liste des Figures

Figure III-3 : Micrographie MEB des catalyseurs préparés par imprégnation. (A) Co/SiO ₂ et Co/Al ₂ O ₃	55
Figure III-4 : Micrographie MEB des catalyseurs préparés par imprégnation. (A) Cu/SiO ₂ et Cu/Al ₂ O ₃	56
Figure III-5 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU]=2mM, tampon phosphate 0,1M et pH=7), sur une électrode de CG modifiée et non modifiée.....	58
Figure III-6 : Voltampérogrammes de l'oxydation de l'AU sur du cobalt supporté : (1) 10% Co/Al ₂ O ₃ /CG et (2) 10% Co/SiO ₂ /CG.....	59
Figure III-7 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique [AU]=2mM sur l'électrode Co/SiO ₂ /CG, à différents pH de la solution tampon.....	60
Figure III-8 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'AU (2mM, pH=8, v=100mV/s) sur des électrodes de CG modifiées (5,10, 15%Co/SiO ₂ /CG).....	61
Figure III-9 : (A) Voltampérogrammes d'oxydation de AU (2 mM, pH=8, à différentes vitesses de balayage) sur l'électrode Co/SiO ₂ /CG. (B) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation de l'AU sur l'électrode Co/SiO ₂ /CG. (C) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de d'oxydation de AU.....	63
Figure III-10 : (A) : Chronoampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (pH=8) sur l'électrode 10%Co/SiO ₂ /CG. (B) : Courbe de Cottrell, pour [AU]=1mM, 2mM, et 3mM.....	65
Figure III-11 : (A) Voltampérogrammes d'oxydation de l'AU à différentes concentrations (pH=8) sur l'électrode Co/SiO ₂ /CG.(B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration de l'acide urique.....	66
Figure III-12 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU]=2mM, tampon phosphate 0.1 M et pH=7), sur une électrode de carbone graphite modifiée et non modifiée...	67
Figure III-13 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU]=2 mM, tampon phosphate 0.1M et pH=7), sur une électrode de carbone graphite modifiée par du cuivre imprégné sur différents supports.....	68
Figure III-14 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique (2 mM) sur l'électrode Cu/Al ₂ O ₃ /CG à différents pH de la solution AU.....	69
Figure III-15 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique (2 mM) sur l'électrode Cu/Al ₂ O ₃ /CG à différentes teneur en cuivre imprégné.....	70
Figure III-16 : (A) Voltampérogrammes d'oxydation de AU (2 mM, pH=7, à différentes vitesses de balayage) sur l'électrode Cu/Al ₂ O ₃ /CG. (B) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation de AU sur l'électrode Cu/Al ₂ O ₃ /CG. (C) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de d'oxydation.....	72
Figure III-17 : (A) : Chronoampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Cu/Al ₂ O ₃ /CG. (B) : Courbe de Cottrell, pour C _{AU} = 1mM, C _{AU} = 2mM et C _{AU} = 3mM.....	73

Liste des Figures

- Figure III-18 :** (A) Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration de l'acide urique..... 74
- Figure III-19 :** Voltampérogramme d'oxydation des sulfites ([SO₃²⁻]=5mM, tampon phosphate 0,1M et pH=7), sur une électrode de CG modifiée et non modifiée..... 77
- Figure III-20 :** Voltampérogramme de l'oxydation des sulfites sur différents supports catalytiques..... 78
- Figure III-21 :** Voltampérogramme d'oxydation des sulfites (5mM) sur l'électrode CO/SiO₂/CG, à différents pH de la solution tampon..... 79
- Figure III-22 :** Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites (5mM, pH=7, v=100mV/s) sur des électrodes de CG modifiées (5,10, 15%Co/SiO₂/CG)..... 80
- Figure III-23 :** (A) Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites (5mM, pH=7, à différentes vitesses de balayage) sur l'électrode Co/SiO₂/CG. (B) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation des sulfites sur l'électrode Co/SiO₂/CG. (C) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de d'oxydation des sulfites sur l'électrode Co/SiO₂/CG.....81
- Figure III-24 :** (A) : Chronoampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode 10%Co/SiO₂/CG. (B) : Courbe de Cottrell, pour [SO₃²⁻] = 3, 4 et 5 mM..... 82
- Figure III-25 :** (A) Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Co/SiO₂/CG . (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des sulfites..... 83
- Figure III-26 :** Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites ([SO₃²⁻]=5 mM, tampon phosphate 0.1 M et pH=7), sur une électrode de carbone graphite modifiée et non modifiée...84
- Figure III-27 :** Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites ([SO₃²⁻]=5 mM, tampon phosphate 0.1M et pH=7), sur une électrode de carbone graphite modifiée Cu/SiO₂/CG à différents support..... 86
- Figure III-28 :** Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites (5 mM) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG à différents pH de la solution aqueuse..... 87
- Figure III-29 :** Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites (5 mM) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG à différentes teneur en cuivre imprégné..... 89
- Figure III-30 :** (A) Voltampérogrammes d'oxydation de AU (2 mM, pH=8, à différentes vitesses de balayage) sur l'électrode Co/SiO₂/CG. (B) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation de l'AU sur l'électrode Co/SiO₂/CG. (C) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de d'oxydation de AU sur l'électrode Co/SiO₂/CG..... 90
- Figure III-31 :** (A) : Chronoampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG. (B) : Courbe de Cottrell, pour C_{Sulfite} = 3mM, C_{Sulfite} = 4mM et C_{Sulfite} =5mM..... 91

Liste des Figures

Figure III-32 : (A) : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG. **(B)** Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des sulfites..... 92

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Caractéristiques des supports solides employés.....	19
Tableau I-2 : Propriétés principales de différents supports.....	22
Tableau I-3 : Caractéristiques de l'AU.....	31
Tableau I-4 : Caractéristiques des sulfites.....	34
Tableau III-1 : Position, structure cristalline et taille des particules d'oxydes métalliques...52	

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I Rappels électrochimiques.....	3
I-1-1 Description des phénomènes électrochimiques.....	3
I-1-2 Modes de transfert de matière.....	3
I-1-3 Mécanismes électrochimiques.....	4
I-1-3-1 Transfert de charge.....	4
I-1-3-2 Diffusion.....	5
I-1-4 Les différents régimes cinétiques.....	7
I-1-4-1 Régime d'activation pur.....	8
I-1-4-2 Régime de diffusion pur.....	11
I-1-4-3 Régime mixte d'activation diffusion.....	13
I-2 Généralités sur la catalyse.....	14
I-2-1 Les différents types de catalyse.....	14
I-2-1-1 La catalyse homogène.....	14
I-2-1-2 La catalyse hétérogène.....	15
I-2-1-3 La catalyse enzymatique.....	15
I-2-2 Les Catalyseurs.....	16
I-2-3 Les supports catalytiques	18
I-2-3-1 Critère de choix.....	21
I-2-3-2 Intérêts et Contraintes.....	22
I-2-4 Synthèse des catalyseurs supportés.....	22
I-3 Généralités sur les électrodes modifiées.....	27
I-3-1 Types d'électrodes modifiées.....	27
I-3-1-1 Electrodes modifiées par un film métallique.....	27
I-3-1-2 Electrodes modifiées par un film de polymère.....	28
I-3-1-3 Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules ou nanoparticules métalliques.....	28
II-3-2 Intérêt et application des EMS.....	28
I-3-3 Les électrodes modifiées à pate de graphite.....	29

I-4 Oxydation électrocatalytique de l'acide urique.....	30
I-4-1 Généralités sur l'acide urique.....	30
I-4-2 Détection électrochimique de l'acide urique.....	32
I-4-3 Mécanisme d'oxydation de l'AU.....	32
I-5 Oxydation électrochimique des sulfites.....	33
I-5 Généralités sur les sulfites.....	33
I-5-2 Détection électrochimique des sulfites.....	34
Chapitre II : Condition & méthodes expérimentales	
II-1 Conditions expérimentales	35
II-1-1 Cellule électrochimique	35
II-1-2 Solutions électrolytiques et mode opératoire.....	37
II-1-2-1- Préparation des catalyseurs	37
II-1-2-2 Préparation des électrodes de CG modifiées par les catalyseurs.....	38
II-1-2-3 Milieux de détection.....	39
II-2 Dispositifs électrochimiques utilisés.....	40
II-3 Méthodes expérimentales d'étude électrochimique	41
II-3-1 Voltammétrie.....	41
II-3-2-Chronoampérométrie.....	42
II-4 Analyses structurales et morphologiques des catalyseurs.....	43
II-4-1 Diffraction des rayons X (D.R.X.).....	43
II-4-2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	46
II-4-3-Microscopie électronique à balayage (MEB).....	47
Chapitre III : Résultats & Discussions	
III-1 Préparation, caractérisation des catalyseurs monométalliques supportés.....	49
III-1-1 caractérisation et analyse structurale par infrarouge.....	49
III-1-2 Caractérisation et analyse structurale par DRX des catalyseurs.....	51
III-1-3 caractérisation et analyse structurale par M E B.....	54
III-2 Oxydation de l'AU sur du Cobalt et Cuivre supportés.....	57
III-2-1 Oxydation de l'AU sur du Cobalt supporté.....	57
III-2-1-1 Comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU.....	57
a) Etude de l'effet du support.....	59
b) Etude de l'effet du pH du milieu de détection.....	59
c) influence de la teneur en Cobalt imprégné sur le support.....	60

III-2-1-2 Etude cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode 10%Co/SiO ₂ /CG vis-à-vis de l'oxydation de l'AU.....	61
a) Influence de la vitesse de balayage.....	61
b) Détection chronoampérométrique de l'AU.....	63
III-2-1-3 Détermination électrocatalytique de l'AU.....	66
III-2-2 oxydation de l'acide urique sur du cuivre supporté	67
III-2-2-1 comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU.....	67
Etude de l'effet du support.....	68
étude de l'effet du pH de milieu de détection	68
influence de la teneur en cuivre imprégné.	69
III-2-2-2 Etude Cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode de Cu/Al ₂ O ₃ /CG vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique.....	70
a) Effet de la vitesse de balayage.....	70
b) Détection chronoampérométrique.....	73
III-2-2-3 Détermination électrocatalytique de l'acide urique.....	74
III-3 Oxydation des sulfites sur du Cobalt et Cuivre supportés.....	75
III-3-1 Oxydation des sulfites sur du Cobalt supporté.....	75
III-3-1-1 Comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation des sulfites.....	75
a) Etude de l'effet du support.....	77
b) Etude de l'effet du pH du milieu de détection.....	78
c) influence de la teneur en Cobalt imprégné sur le support.....	79
III-3-1-2 Etude cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode 10%Co/SiO ₂ /CG vis-à-vis de l'oxydation des sulfites.....	80
a) Influence de la vitesse de balayage.....	80
b) Détection chronoampérométrique des sulfites.....	83
III-3-1-3 Détermination électrocatalytique des sulfites.....	84
III-3-2 oxydation des sulfites sur du cuivre supporté.....	85
III-3-2-1 comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation des sulfites.....	85
a) Etude de l'effet du support.....	86
b) étude de l'effet du pH de milieu de détection.....	87
c) influence de la teneur en cuivre imprégné.....	88

III-3-2-2 Etude Cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode de Cu/SiO ₃ ⁻² /CG vis-à-vis de l'oxydation des sulfites.....	89
a) Effet de la vitesse de balayage.....	98
b) Détection chronoampérométrique.....	91
III-3-3 Détermination électrocatalytique des sulfites.....	92
Conclusions.....	93
Références Bibliographiques.....	95

Introduction

Introduction

Les progrès récents de la nanoscience et la nanotechnologie a été accompagnée par la synthèse de nouveaux matériaux nanostructurés, de tailles diverses et façonnés dotés de nouvelles caractéristiques [1].

De nombreux travaux scientifiques dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation de nanoparticules d'une manière générale et plus particulièrement à base de métaux, ont démontré les propriétés remarquables de ces nanostructures dans des domaines tels que, l'optoélectronique, la microélectronique et la catalyse [2,3] Le plus souvent les catalyseurs étudiés sont à base de métaux nobles. Cependant, les contraintes économiques ont stimulé les recherches sur des systèmes à faible coût tels que les catalyseurs à base de métaux de transition tels que le cobalt et de cuivre supportés. Ce fort engouement pour les colloïdes métalliques a gagné les industriels et les universitaires travaillant dans le domaine de la catalyse hétérogène [4]. En effet, le dépôt de particules sur un support permet d'assurer des rendements et des sélectivités comparables à l'emploi de catalyseurs homogènes tout en éliminant les étapes de nanofiltration, nécessaires à la récupération des espèces catalytiques en fin de réaction.

De nombreux travaux visent désormais l'obtention d'une nouvelle génération de catalyseurs, pour lesquels l'espèce active est déposée sur un support, ayant une grande surface spécifique mais sous forme de petites particules (1 à 20 nm) [5]. En plus de la nature du métal, le choix de la méthode de préparation d'un catalyseur se révèle très importante. Selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des catalyseurs de différentes morphologies, des phases de structures variables et par conséquent des performances catalytiques différentes. D'autre part, le comportement d'un catalyseur peut se montrer différent d'un domaine d'application à un autre [6,7] L'élaboration de ces entités nanométriques à l'intérieur du support peut se faire par différentes techniques, tels que les dépôts chimiques en phase vapeur, ou par le procédé d'imprégnation-activation en voie sèche en lit fluidisé [3,5].

L'emploi des électrodes modifiées comme outil de synthèse a enregistré un élan considérable au cours des deux dernières décennies en subissant une impulsion non négligeable notamment dans le domaine de l'électrocatalyse. Les avantages de l'emploi de ces matériaux d'électrode offrent la possibilité de réaliser de la catalyse hétérogène permettant l'utilisation de faibles concentration en catalyseurs et facilitant la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même.

Introduction

Parmi les matériaux d'électrodes qui sont couramment développés, on peut citer la pâte de carbone dont les travaux de recherche furent initiés par Adams en 1958. [1]. Ces travaux ont été poursuivis sans cesse en faisant impliquer ce type de matériaux d'électrode dans de multiples domaines d'application tels que l'analyse, la catalyse, l'électrocatalyse les capteurs et les biocapteurs électrochimiques etc....

Au cours de ces dernières années, l'étude de nouveaux systèmes catalytiques que ce soit dans les réactions d'oxydation ou de réduction chimiques ou électrochimiques ont suscité l'attention de nombreux chercheurs. Parmi ces travaux, on peut citer ceux qui ont été consacrés à l'oxydation des phénols, de méthanol [8]. De nombreuses études concernant la modification d'électrodes dont l'objectif est l'oxydation de l'acide urique et des sulfites ont été réalisées. Parmi elles, on peut citer les électrodes modifiées par des nanoparticules de cobalt et de cuivre [9,10,11].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et l'étude des propriétés électrochimiques des électrodes composites à pâte de carbone modifiées par des catalyseurs de cobalt et de cuivre supportés pour l'électrooxydation de l'acide urique (AU) et de l'ion sulfite.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur la catalyse et les catalyseurs ainsi que les électrodes modifiées, leurs propriétés et leur application à l'oxydation de l'acide urique et des sulfites.

Dans le deuxième chapitre sont présentées les techniques et les conditions expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des électrodes.

Dans le troisième chapitre, on exposera les résultats de la caractérisation des électrodes modifiées, ainsi que leurs réponses électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de l'oxydation de l'acide urique et des sulfites suivant différents paramètres influençant l'activité électrocatalytique de nos électrodes modifiées. Ainsi que la détermination des paramètres cinétiques de ces réactions.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I Rappels électrochimiques

I-1-1 Description des phénomènes électrochimiques

L'électrochimie étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

Les piles ou cellules galvaniques : Elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.

Les électrolyseurs : L'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques. Un système électrochimique (pile ou électrolyseur) est composé de deux électrodes (milieu à conduction électronique) plongeant dans un milieu électrolytique (milieu à conduction ionique) contenant éventuellement : diaphragme, membrane semi-perméable, membrane échangeuse d'ions. Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-solution et on distingue :

Les processus faradiques : Ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.

Les processus non faradiques : Ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal-solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge [12].

I-1-2 Modes de transfert de matière

Que ce soit dans la matière solide ou la matière liquide, il est nécessaire pour étudier le transport et le transfert de matière de considérer les 3 modes suivants :

- **La diffusion :** C'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode.

- **La migration :** C'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode.

- **La convection :** C'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution). Quelque soit le système, la diffusion obéit aux lois de Fick qui lient le flux au gradient de la concentration et la variation du profil de la concentration au cours du temps.

- Première équation de Fick : elle permet d'effectuer le bilan de matière sur un plan parallèle à la surface de l'électrode et situé à une distance x de celle-ci [3]:

$$\Phi = -D.\text{grad}(c) = -D.\frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (\text{I-1})$$

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s)

I-1-3 Mécanismes électrochimiques

I-1-3-1 Transfert de charge

Le transfert de charge est l'étape fondamentale caractéristique des phénomènes électrochimiques. Il est généralement schématisé par :



OX et Red sont les formes oxydée et réduite d'une espèce électroactive, n le nombre d'électrons mis en jeu, K^+ et K^- sont les constantes de vitesse hétérogène directe et indirecte, données par :

$$K^+ = K_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_0)\right] \quad (\text{I-3})$$

Pour les réactions de réduction et par :

$$K^- = K_0 \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_0)\right] \quad (\text{I-4})$$

Pour les réactions d'oxydation

n , F , K_0 , E_0 et α sont respectivement, le nombre d'électrons échangés, la constante de Faraday, la constante intrinsèque du transfert de charge, potentiel normal apparent et le coefficient de transfert de charge.

Si le transfert de masse des espèces se fait rapidement, les densités des courants d'oxydation et de réduction sont données par :

$$i_{\text{Ox}} = nFK^- [\text{Red}]_0 \quad (\text{I-5})$$

$$i_{\text{Red}} = -nFK^+ [\text{Ox}]_0 \quad (\text{I-6})$$

Et donc,

$$\left\{ \begin{array}{l} i_{\text{Ox}} = nFK_0 [\text{Red}]_0 \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_0)\right] \\ i_{\text{Red}} = -nFK_0 [\text{Ox}]_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_0)\right] \end{array} \right. \quad (\text{I-7})$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \quad (\text{I-8})$$

$[\text{Red}]_0$ et $[\text{Ox}]_0$ sont les concentrations des formes réduites et oxydées de l'espèce électroactive à l'électrode. La densité du courant global est la somme des deux densités de courant :

$$i = i_{\text{Ox}} + i_{\text{Red}}$$

$$i = nFK_0 \left[[\text{Red}]_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_0)\right) - [\text{Ox}]_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_0)\right) \right] \quad (\text{I-9})$$

I-1-3-2 Diffusion

Lorsque la diffusion des réactifs à l'interface joue un rôle important au cours du processus électrocatalytique, il est souhaitable de contrôler les conditions hydrodynamiques.

En effet, la caractéristique $i = f(E)$ dépend de la vitesse du fluide, la variation du courant avec ce paramètre diffère suivant le potentiel. Il convient alors d'utiliser une électrode à disque tournant afin d'appliquer une théorie quantitative du transport de matière à la surface de l'électrode.

Pour un potentiel correspondant au palier de diffusion (concentration nulle du réactant à l'interface) le courant limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la vitesse d'agitation et sa valeur i_L est donnée par la formule de LEVICH :

$$I_L = 0,62 nFC_\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} A \quad (\text{I-10})$$

F : constante de Faraday (96500C)

C_{∞} : concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (mol/cm³).

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm²/s).

ν : viscosité cinématique de la solution (cm²/s).

Ω : vitesse de rotation du disque tournant (rd.s⁻¹).

A : surface de l'électrode de travail (cm).

n : nombre d'électrons mis en jeu

L'équation I-10, reliant le courant I_L et Ω est une droite dans les coordonnées ($I, \Omega^{1/2}$). Dans le cas où la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion pure, cette droite passe par l'origine et sa pente correspond au coefficient de Levich.

L'équation précédente peut être représentée sous la forme $1/I_L = f(\Omega^{-1/2})$ dite Koutecky-Levich (I-11). Si la droite ne passe pas par l'origine, la réaction électrochimique n'est pas contrôlée par la diffusion pure.

La représentation de I_L^{-1} en fonction de $\Omega^{-1/2}$ permet de séparer l'éventuelle composante non diffusionnelle qui correspond alors à la valeur du courant obtenu à l'ordonnée à l'origine, pour un potentiel correspondant à une région de cinétique mixte (activation + diffusion) et donc à une concentration non nulle de réactant à l'interface, le courant n'est plus proportionnel à Ω . Dans le cas d'une cinétique mixte on a la relation suivante :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_L} \quad (\text{I-11})$$

I_K : courant correspondant au transfert de charge.

I_L : courant limite de diffusion.

I : courant mixte (courant global).

Dans le cas d'une cinétique mixte, l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, il en est de même lorsqu'il existe :

- une couche poreuse adhérente au métal.

- Un blocage partiel à l'interface c'est-à-dire une diminution de l'air active vis-à-vis de la réaction limitée par transport de matière.

En cas de réactions parasites d'oxydation ou de réduction du solvant ou de l'électrolyte support, l'expression de courant limite en fonction de la vitesse de rotation est donnée par la relation générale de Koutecky-Levich.

$$I_L = A + 1 / (B + C \cdot \Omega^{-1/2}) \quad (\text{I-12})$$

Avec :

A : courant non diffusionnel indépendant de Ω .

B : inverse du courant de transfert électronique I_k à Ω infini.

C : inverse de coefficient de Levich.

$C \cdot \Omega^{-1/2}$: inverse du courant limite de diffusion convection avec le transfert électronique infiniment rapide. [14].

I-1-4 Les différents régimes cinétiques

Trois régimes cinétiques peuvent être définis :

- Régime d'activation pur : la vitesse de transport de masse est infiniment rapide devant la vitesse de transfert électronique hétérogène. La vitesse globale de la réaction est déterminée par la vitesse de transfert interfacial d'électrons. Le corollaire de ce régime est une absence de gradient de concentration au voisinage de l'électrode. Ce régime prévaut particulièrement lors de l'oxydation du matériau d'électrode ou pour l'oxydation et la réduction du solvant.
- Régime de diffusion pur : la vitesse de transport de masse est très faible devant la vitesse de transfert électronique.
- Régime mixte d'activation-diffusion : la vitesse de transport de matière est du même ordre de grandeur que la vitesse de transfert électronique hétérogène. [15]

I-1-4-1 Régime d'activation pur

En régime d'activation pur, la vitesse globale de la réaction est égale à la vitesse de du transfert électronique hétérogène (T.E.H).

Considérant la réaction de réduction élémentaire suivante :



La vitesse de la réaction est définie par :

$$v = -\frac{dN_{\text{Ox}}}{dt} = \frac{dN_{\text{Red}}}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{dQ}{dt} \quad (\text{I-13})$$

Où N_{Ox} , et N_{Red} représentent les nombres de moles respectifs des espèces oxydante et réductrice et Q la quantité d'électricité échangée (Coulomb). A la différence des réactions chimiques homogènes, les réactions électrochimiques ont lieu à une interface ; il est donc logique de normaliser la vitesse par rapport à l'aire S de cette interface. Ainsi, l'équation I-13 devient :

$$v_{\text{T.E.H}} = \frac{I}{nFS} = k_a C_{\text{Red}}^{\text{sol}} - k_c C_{\text{Ox}}^{\text{sol}} \quad (\text{I-14})$$

Les constantes de vitesse de transfert de charge k_a et k_c à température constante font intervenir le potentiel appliqué

pour l'oxydation

$$k_a = k^\circ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} E_a\right] \quad (\text{I-15})$$

Pour la réduction

$$k_c = k^\circ \exp\left[-\frac{\beta nF}{RT} E_c\right] \quad (\text{I-16})$$

k° ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) représente la constante intrinsèque de la vitesse de transfert électronique hétérogène. α et β sont les coefficients de transfert de charge respectivement anodique et cathodique dont la somme, pour un système redox rapide, est en général égale à l'unité.

Plus la constante intrinsèque de vitesse d'un système est élevée, plus la réaction est rapide et plus l'état d'équilibre interfacial est atteint rapidement.

Les valeurs de k° peuvent aller de 10 cm.s^{-1} pour les systèmes rapides à $10^{-9} \text{ cm.s}^{-1}$ pour les systèmes lents.

Pour une réaction d'oxydation, la vitesse est :

$$v_a = k_a C_{Red}^{sol} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_a\right) \text{ et } I_a = n F S k_a C_{Red}^{sol} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_a\right) \quad (\text{I-17})$$

Pour une réaction de réduction, la vitesse est :

$$v_c = k_c C_{Ox}^{sol} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} E_c\right) \text{ et } I_c = -n F S k_c C_{Ox}^{sol} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} E_c\right) \quad (\text{I-18})$$

Le courant global est :

$$I = I_a + I_c = n F S (k_a C_{Red} - k_c C_{Ox}) \quad (\text{I-19})$$

Soit

$$I = n F S k^\circ \left[C_{Red}^{sol} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_a\right) - C_{Ox}^{sol} \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} E_c\right) \right] \quad (\text{I-20})$$

A l'équilibre, le courant global est nul, et les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue. Cette valeur, notée I_0 , est appelée intensité de courant d'échange.

$$I_0 = n F S k^\circ C_{Red}^{sol} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{(I=0)}\right) = n F S k^\circ C_{Ox}^{sol} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} E_{(I=0)}\right) \quad (\text{I-21})$$

En introduisant la notion du courant d'échange :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{I-22})$$

Cette équation est appelée équation de Butler-Volmer. Le premier terme représente la composante anodique du courant et le second la composante cathodique pour toute valeur de potentiel. Lorsque la surtension η est très positive, la composante cathodique du courant est négligeable et le courant total se confond avec le courant anodique. De même, lorsque la surtension η est très négative, la composante anodique du courant est négligeable et le courant total se confond avec le courant cathodique (**Figure I-1**).

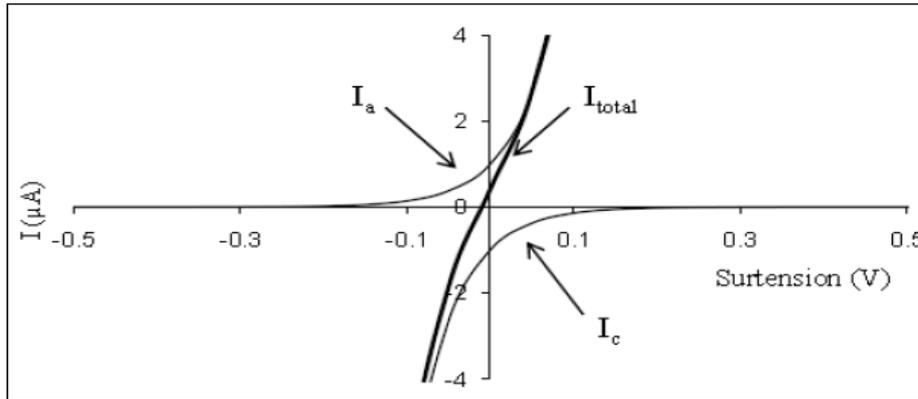


Figure I-1 : Courbes courant - surtension : composantes anodique I_a , cathodique I_c et globale I du courant avec $I_0=1\mu\text{A}$, $n=1$, $\alpha=\beta=0,5$, $T=298\text{ K}$.

Les paramètres cinétiques α , β et I_0 de cette équation peuvent être déterminés expérimentalement à partir des courbes de Tafel qui relient le logarithme décimal de l'intensité de courant (prise en valeur absolue) en fonction de la surtension appliquée à l'électrode [15] (**Figure I-2**).

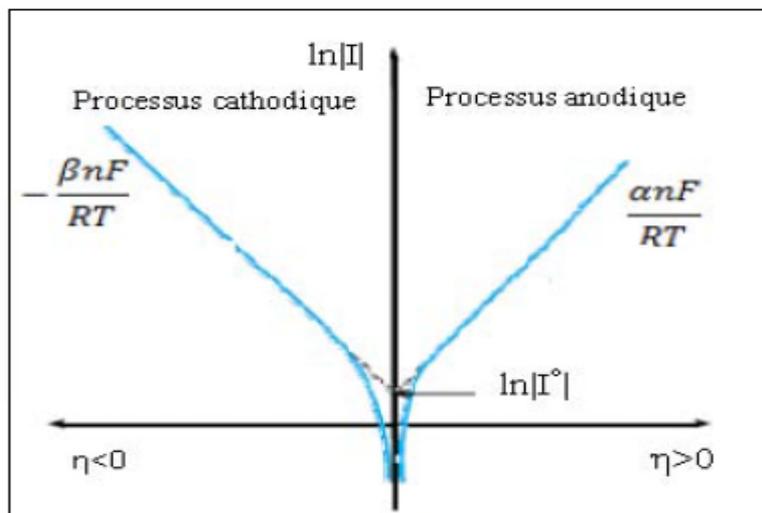


Figure I-2: Détermination des paramètres cinétiques à partir des droites de Tafel. [15]

I-1-4-2 Régime de diffusion pur

Le régime de diffusion pur est observé lorsque la vitesse de transport de matière est très faible devant la vitesse du T.E.H. Dans les conditions décrites précédemment (solution non agitée ou agitation contrôlée, présence d'un électrolyte support), l'unique phénomène de transport de matière est la diffusion. Lorsque la solution est agitée, l'épaisseur de la couche de diffusion est constante. Le transport de matière est stationnaire et obéit à la première loi de Fick (équation I. 23), qui donne la densité de flux J :

$$J(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \quad (\text{I-23})$$

où D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) représente le coefficient de diffusion des espèces en solution.

Avec une électrode plane, le profil de concentration est linéaire au voisinage de l'interface.

L'intensité de courant est alors de la forme :

$$I = nFSD_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{(x=0)} = nFSD_i \frac{(C_i^{\text{sol}} - C_i^{\text{ele}})}{\delta} \quad (\text{I-24})$$

Avec C_i^{sol} et C_i^{ele} les concentrations de l'espèce i au sein de la solution et à la surface de l'électrode.

Lorsque le transfert électronique hétérogène est maximal, la concentration à l'interface de l'électrode C_i^{ele} tend vers zéro et l'intensité tend vers une valeur limite :

$$I_{\text{lim}} = n F S D \frac{C_{\text{solution}}}{\delta} \quad (\text{I-25})$$

Avec :

δ (cm): épaisseur de la couche de diffusion.

Dans le cas où la solution est immobile, l'épaisseur de la couche de diffusion et les profils de concentrations évoluent au cours du temps (**Figure I-3**).

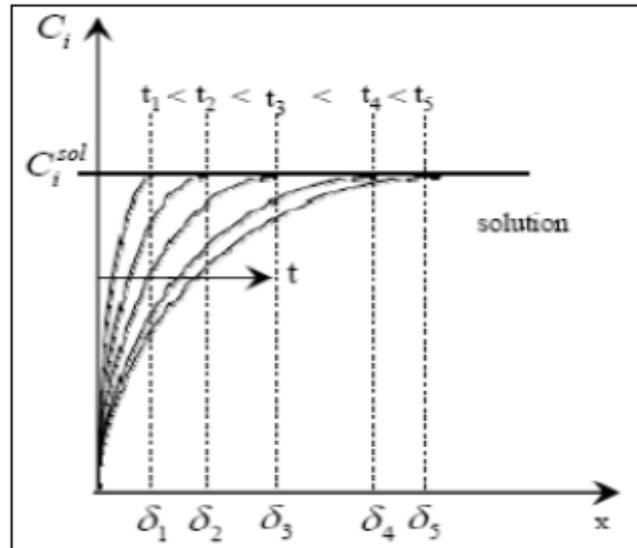


Figure I-3: Profils de concentrations au cours de temps pour une espèce i qui diffuse à l'électrode.

Ce phénomène dépendant du temps est décrit par la seconde loi de Fick. Soit pour une électrode plane :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{I-26})$$

La détermination des profils de concentrations implique la résolution de la 2^{ème} loi de Fick

(Équation I.26) à l'aide des conditions initiales et aux limites suivantes :

$$C_i(x, 0) = C_i^{\text{sol}}$$

$$C_i(\infty, 0) = C_i^{\text{sol}}$$

$$C_i(0, t) = 0 \quad (\text{pour } t > 0)$$

La condition initiale traduit le fait que la solution est homogène à $t = 0$ et la condition semi infinie qu'il n'y a pas de perturbation due à l'expérience, à une distance suffisante de l'électrode. La troisième condition découle de l'application d'un potentiel responsable d'une vitesse de T.E.H élevée. En utilisant la transformée de Laplace, l'expression du courant est :

$$I(t) = nFSDC_i^{\text{sol}} \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (\text{I-27})$$

L'équation (I-27) est connue sous le nom de relation de Cottrell. [15]

I-1-4-3 Régime mixte d'activation diffusion

Le régime mixte activation-diffusion correspond à des vitesses de transfert électronique hétérogène et de transport de matière du même ordre de grandeur. Ce régime est la phase de transition entre le régime d'activation et le régime de diffusion. L'équation I-28 traduit alors la relation courant-surtension.

$$I = I_0 \left\{ \frac{C_{Red}^{elec}}{C_{Red}^{sol}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \frac{C_{Ox}^{elec}}{C_{Ox}^{sol}} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (I-28)$$

Le rapport de concentrations (C_i^{ele}/C_i^{sol}) peut être exprimé en fonction des intensités :

$$\frac{C_i^{ele}}{C_i^{sol}} = 1 - \frac{I}{I_{lim}} \quad (I-29)$$

L'équation I-28 devient:

$$I = I_0 \left\{ \left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right) \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (I-30)$$

La figure (I-4) représente l'évolution de l'intensité de courant à l'état stationnaire, normalisée par rapport à l'intensité limite, en fonction de la surtension appliquée à une électrode plongée dans une solution contenant un couple Ox/Red.

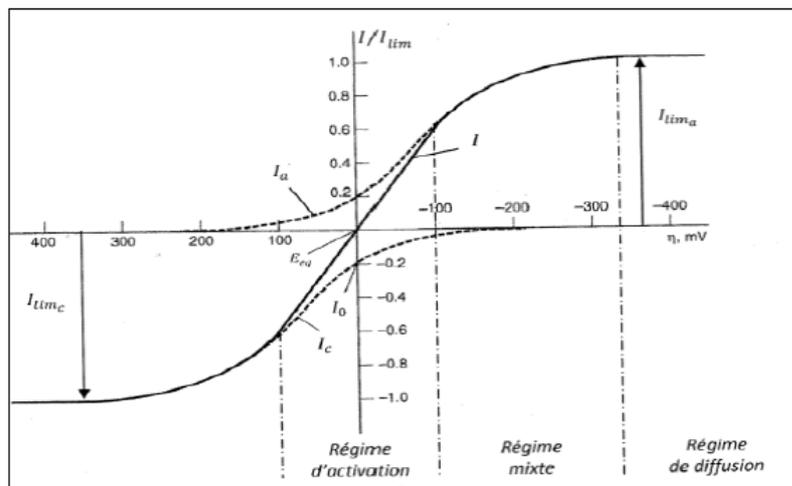


Figure I-4 : Courbes courant-surtension pour un couple oxydo-réducteur. [16]

I-2 Généralités sur la catalyse

La catalyse représente une thématique incontournable de la chimie moderne. Elle occupe une place stratégique dans la recherche de procédés de synthèse plus écologiques, plus économiques en atomes et en énergie [17]. De façon générale, son but est de rendre possible en des temps raisonnables et des coûts accessibles des réactions qui, autrement se feraient infiniment lentement ou dans des conditions sévères. Elle permet également de sélectionner un type de transformation parmi un grand nombre que peut subir un mélange réactionnel par accélération spécifique de cette réaction : c'est ce qu'on appelle la sélectivité [18].

I-2-1 Les différents types de catalyse

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

I-2-1-1 La catalyse homogène

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse) le cycle catalytique fait intervenir des intermédiaires réactionnels formés à partir du catalyseur et d'un réactif et qui sont de nature différentes selon le type de catalyse homogène envisagée. L'efficacité d'un catalyseur est d'autant plus grande que sa concentration en solution est élevée. Cependant, une fois la concentration limite de catalyseur atteinte, l'efficacité de celui-ci n'évolue plus [19].

I-2-1-2 La catalyse hétérogène

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

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

La catalyse hétérogène constitue une alternative intéressante dans le contexte environnemental actuel et est plutôt respectueuse des principes de la chimie verte. Ce procédé est beaucoup utilisé en industrie pour des synthèses à grande échelle et offre de nombreux avantages : (i) le catalyseur peut être isolé du milieu réactionnel en fin de réaction, (ii) le produit et le solvant ne sont pas contaminés par les métaux de transition, (iii) le catalyseur peut être recyclé pour une autre réaction, (iv) le support peut stabiliser les particules métalliques et réduire ainsi leur sensibilité à l'air et à l'oxygène, (v) enfin, l'utilisation de ligands et d'additifs peut être supprimé dans certains cas [20,21].

I-2-1-3 La catalyse enzymatique

La catalyse enzymatique repose sur les mêmes principes que les autres catalyses. Un catalyseur, ici l'enzyme le plus souvent sous forme de protéine, va permettre d'augmenter la vitesse d'une réaction sans modifier les fonctions thermodynamiques de celle-ci. Et ce en abaissant l'énergie d'activation de la réaction et en augmentant le nombre de molécules susceptibles de réagir. En effet, l'état de transition se retrouve à une énergie inférieure, en présence d'enzyme, ce qui a pour résultat d'abaisser l'énergie d'activation, ce qui permet d'augmenter le nombre de molécules de substrat converties en produit par unité de temps et l'augmentation de sites actifs des enzymes [22].

I-2-2 Les Catalyseurs

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction sans être elle-même transformée de façon définitive. Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, il comporte une matrice (ou support) qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non.

C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique, elle est néanmoins transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe totalement régénérée tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Par la suite, on entendra par le terme de « catalyseur » un solide constitué de grains de quelques micromètres contenant des nanoparticules métalliques de taille nanométrique sous forme d'oxyde ou de métal natif. Le type de catalyseurs employés correspond au type de la catalyse utilisée c'est-à-dire on cite principalement deux types de catalyseurs : Homogènes et hétérogènes [23].

Les catalyseurs Homogènes :

Ce sont des catalyseurs qui sont dans la même phase que le milieu réactionnel (liquide ou gazeux) tels que le phénol et ses dérivés, les acides carboxyliques de faible poids moléculaire, les composés organiques azotés et l'ammoniac et les plus employés dans ce type de catalyse sont les enzymes vu leur large domaine d'applications.

Les catalyseurs Hétérogène :

Malgré une activité souvent inférieure à celle des catalyseurs homogènes [24], les catalyseurs solides, sont facilement séparables du milieu, et offrent de réelles perspectives industrielles, nombre d'entre eux ont été mis au point à partir de métaux non nobles ou nobles, sous leur forme métallique ou sous leur forme oxyde.

a) Les oxydes métalliques

De nombreux oxydes de métaux de transition (Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, et Zn), ont été testés comme catalyseurs, supportés ou massiques, simples ou mixtes. Ces catalyseurs sont, néanmoins, peu sélectifs et se désactivent rapidement par lixiviation de la phase active ou, plus rarement, par formation d'un dépôt carboné à leur surface [25-27].

- Le Cobalt(Co)

Le cobalt est un élément en faible abondance dans la croûte terrestre. A l'état naturel, il est associé sous forme oxydée à d'autres éléments comme le cuivre, le nickel ou l'arsenic. Il a été isolé par Georg Brandt en 1735. Le cobalt est un métal gris-bleu, brillant, dur et ductile.

Les principaux secteurs d'utilisation du cobalt sont les alliages durs, les aimants, la céramique et la chimie (sous forme de complexes, catalyseurs de nombreuses réactions chimiques), mais aussi dans le meulage de prothèses chirurgicales et dentaires, où il forme des alliages avec d'autres métaux (chrome, molybdène) [28].

• Le Cuivre (Cu)

Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu'une plaque de ce métal est bien décapée. Il possède une excellente conductivité thermique et électrique. A titre de comparaison, seul l'argent comme métal pur présente une meilleure conductivité électrique à température ambiante. Le cuivre est situé au-dessus de l'hydrogène dans la série électromotrice. Il cède ses électrons plus difficilement que le fer, le zinc, l'étain et l'hydrogène, mais il est plus actif que l'argent, le mercure, ou l'or. Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, en quantité variable sous forme de traces mélangées à d'autres minerais en majeure partie sous forme de pyrite de cuivre ou chalcopryrite (S_2FeCu), de cuprite (Cu_2O), et de malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$). Il constitue environ $7,10^{-3}$ % de la lithosphère, dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S_2FeCu) [28,29].

Ces différentes applications industrielles le font souvent intervenir sous forme d'un matériau massif, ceci explique le fait que la plupart des études qui se sont intéressées à son oxydation sont faites avec des plaquettes. Ces études peuvent être classées en deux catégories [29-31]:

- l'étude de l'oxydation du cuivre comme étant un phénomène de dégradation des matériaux et des alliages dans l'environnement de leur usage, d'où l'utilisation du terme « corrosion »,
- l'étude de l'oxydation du cuivre comme étant une voie de production de ses oxydes, notamment pour la préparation des couches minces semi-conductrices de cuprite (Cu_2O) et de ténorite (CuO).

b) Les catalyseurs à base de carbone

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

étudiés d'entre eux sont les catalyseurs à base de charbon actif [32,33], très prometteurs en raison de leurs fortes propriétés d'adsorption.

c) Les métaux nobles supportés

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont, classiquement, supportés sur Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 ou charbon actif et présentent des teneurs massiques en métal allant de 0,1 à 5 %. S'ils sont moins bon marché que les oxydes de métaux de transition, ils sont aussi plus stables et plus actifs, notamment en dégradation des composés réfractaires. Parmi les métaux nobles les plus utilisés on cite (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Au) [34].

I-2-3 Les supports catalytiques

L'activité des catalyseurs est souvent liée à la morphologie des supports utilisés. Les interactions du métal avec le support lui permettent d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé [35] et d'augmenter ainsi sa surface active. Les caractéristiques physiques des deux types de support employés sont consignées dans le **Tableau I-1**.

Tableau I-1: Caractéristiques des supports solides employés [3].

<i>Caractéristiques</i>	<i>Silice</i>	<i>Alumine</i>
*Diamètre moyen des particules (μm)	150	2400
*Masse volumique réelle (kg/m^3)	2080	3900
*Surface spécifique (m^2/g)	489	330
*Masse volumique apparente tassée (kg/m^3)	490	830
*Masse volumique apparente non tassée (kg/m^3)	420	720
*Volume total des pores (ml/g)	0,68	0,27
*Diamètre moyen des pores (Å)	62	45
**Masse volumique apparente (kg/m^3)	812	2600
**Porosité interne (%)	60	43
**Facteur de forme	0,7	1
**Classification selon Geldart	A	D
Vitesse minimale de fluidisation à 20°C (m/s)	*0,0071 ; **0,0057	*1,2; **1,26
**Vitesse terminale de chute à 20 °C (m/s)	0,34	11
*Degré de vide au minimum de fluidisation à 20°C (%)	46	48

L'alumine

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule Al_2O_3 , lorsqu'elle est sous la forme anhydre. Elle présente un polymorphisme structural remarquable avec les variétés α -, γ -, δ -, θ -, κ -, ε -, η -, χ - Al_2O_3 . On la trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à de l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon (α - Al_2O_3). On la prépare généralement par déshydroxylation des oxyhydroxydes γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmite) et α - $\text{AlO}(\text{OH})$ (diaspore) ou des hydroxydes α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite) et γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite). Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés [36]. L'alumine est un composé très dur, seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000 °C. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C. La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une

résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage [37].

Un des rôles les plus importants de l'alumine est de maintenir une bonne dispersion de la phase active sur sa surface [38]. Ceci est possible parce que ce support possède à la surface des groupes *OH qui peuvent réagir fortement avec l'oxyde de métal au cours de la calcination [39,40]. Ainsi, l'alumine présente un caractère amphotère dont le paramètre important est le point isoélectrique ($\text{PI}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7 \text{ à } 9$) [41].

La silice

La silice ou dioxyde de silicium est un solide minéral de formule brute SiO_2 constitué de tétraèdre (SiO_4) lié par les sommets. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimidte, cristobalite) ou amorphe [42]. La silice cristalline peut présenter des structures différentes suivant la température et la pression. Ainsi, le quartz est la forme cristalline stable en dessous de 867°C , la cristobalite en dessous de 1713°C et la trydimite en dessous de 1470°C . Le polymorphisme de la silice provient des différentes architectures à base de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ [43]. C'est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux, et dans les plantes, mais pour un usage industriel, la silice a une origine synthétique et amorphe. Ces derniers sont obtenus par la réaction entre le silicate de sodium et un acide (acide sulfurique) pour former l'acide silicique, qui est ensuite précipité. Lors de la déshydratation, des particules primaires sont formées dont la taille est de l'ordre du nanomètre. Ces particules sont fortement coordonnées entre elles et forment des particules secondaires. A la suite d'une dernière étape, elles s'agglomèrent pour donner naissance à des particules tertiaires.

La silice est chimiquement stable et n'est guère attaquée que par l'acide fluorhydrique, réaction utilisée dans la gravure sur verre. Cette réaction empêche d'utiliser du verre de silice pour manipuler le fluor [44].

I-2-3-1 Critère de choix

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités du catalyseur recherchées. Selon Satterfield et al [45], les principales caractéristiques d'un support industriel sont [13]:

La nature chimique : Il s'agit ici des caractères acide ou basique des supports dépendant des traitements physiques ou chimiques qu'ils ont subis et de la présence des impuretés dans le support. Les caractères acide ou basique affectent l'activité du catalyseur supporté.

Les propriétés mécaniques. Elles incluent la résistance à l'attrition et la dureté du matériel.

La stabilité catalytique. Il s'agit ici de préserver les propriétés du catalyseur après les étapes de réaction et de régénération/activation.

La surface spécifique, la porosité, le diamètre moyen et la distribution de tailles des pores. Le plus souvent une grande surface spécifique est requise, en particulier pour des catalyseurs supportés à base de métaux nobles afin d'obtenir une plus grande répartition du métal, et réduisant ainsi la quantité de métal nécessaire.

Le faible coût, facteur non négligeable pour une production à grande échelle.

Les supports communément utilisés et qui possèdent une bonne adéquation des caractéristiques mentionnées ci-dessus sont les alumines, les silices, et les charbons actifs [3].

Tableau I-2 : Propriétés principales de différents supports [3]

Support	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)
<i>Low area:</i>		
Alundum, Norton	0–1	0.33–0.45
Corundum, Alcoa T-61	0.07–0.34	0.08
Silicon carbide, carborundum	< 1	0.40
Pumice, Italian	0.04	
Diatomaceous earth	2–30	0.5–6.1
Asbestos	1–16	
Firebrick	< 1	
<i>High area:</i>		
<i>Alumina:</i>		
Alcoa F-10	100	0.3
Alcoa XF-21	200	0.2
<i>Silica-alumina:</i>		
Alcoa H-41	350	0.5
Cracking catalysts	400–600	0.6–0.9
Bauxite	150	0.25
Clays, bentonite	150–280	0.3–0.5
Magnesia	30–140	0.3
Silica gel	400–800	0.4–4.0
Activated carbon	90–1100	0.3–2.0

I-2-3-2 Intérêts et Contraintes

L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées. L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

Parmi les principales contraintes rencontrées on cite celle concernant la répartition du catalyseur supporté. Ainsi, afin d'utiliser de façon la plus efficace possible les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra présenter une dispersion des éléments actifs au sein de la matrice la plus élevée possible. La dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs. Le but est donc d'obtenir une surface active la plus grande possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments [46].

I-2-4 Synthèse des catalyseurs supportés

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la synthèse des catalyseurs supportés, cependant même si elles permettent de faire des dépôts de bonne qualité, la plupart d'entre elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures

nous citerons ci-dessus principalement les méthodes employées pour la préparation des oxydes métalliques :

a) La décomposition thermique

La décomposition thermique de sels métalliques (principalement des nitrates mais aussi des acétates et des oxalates) est la plus utilisée pour sa simplicité. Pour la préparation de poudres il suffit de chauffer les nitrates qui se dissolvent dans un premier temps dans leur eau de cristallisation permettant ainsi un bon mélange des produits de départ. Pour la préparation d'électrodes on prépare une solution ou une suspension de nitrates que l'on dépose par couches successives sur un support conducteur (après chaque couche le support est chauffé pendant quelques minutes pour obtenir une adhérence du produit). Quand on a déposé suffisamment de produit, l'électrode est recuite pendant un temps plus long [35].

b) la méthode cryochimique

Cette méthode consiste à projeter un brouillard de solution sur la surface d'un liquide très froid (azote liquide). On dessèche sous vide la poudre obtenue avant de la chauffer jusqu'à l'obtention de l'oxyde désiré. Ce qui conduit à la formation des oxydes qui sont le plus souvent amorphes (et par conséquent difficiles à caractériser). Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactives. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Les produits obtenus présentent dans beaucoup de cas une stabilité chimique qui laisse à désirer et qui laisse penser qu'on a peut-être à faire à un mélange de phases [35], [47,48].

c)- la nébulisation réactive

Cette méthode est une variante de la décomposition thermique mais conduit à des électrodes ayant des propriétés particulières. On projette un brouillard de solution sur un support conducteur chauffé à une température suffisante pour obtenir la décomposition des sels mis en solution dans le liquide nébulisé. On obtient ainsi des films compacts qui adhèrent bien sur le support et qui ont une conductibilité élevée. La surface spécifique peut être augmenté par la formation d'une structure poreuse par ajout dans la solution de nébulisation des sels solubles (nitrates alcalins par exemple) qui se déposent au sein de la couche dans un premier temps et sont ensuite dissous [35] [49].

d) la pulvérisation cathodique

C'est une méthode assez lourde mais qui présente un intérêt particulier, Grâce à un champ électrique intense on ionise un gaz (argon ou oxygène) sous pression réduite. Les ions obtenus sont accélérés par le champ et viennent frapper une cathode du matériau à pulvériser (Co_3O_4 par exemple). Les atomes et molécules arrachés se déposent sur un support placé à proximité de la cathode. Cette méthode assez complexe conduit à des films qui peuvent être très minces. L'intérêt principal est l'obtention de couches extrêmement planes et lisses ce qui permet d'étudier l'oxyde sans les perturbations que peut entraîner une rugosité importante [35].

e) Procédé sol-gel

Les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée d'une solution par une polymérisation d'anions de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution-gélification; cela consiste à réaliser une solution stable (i.e. le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse- condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (i.e. le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [50,51]. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Ce gel est ensuite transformé en poudre, séché et décomposé thermiquement. La structure spatiale obtenue place les atomes dans une position favorable qui conduit généralement à la formation des oxydes à des températures plus basses que les méthodes traditionnelles avec une granulométrie très étroite et contrôlable. Elle a été peu utilisée jusqu'ici pour la préparation d'électrocatalyseurs [35].

f) Procédé d'Imprégnation

Dans l'imprégnation sans interaction, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur. Lors de l'imprégnation sans interaction, deux cas peuvent être distingués selon que la porosité du support est remplie au départ par l'air ambiant (Figure I-5) ou préalablement remplie par le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas [3].

Dans le premier cas, la cinétique d'imprégnation est fortement dépendante des forces interfaciales (liquide-solide-air) et plus particulièrement des forces capillaires. Au moment de la mise en contact avec le support, la solution contenant le précurseur dissous pénètre dans les pores et comprime une partie de l'air déjà présent [46].

Elle peut être mise en œuvre de deux façons selon la quantité de solution contenant le précurseur métallique employée : soit par plusieurs imprégnations successives, soit par imprégnation par une solution dont la concentration en précurseur est en excès. Le choix entre ces deux possibilités décrites par Marcilly et Franck (1984) repose principalement sur deux contraintes : la taille du support (utilisation de grosses billes dans le premier cas et de grains plus fins dans le deuxième) et le prix de la solution contenant le précurseur métallique (perte de solution non négligeable lors de l'imprégnation par une solution en excès). Bien entendu, dans le cas d'une imprégnation diffusionnelle, un excès de solution est nécessaire ce qui peut être délicat à mettre en œuvre dans le cas d'utilisation de précurseurs métalliques contenant des métaux nobles [46].

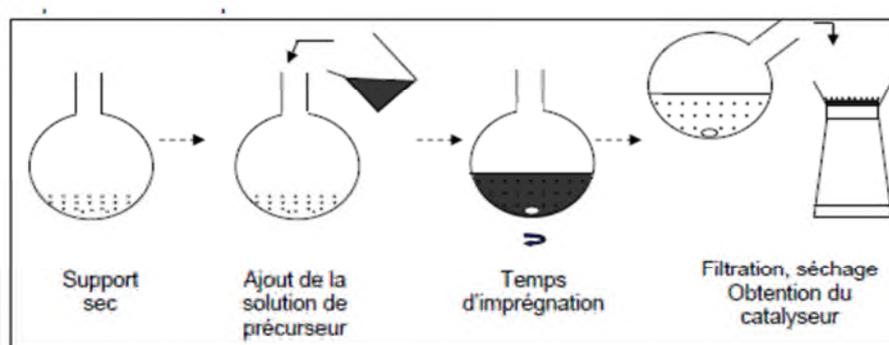


Figure I-5 : Procédé d'imprégnation capillaire à l'échelle du laboratoire

-Le Séchage

L'étape de séchage qui suit l'imprégnation a ici le but d'éliminer le solvant contenu dans le solide humide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison, avant de réaliser le séchage proprement dit, des moyens mécaniques de séparation solide-liquide sont employés (filtration, centrifugation) afin d'éliminer une grande partie du solvant. Lorsque le séchage est réalisé dans des conditions douces, (faible température et forte humidité relative du gaz dans le séchoir) on obtient un produit homogène avec une très grande réactivité. Par contre, dans les conditions opposées, le produit présente des hétérogénéités tant sur le plan visuel (couleur) que chimique (réactivité). Il faut préciser que la réalisation du séchage dans les conditions douces présente les inconvénients technologiques liés au volume important de l'appareillage

(temps de séjour élevé). De plus, une teneur en humidité résiduelle élevée du produit peut conduire aux phénomènes de mottage lors du stockage ou à des manutentions et des transports difficiles du catalyseur ainsi séché.

-La calcination

Après une éventuelle étape de mise en forme du solide, l'opération qui suit dans la préparation d'un catalyseur supporté est la calcination. Elle consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde. Ce traitement est en fait une élévation de température sous atmosphère oxydante, le plus souvent de l'air. La température atteinte est généralement comprise entre 200 et 1200°C. Mais une température trop élevée pourra entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui va diminuer la surface spécifique et donc l'activité du catalyseur. Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique [3], [52].

-L'activation

L'activation est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs hétérogènes. Elle consiste à mettre le solide dans un courant gazeux de dihydrogène ou d'un mélange hydrogène/azote, à haute température. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal selon la réaction I.31. [3]



Les variables de cette étape sont les paramètres que nous avons déjà vus lors des traitements thermiques : la vitesse de montée en température, la température finale atteinte, la durée de l'opération et le débit de dihydrogène et sa concentration. Pinna (1998) a précisé qu'un balayage rapide par le courant gazeux de dihydrogène est préférable afin d'évacuer l'eau formée par cette réaction. On peut ainsi déplacer l'équilibre vers la réduction et éviter que la vapeur d'eau n'altère la dispersion du métal au sein du support [46] [53].

d) Avantages et Inconvénients

La technique d'imprégnation en voie liquide est largement utilisée à l'échelle industrielle. Son principal avantage est sa facilité de mise en œuvre. Cependant, elle présente un certain nombre d'inconvénients [46]:

- Des imprégnations successives peuvent être nécessaires pour obtenir une teneur en métal élevée (durée de l'opération élevée, appareillage conséquent),
- Obtention d'un solide humide qu'il faut en général sécher,
- Impossibilité d'orienter le lieu de dépôt,
- Difficultés à contrôler la dispersion et la répartition des éléments actifs, tributaires du support.

I-3 Généralités sur les électrodes modifiées

Les électrodes modifiées (EMS) sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance ou une modification à sa surface. Cette substance confère à cette électrode toutes ses nouvelles propriétés chimiques, physiques et optique (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimique...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance à un nouveau concept de l'électrode modifiée [54]. Les modifications de surface ont généralement pour objet d'accroître la spécificité et la cinétique de la réaction électrochimique par l'intermédiaire de 'catalyseurs' immobilisés sur l'électrode sous forme d'un film (médiateur redox), soit par formation de groupements fonctionnels à la surface même du substrat conducteur. Différentes techniques d'immobilisation de substances à la surface des électrodes ont été imaginées: soit en utilisant des moyens chimiques, soit par adsorption, soit par recouvrement mécanique [55,56]. D'autres procédés incorporent l'espèce chimique au sein même du matériau constitutif de l'électrode [57,58]. Dans ce contexte, les EMS sont une voie prometteuse pour la conception de système électrocatalytique pour l'électroxydation des substances organique comme par exemple les alcools [59] et minérales comme les sulfites, nitrates, nitrites [60].

I-3-1 Types d'électrodes modifiées

I-3-1-1 Electrodes modifiées par un film métallique

Parmi les diverses solutions proposées, la plupart consistent à réaliser des modifications de la surface de matériaux couramment utilisés (platine, or, carbone, etc.) en fixant sur l'électrode diverses espèces chimiques [55] [61,62], plus spécifiquement des films métalliques. En 1986, Pletcher et coll ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposée électrochimiquement du nickel métallique. Cette nouvelle électrode présente l'avantage de reproductibilité de la surface active et qui se fait par un dépôt uniforme du nickel [63].

I-3-1-2 Electrodes modifiées par un film de polymère

Cette technique de modification d'électrodes par un film de polymères est basée sur le dépôt de multicouches de réactifs, réalisée par l'adsorption de films de polymères à la surface de l'électrode, obtenant ainsi des matériaux moléculaires de structure tridimensionnelle. Les polymères utilisés pour la modification peuvent être synthétisés soit par voie chimique, soit par électropolymérisation d'un monomère [54].

I-3-1-3 Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules ou nanoparticules métalliques

Ce type d'électrodes permet d'améliorer la sélectivité et la sensibilité de plusieurs réactions électroanalytiques [64,65] par incorporation de particules métalliques dans le film polymérique [66,67], et ceci s'effectue suivant plusieurs méthodes : par cémentation [68,69], électroréduction directe des ions métalliques sur l'électrode modifiée à potentiel ou courant imposé dans une solution aqueuse de ce métal, ou bien par échange ionique [70,71,64].

I-3-2 Intérêt et application des EMS

Les domaines d'application des électrodes modifiées sont larges et nombreux, on cite par exemple l'électrocatalyse, l'électroanalyse, l'électrosynthèse.

Au niveau de laboratoire d'électrochimie-corrosion, de nombreuses électrodes modifiées ont été préparées depuis 1996. Par exemple :

L.MAKHLOUFI, H. HAMMACHE, B. SAIDANI, N. AKILAL, et Y. MALOUM ont procédé à La modification de PPy/fer, par des particules de cuivre et de nickel qui a été testée vis-à-vis de la réduction des protons [72].

D. OUKIL a modifiée une électrode de fer par un film de PPy/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ pour la détection de l'acide ascorbique et l'acide urique [14].

R. AITOUT, L. MAKHLOUFI, et B. SAIDANI, ont procédé à La modification de PPy/fer par électrodéposition de cuivre et application à la réduction du proton [73].

S.MOKRANE, L.MAKHLOUFI, H.HAMMACHE, et B.SAIDANI ont modifiées une électrode de film de POMA synthétisé par voie chimique sur le plexiglas par des particules d'or pour l'oxydation de l'hydrazine [74].

D.OUKIL, L.Benhaddad, L.Makhloufi, R.Aitout, et B.Saidani ont modifiées une électrode de PPy/fer par des nanoparticules d'or et leur utilisation comme capteur pour la détection de l'hydrazine [75].

I-3-3 Les électrodes modifiées à pâte de graphite

a) Définition

Les électrodes à pâte de graphite (EPG_s) 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 [76]. L'électrode à pâte de graphite est principalement utilisée pour étudier le comportement électrochimique de composé électroactif strictement insoluble ou très peu soluble dans les solvants usuels. Ils sont préparés en mélangeant de la poudre de graphite ou de noir de carbone avec un liant adapté, qui selon le cas est un liquide non conducteur comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme un tube en verre ou une seringue en plastique. Une électrode modifiée à pâte de graphite est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger ou bien par polissage mécanique [59].

b) Configuration de l'électrode

La configuration de l'électrode à pâte de graphite est celle représentée sur la figure ci-dessous. Elle est obtenue en mélangeant intimement la poudre de graphite, le composé électroactif et le liant (généralement le bromonaphtalène, le chloronaphtalène, ou le nujol (l'huile de paraffine)), puis en l'introduction dans un tube de verre au fond duquel un disque poreux (verre fritté) est soudé la pâte est alors compacté dans ce tube de verres, par pressage entre le disque de verre poreux et un support métallique servant de collecteur électronique et connecté à l'arrière du circuit de mesure. Après immersion de ce dispositif dans la solution électrolytique, le disque de verre frotté permet le contact entre celle-ci et la pâte de graphite + liant [59].

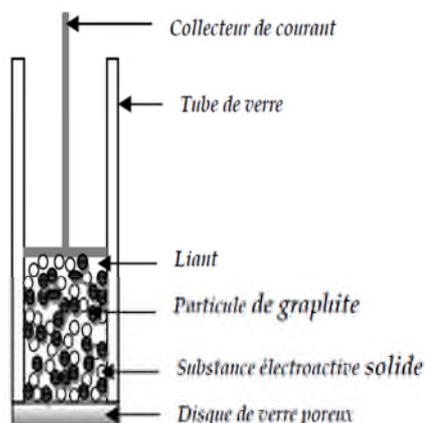
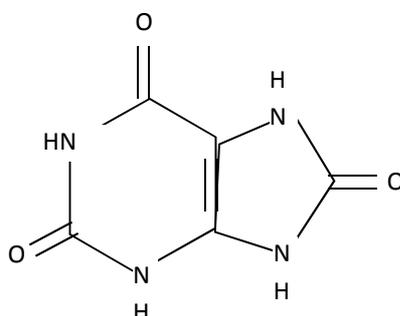


Figure I- 6 : Schéma d'une électrode indicatrice à pâte de graphite [59].

I-4 Oxydation électrocatalytique de l'acide urique

I-4-1 Généralités sur l'acide urique

L'acide urique est un antioxydant hydrosoluble dont la formule chimique est $C_5N_4O_3H_4$ [77]. Il est sous forme d'une poudre cristalline blanche. Elle est quasiment insoluble dans l'eau, et aussi dans les alcools mais elle a une petite affinité avec l'eau bi distillée [14].



FigureI-7 : Structure chimique de la molécule d'acide urique [14]

Les caractéristiques de l'acide urique sont citées dans le tableau I-3 suivant [14]:

Tableau I-3: Caractéristiques de l'AU [14]

Nom IUPAC	7,9-dihydro-1H-purine-2,6,8 (3H)-trione
Autre nom	2,6,8 trioxypurine
Masse molaire	168 g/mol
Aspect	Cristaux blancs
Point de fusion	300°C
Acidité (pKa)	3.89
Solubilité dans l'eau	Faible

L'acide urique sérique est le produit final inerte du métabolisme des purines. Un excès de synthèse ou un défaut d'élimination urinaire conduit à l'hyperuricémie (augmentation de la teneur en acide urique sérique), qui est liée à l'apparition de plusieurs pathologies telles que le diabète, l'hypertension et la goutte [16]. , Il est responsable d'arthropathies (arthrite goutteuse) et de lithiase rénale par formation de cristaux dans les reins, appelés calculs rénaux. Dans le cas de la femme enceinte, un taux élevé d'acide urique, combiné à une hypertension artérielle et une perte anormale d'albumine dans les urines doivent entraîner une surveillance à cause des risque de toxémies. Pour cette raison la détection de ce composé est indispensable [14].

Il est maintenant établi que l'acide urique est un réducteur puissant des radicaux libres. En 1981, Ames et al ont montré que l'acide urique réduit les radicaux peroxyde [82] (constante de vitesse $3.10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), hydroxyle (constante de vitesse $7,1.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), du monoxyde et du dioxyde d'azote (constante de vitesse $1,8.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [80]. L'acide urique est également un neutralisant puissant de l'ozone, de l'oxygène singulet, de l'acide hypochloreux et du radical superoxyde.

Il a été suggéré que les fonctions physiologiques de l'acide urique vont au-delà d'un simple marqueur du catabolisme des purines, et que ses propriétés réductrices lui permettent une forte implication dans les systèmes antiradicalaires. Autrement dit, la perte de l'enzyme uricase pendant l'évolution humaine pourrait être salutaire. Des scientifiques japonais ont rapporté la capacité de l'acide urique à empêcher l'oxydation lipidique [81]. L'acide urique, présent à des concentrations beaucoup plus élevées que l'acide ascorbique, apporte les deux tiers de la capacité antioxydante du plasma [82]. Il représente en effet seul 60% de l'activité antioxydante mais plus de 80 % en considérant la somme des concentrations de deux acides ascorbique et urique [83]. Au niveau du fluide lacrymal, considéré comme la première barrière protégeant la cornée contre des dommages oxydants par des réactions photodynamiques et les produits chimiques toxiques [84-87], l'acide urique présent à environ $179 \mu\text{mol.L}^{-1}$ apporte 38% de la capacité antioxydante.

I-4-2 Détection électrochimique de l'acide urique

Des taux élevés d'acide urique dans les urines et dans le sang sont les symptômes de plusieurs maladies comme la goutte, et le syndrome de Lesch-Nylan [88,89]. Par ailleurs, l'acide urique est impliqué dans les mécanismes du stress oxydant mais son rôle reste encore mal défini. L'importance médicale de cette molécule a induit le développement de méthodes simples et rapides de détection de l'AU. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont les techniques colorimétriques, enzymatiques et électrochimiques. Ces dernières sont plus rapides, plus sélectives (mise en place d'électrodes modifiées) et moins coûteuses [90-92].

I-4-3 Mécanisme d'oxydation de l'AU

Fichter et Kern [93], utilisant une électrode d'oxydes de plomb, sont parmi les premiers ayant montré que l'oxydation de l'acide urique est biélectronique et irréversible et que les produits d'oxydation dépendent du milieu d'étude (allantoïne en milieu neutre et urée en milieu acide).

En 1965, Struck et Elving ont proposé un mécanisme d'oxydation de l'acide urique sur une électrode en graphite pyrolytique (figure I.3) [94]. Le produit issu directement de l'oxydation de l'AU est instable et différents réarrangements sont possibles, conduisant notamment à l'alloxane, l'allantoïne, ou l'urée.

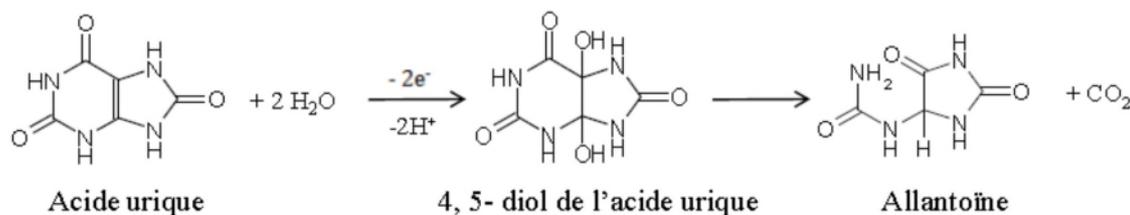
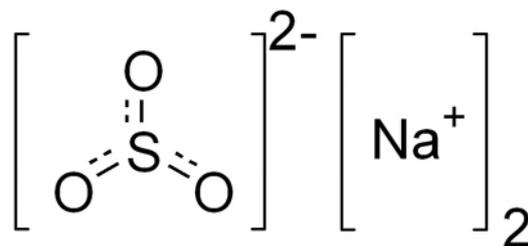


Figure I-8 : Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en graphite pyrolytique [94].

I-5 Oxydation électrocatalytique des sulfites

I-5-1 Généralités sur les sulfites

Les sulfites sont des composants chimiques contenant l'ion sulfite SO_3^{2-} . Ce sont des substances qui existent dans la nature (aliments fermentés, polluants atmosphériques : SO_2 , H_2SO_3). Ils sont utilisés par l'homme comme conservateurs, ajoutés dans certains aliments pour leurs propriétés anti-oxydantes, et dans certains médicaments pour leurs propriétés antiseptiques [94].



FigureI-9 : Structure chimique des sulfites.

Les sulfites émis par les industries chimiques telles que les fabriques de papier et les raffineries jouent un rôle important dans la pollution de l'air et mènent à la production des pluies acides ainsi que l'acidification des sols, lacs et causes des dommages sur les cultures, bâtiments ainsi que la vie aquatique (diminution du taux d'oxygène) [95]. Sur le plan santé des taux élevés de sulfites produisent des effets toxiques et allergiques par exemple il a été prouvé que ses taux élevés affectent les personnes asthmatiques [96] causant ainsi des transformations mutagéniques ainsi que cancérogéniques [9].

Tableau I-4: Caractéristiques des sulfites [96]

Nom IUPAC	sulfite de sodium
Masse molaire	126,06 g/mol
Aspect	cristaux blancs ou poudres
Point de fusion	600 °C
Solubilité dans l'eau	Forte

I-5-2 Détection électrochimique des sulfites

L'importance médicale et environnementale de cette molécule a induit le développement de méthodes simples et rapides de détection des sulfites. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont les techniques colorimétriques, fluorimétriques et électrochimiques. Ces dernières sont plus rapides, plus sélectives (mise en place d'électrodes modifiées) et moins coûteuses. Parmi les travaux réalisés sur la détection et l'oxydation des sulfites on cite [95]:

H. Karimi-Maleh, & A. A. Ensafi, H. Beitollahi, V. Nasiri, M. A. Khalilzadeh et Pourya Biparva ont travaillé sur une électrode de pâte de nanotubes de Carbone modifiée avec du Férocène [94].

T.R.L.Tony DADAMOS et M.F.S. TEIXEIRA ont travaillé sur une électrode de platine modifiée avec un film de Cuivre-Salen nanostructuré [9].

R. CARBALLO, V. CAMPO Dall'Orto, A. Lo Balbo, et I. Rezzano ont travaillé sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec un film de poly (Ni-(protoporphyrine IX)) [97].

J.H. VELEZ1, J.P. MUENA1, M.J. AGUIRRE, G. RAMIREZ, et F. Herrera ont travaillé sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec un film de polymère de Fe-tetra-4 aminophnylporphyrine [96].

H. HELI, I. ESKANDARI, N. SATTARAHMADY, et A.A. MOOSAVI-MOVAHEDI ont travaillé sur une électrode de pâte de carbone graphite modifié avec du cobalt hexacyanoferrate [10].

Chapitre II :

Condition & méthodes
expérimentales

Dans ce chapitre nous décrivons les conditions expérimentales dans lesquelles notre étude s'est déroulée et les différentes techniques utilisées dans la conduite de nos expériences, à savoir la préparation des catalyseurs pour l'élaboration des électrodes à pâte de carbone graphite (CG) modifiées et non modifiées et l'étude de leur activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique et des sulfites.

II-1 Conditions expérimentales

II-1-1 Cellule électrochimique

Les études expérimentales de l'électrode de carbone graphite modifiée vis-à-vis de l'oxydation d'acide urique et l'oxydation des sulfites ont été faites dans un cristalliseur de 70ml, 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-1**).

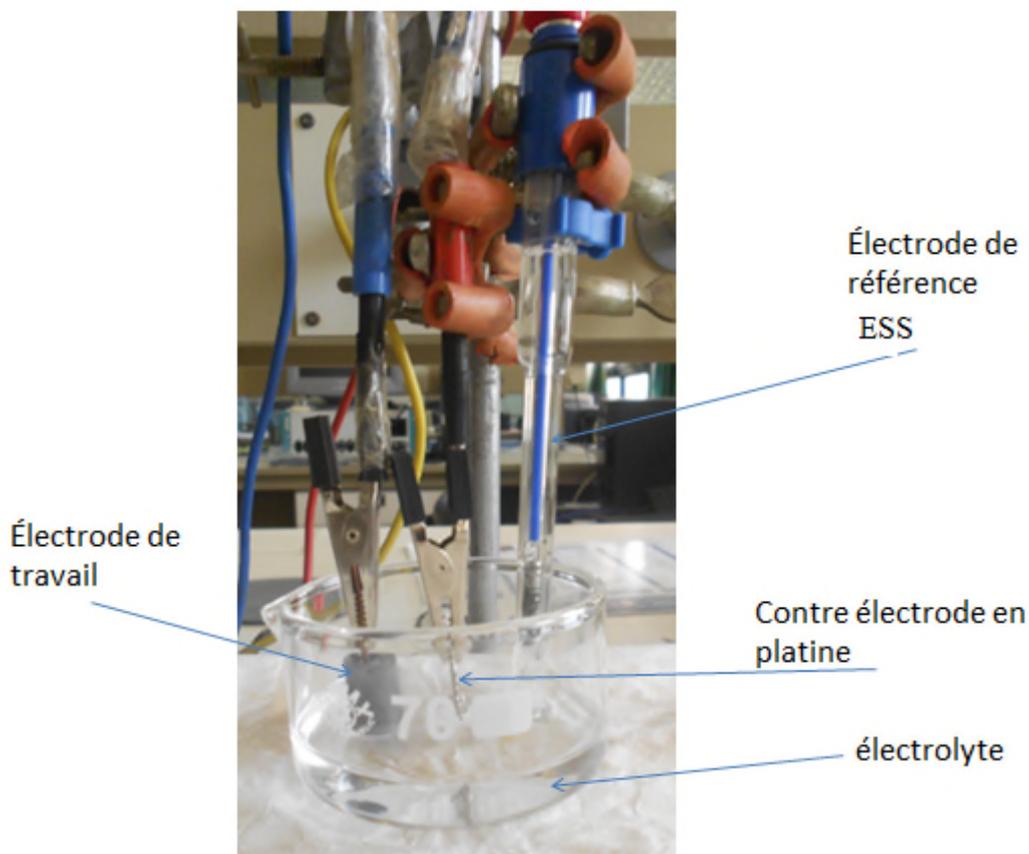


Figure II-1 : Cellule électrochimique réalisée.

❖ Electrode de travail (ET)

Nous avons utilisé comme électrode de travail une pâte de carbone graphite modifiée compactée dans un embout en Téflon de section cylindrique de $0,196\text{cm}^2$.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif de grandeur de plus en plus fin (P600, P1200, P2400) jusqu'à l'obtention d'une surface lisse, brillante. Elles sont ensuite rincées à l'acétone puis à l'eau distillée et essuyé avec du papier absorbant. (**Figure II-2**).

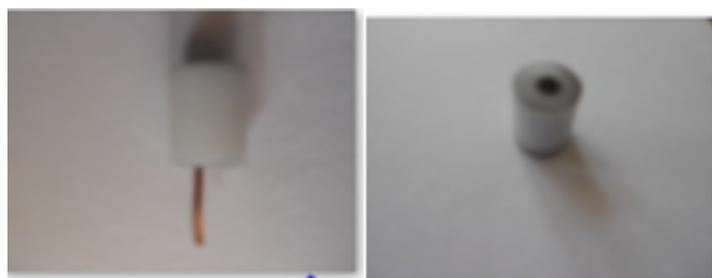


Figure II-2 : Electrode de travail utilisée.

❖ de référence (ER)

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°C . (**Figure II-3**).

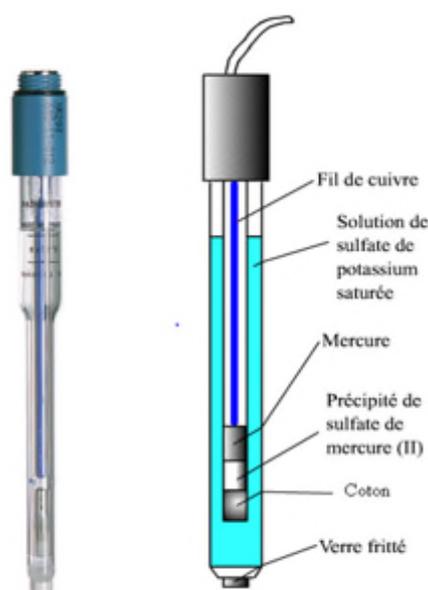


Figure II-3 : Electrode de référence utilisée.

❖ La contre électrode (CE)

La contre électrode utilisée est une grille de platine permettant le passage du courant vers le circuit extérieur (**Figure II-4**).



Figure II-4 : Electrode auxiliaire utilisée.

II-1-2 Solutions électrolytiques et mode opératoire

II-1-2-1- Préparation des catalyseurs

La méthode d'imprégnation est l'une des techniques de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Cette méthode peut être définie par le dépôt à partir d'une solution, d'un précurseur adéquat et/ou des agents actifs sur le support choisi [98].

Cette méthode a été sélectionnée pour la préparation de nos catalyseurs en s'inspirant des travaux de Mme Kahina KOUACHI [4]. Elle comporte les étapes suivantes : **dissolution, agitation, vaporisation, séchage et calcination** (Figure II-5).

Une solution aqueuse de sel métallique (nitrates de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de qualité ALDRICH) de teneurs massiques différentes (5%, 10% et 15%) est ajoutée goutte à goutte sur le support (SiO_2 ou Al_2O_3). L'évaporation à sec du mélange est effectuée au bain de sable en agitant constamment. La poudre résultante une fois séchée à l'étuve à 110°C pendant 24 heures, est calcinée à 500°C durant 4 heures avec une vitesse de montée de 3°C par minute.

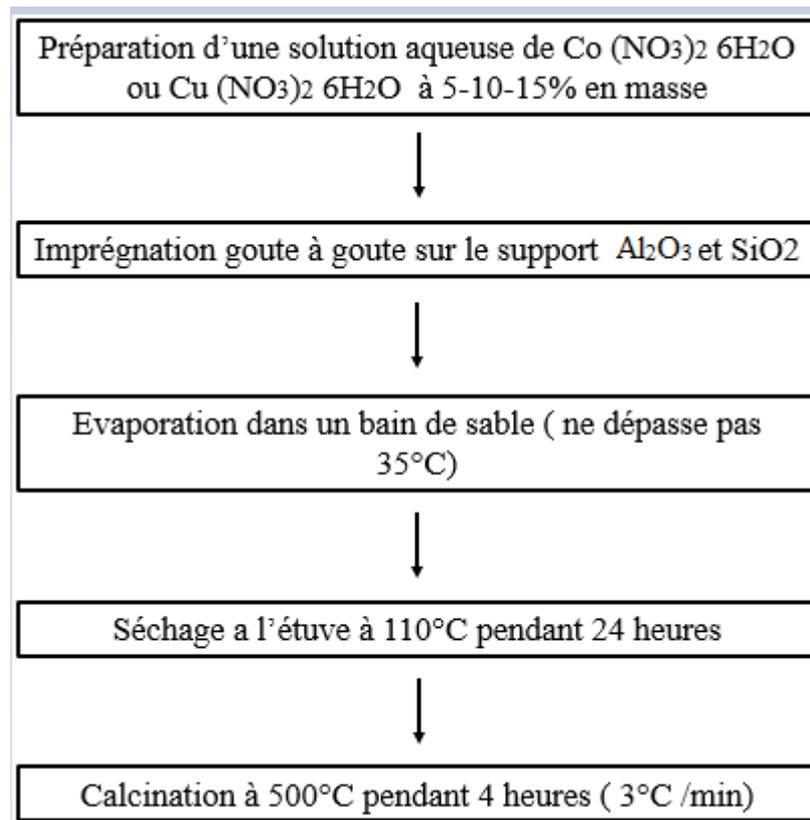


Figure II-5 : Les étapes de préparation des catalyseurs [4].

Cette a été utilisée pour préparer des séries de catalyseurs à différentes teneurs en cobalt et en cuivre (5%, 10% et 15%) :

- ✓ Co/SiO₂ (silice de faible surface spécifique = 4 m²/g).
- ✓ Co/Al₂O₃ (alumine de surface spécifique = 213 m²/g).
- ✓ Cu/SiO₂ (silice de faible surface spécifique = 4 m²/g).
- ✓ Cu/Al₂O₃ (alumine de surface spécifique = 213 m²/g).

II-1-2-2 Préparation des électrodes de CG modifiées par les catalyseurs

Matériaux et produits utilisés

- Graphit Fein gepulvert (Graphit fine Powder) de qualité MERCK.
- Paraffine (Paraplast Plus) qualité de Sigma Life Science.
- Catalyseurs supportés à différentes teneurs (5%-10%-15% Co/SiO₂, 10% Co/Al₂O₃, 5%-10%-15% Cu/SiO₂, 5%-10%-15% Cu/ Al₂O₃).
- Papier abrasif WS FLEX 18C Waterproof (P600-P1200-P2400°).

Des électrodes de CG non modifiées ont été préparées en mélangeant à la main du CG avec de la paraffine avec un rapport de 80/20%. La pâte a été soigneusement préparée en mélangeant et homogénéisant dans un mortier pendant 20 min jusqu'à l'obtention d'une pâte compacte et uniforme. La pâte résultante est placée dans un dessiccateur à température ambiante avant usage. Ensuite cette pâte est introduite et entassée dans des embouts de téflon de diamètre de 0,5cm, afin d'avoir une surface bien compacte et solide. Un fil de cuivre est inséré dans la pâte de CG pour assurer le contact électrique. Lorsque c'est nécessaire une nouvelle surface est obtenue en poussant un excès de pâte et en la polissant à l'aide de papier abrasif

Les électrodes de CG modifiées ont été préparées de la même manière en mélangeant du CG avec de la paraffine et le catalyseur avec des proportions de 75/20/5% respectivement [10]. La quantité du catalyseur dans la pâte de carbone est de 5% pour toutes les électrodes.

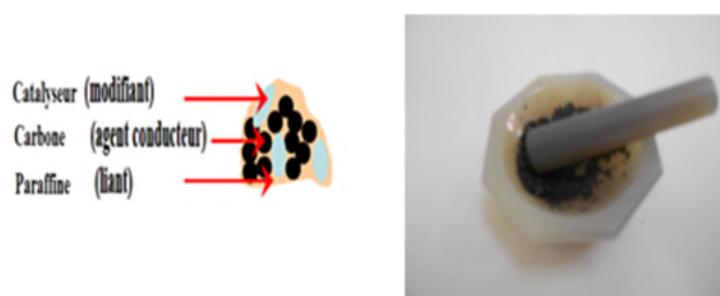


Figure II-6 : Représentation d'une électrode à pâte de carbone [29].

II-1-2-3 Milieux de détection

Les tests d'oxydation de l'acide urique sont réalisés dans une solution d'acide urique ($C_5H_4N_4O_3$) de qualité Alfa Aesar (99%) et $M=168,1g/mol$ en ajustant son pH avec une solution tampon phosphate 0.1 M pH=7 préparée à partir de deux sels de phosphate à 25°C:

-Potassium dihydrogénophosphate anhydrous (KH_2PO_4) 1M (98%) $M=136,09 g/mol$ de qualité SIGMA-ALDRICH.

-Di-potassium hydrogénophosphate (K_2HPO_4) 1M (97%) $M=174,18 g/mol$ de qualité PROLABO.

L'ajustement de pH se fait selon des volumes définis des solutions des deux sels :

Pour un pH=6 : $V_{\text{KH}_2\text{PO}_4}=86,8\text{ml}+V_{\text{K}_2\text{HPO}_4}=13,2\text{ml}$.

Pour un pH=7 : $V_{\text{KH}_2\text{PO}_4}=38,5\text{ml}+V_{\text{K}_2\text{HPO}_4}=61,5\text{ml}$.

Pour un pH=8 : $V_{\text{KH}_2\text{PO}_4}=6\text{ml}+V_{\text{K}_2\text{HPO}_4}=94\text{ml}$.

Les solutions obtenues sont diluées avec de l'eau distillée jusqu'à avoir une solution Tampon de 1L à 0,1M. Le pH est calculé suivant l'équation de Henderson-Hasselbatch :

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

avec $pKa=6,86$ à 25°C .

Les tests d'oxydation des sulfites sont réalisés dans une solution de sulfites de sodium (Na_2SO_3) de qualité FLUKA CHEMIKA (98%) $M=126,04$ g/mol en ajustant son pH avec la solution tampon phosphate 0.1 M, pH=7.

II-2 Dispositifs électrochimiques utilisés

Pour les mesures électrochimiques, deux montages ont été utilisés :

-Le premier comporte un Voltalab de type PGZ 100 ALL-IN-ONE (potentiostat/galvanostat) permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage et de tension en fonction du temps (Figure II-7). Les électrodes : de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au Voltalab. Le tout est relié à un micro-ordinateur «Dell» et les mesures sont conduites grâce au logiciel d'application « Volta Master 4 Version 7.9.30140.1 » développé sous Windows.

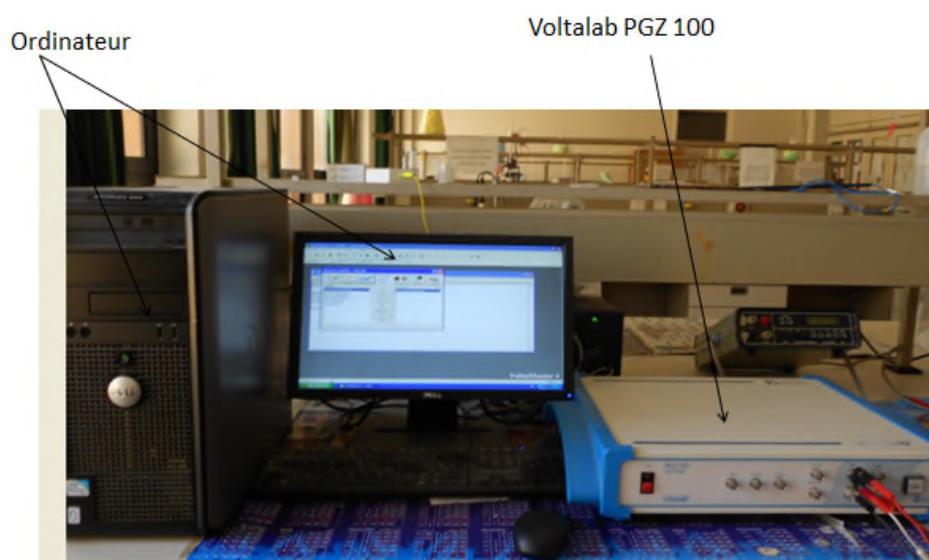


Figure II-7 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé.

-Le deuxième est constitué d'un seul 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).



Figure II-8 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé.

II-3 Méthodes expérimentales d'étude électrochimique

II-3-1 Voltammétrie

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution [99] sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. [14]

La technique voltamétriques la plus fréquemment utilisée actuellement est :

La voltammétrie cyclique : La voltammétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique, dans cette technique l'électrode à goutte de mercure tombante est remplacée par une électrode à goutte fixe, dont on fait varier rapidement le potentiel. [100]

En voltamètre, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant i est mesuré en fonction de E . Le voltampérogramme $i=f(E)$ ainsi obtenu, renseigne sur les processus électrochimiques qui déterminent sa forme. En effet, les pics de courant observés sur ces courbes traduisent la cinétique d'une réaction électrochimique dont la vitesse dépend essentiellement de la concentration et de la nature des espèces électroactives en solution.

$$E = E_0 + v \cdot t \quad (\text{II-2})$$

Avec :

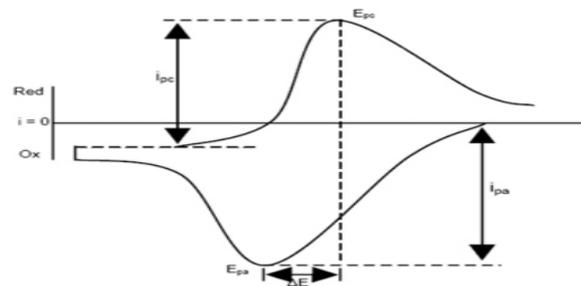
E_0 : Potentiel initial (mV).

v : Vitesse de balayage (mV/s).

t : Temps (s). [14].

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation. [101]

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltammogrammes. (**Figure II-9**)



FigureII-9 : Aspect général d'un voltampérogramme.

Les coordonnées (E_p , i_p) du pic de voltammétrie donnent des indications sur :

- Le mécanisme de la réactivité électrochimique.
- La concentration des espèces.

La courbe enregistrée lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique présente l'allure d'un pic et non d'une vague. L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution.

En effet, arrivée à une valeur de potentiel E_p , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon $t_{1/2}$ car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode [13].

II-3-2-Chronoampérométrie

La chronoampérométrie permet d'appliquer un potentiel fixe E et de mesurer la variation de courant qu'il en résulte. L'évolution de la variation de densité de courant i en fonction du temps pour un saut de potentiel de E_i à E_f varie suivant la nature du système utilisé (rapide, quasi-rapide ou lent) comme l'illustre la **Figure II-10**.

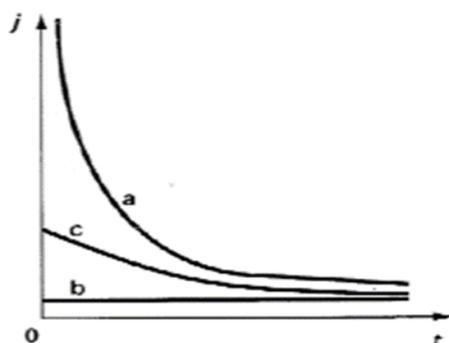


Figure II-10 : Principe de la chronoampérométrie dans le cas d'une réaction de transfert de charge (a) rapide, (b) lent et (c) quasi-rapide.

II-4 Analyses structurales et morphologiques des catalyseurs

II-4-1 Diffraction des rayons X (D.R.X.)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites [102].

Principe

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques. Si l'on considère une famille de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants de d_{hkl} , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde k_o , faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg, tous les points d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction k correspondant aux conditions de réflexion (loi de Descartes : angle de réflexion égal à l'angle d'incidence) [103]. Dans ces conditions, la différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est la même quels que soient les points de ces plans considérés. En particulier entre deux points O et O', situés sur une même normale aux plans (hkl), la différence de marche se déduit de la Figure II-11 par l'équation (II-3). Pour que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, il faut que la différence de chemin optique entre ces deux rayons soit un multiple de la longueur d'onde λ [104], ce que traduit la loi de Bragg (équation (II-4)). Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). Nous utilisons la méthode des poudres, pour laquelle λ est fixé et θ variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles vérifiant la loi de Bragg. Le nombre entier n , qui représente l'ordre de réflexion, peut être inclus dans la distance (équation (II-5)).

$$\delta = HO + OK = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II-3})$$

$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II-4})$$

$$\lambda = 2 d_{nh,nk,nl} \sin\theta \quad (\text{II-5})$$

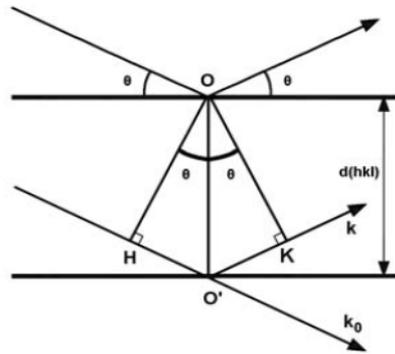


Figure II-11 : Loi de Bragg [102].

Equation de Scherrer

La formule de Scherrer, ou relation de Laue- Scherrer, est une formule utilisée en diffraction X sur des poudre ou échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de diffraction (ou des anneaux de Debye-Scherrer) à la taille des cristallites (plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges). Cet effet devient visible pour les cristallites faisant moins de 1 μm de diamètre.

Si t est la taille de la cristallite (son diamètre si on l'estime sphérique), ε est la largeur intégrale d'un pic, λ est la longueur d'onde incidente et θ est la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme), alors la formule de Scherrer s'écrit :

$$t = \lambda / \varepsilon \cdot \cos \theta \quad (\text{II-6})$$

En pratique, on utilise souvent la largeur à mi-hauteur du pic, il faut donc corriger la largeur par un facteur K .

$$t = K\lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (\text{II-7})$$

Où :

B : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

$K = 0,9$: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites généralement proche de 1).

Le diffractomètre utilisé dans notre étude à l'université A. Mira de Bejaia, est de marque BRUKER-AXS type D8. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à 1.542\AA , en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40 mA (**Figure II-12**). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés pour des positions d'angle 2θ compris entre 3 à 80° avec un pas de $0,02$ et un temps de comptage de 5s par pas.

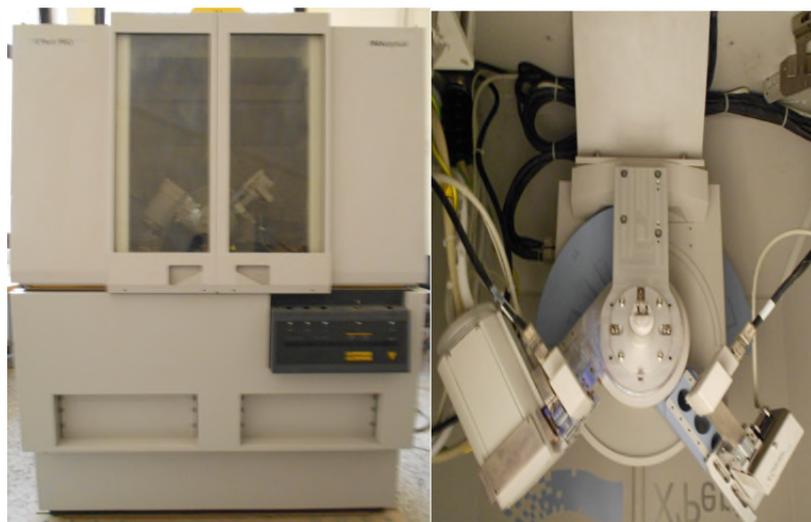


Figure II-12 : Appareil DRX utilisé.

II-4-2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propre au solide ou à la molécule. Cette absorption, traduite sous forme de pics, correspond à des fréquences de vibrations (ou « mode de vibration »). Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière. Cette technique permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide. [105]

Dans le cadre de notre étude, le spectromètre utilisé, à l'université A. Mira de Bejaia, est de marque IR Affinity-1 SHIMADZU. Pour les analyses IR, $2,4\%$ (poids %) des échantillons ont été soigneusement mélangés avec $97,6\%$ de KBr et pastillés sous vide. Ensuite, les pastilles ont été analysées dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} à la vitesse de balayage de 40 coups/min pour 4 cm^{-1} de résolution (**Figure II-13**).



Figure II-13: Appareil FT-IR utilisé.

II-4-3-Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par MEB permet de déterminer la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface. Cette analyse permet, dans un premier temps, de confirmer les espèces trouvées en DRX et la composition de l'échantillon (au mieux semi quantitatif par DRX) [106].

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successive et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dans le balayage et exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode.

Le MEB utilisé dans notre cas, est de type S440 de LEICA avec filament en tungstène composé d'une colonne à électrons, d'un circuit de vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé tout en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5 nm, sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de 200 000 fois.



Figure II-14 : Appareil MEB utilisé

Chapitre III :

Résultats & Discussions

III-1 Préparation, caractérisation des catalyseurs monométalliques supportés

Les poudres catalytiques nommées Co/SiO₂, Co/Al₂O₃, Cu/SiO₂ et Cu/Al₂O₃ ont été préparées par la méthode d'imprégnation selon le protocole cité dans le chapitre II.

Pour confirmer la présence des oxydes métalliques supportés et déterminer leurs tailles dans le catalyseur, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons-X et la technique d'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et la microscopie électronique à balayage

III-1-1 caractérisation et analyse structurale par infrarouge

La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

Une étude par spectroscopie infrarouge est très importante afin de confirmer la présence des groupements fonctionnels des défauts luminescents.

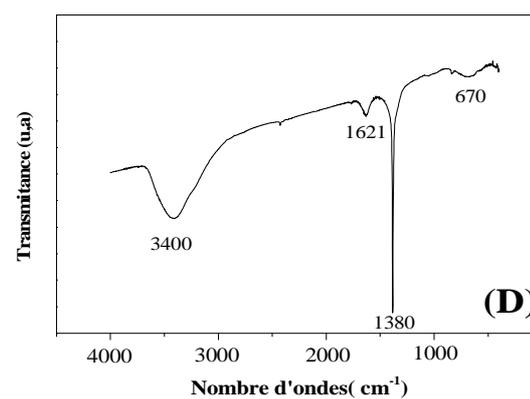
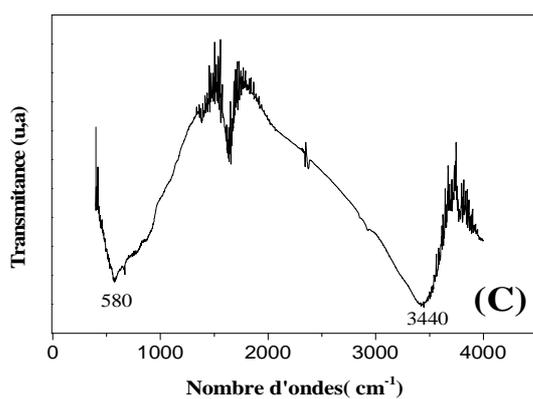
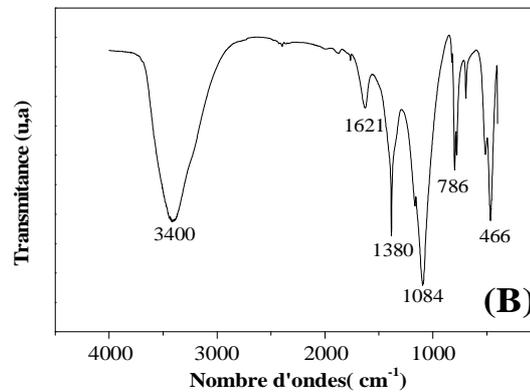
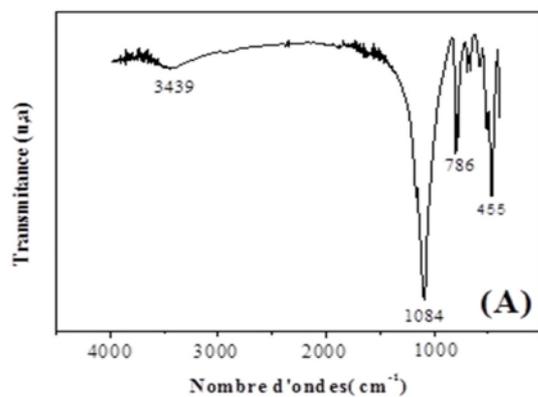
Les spectres de la figure III-1 présentent les bandes observées en infrarouge des poudres de catalyseurs, (A) : Co/SiO₂ calciné, (B) : Co/SiO₂ non calciné, (C) : Co/Al₂O₃ calciné, (D) : Co/Al₂O₃ non calciné, (E) : Cu/SiO₂ calciné, (F) Cu/SiO₂ non calciné, (G) Cu/Al₂O₃ calciné.

On observe dans tous les spectres la présence d'une bande entre 3120 et 3500 cm⁻¹ correspondant à la liaison O-H ou à des molécules de H₂O à la surface du matériau [106-108]. La bande intense au voisinage de 1100 cm⁻¹ correspond aux liaisons Si-O-Si de tétraèdres SiO₄ [109] (spectres (A), (B), (E) et (F)). La vibration d'élongation de la liaison Si-O correspondant à un nombre d'onde égale à 786 cm⁻¹ [110,111] (spectres (A), (B), (E) et (F)).

On remarque une bande apparaissant entre 1370-1384 cm⁻¹ correspondant aux nitrates (spectres (B) et (D)). On note l'absence de cette bande pour toutes les poudres calcinées.

On remarque également l'absence de vibration des liaisons Al-O qui est due à une faible interaction entre l'aluminium et l'oxygène.

Une bande entre 800 et 400 cm^{-1} correspond selon la littérature à la vibration des liaisons O-M-O et M-O-M (M=Co et Cu) dans la structure du solide.



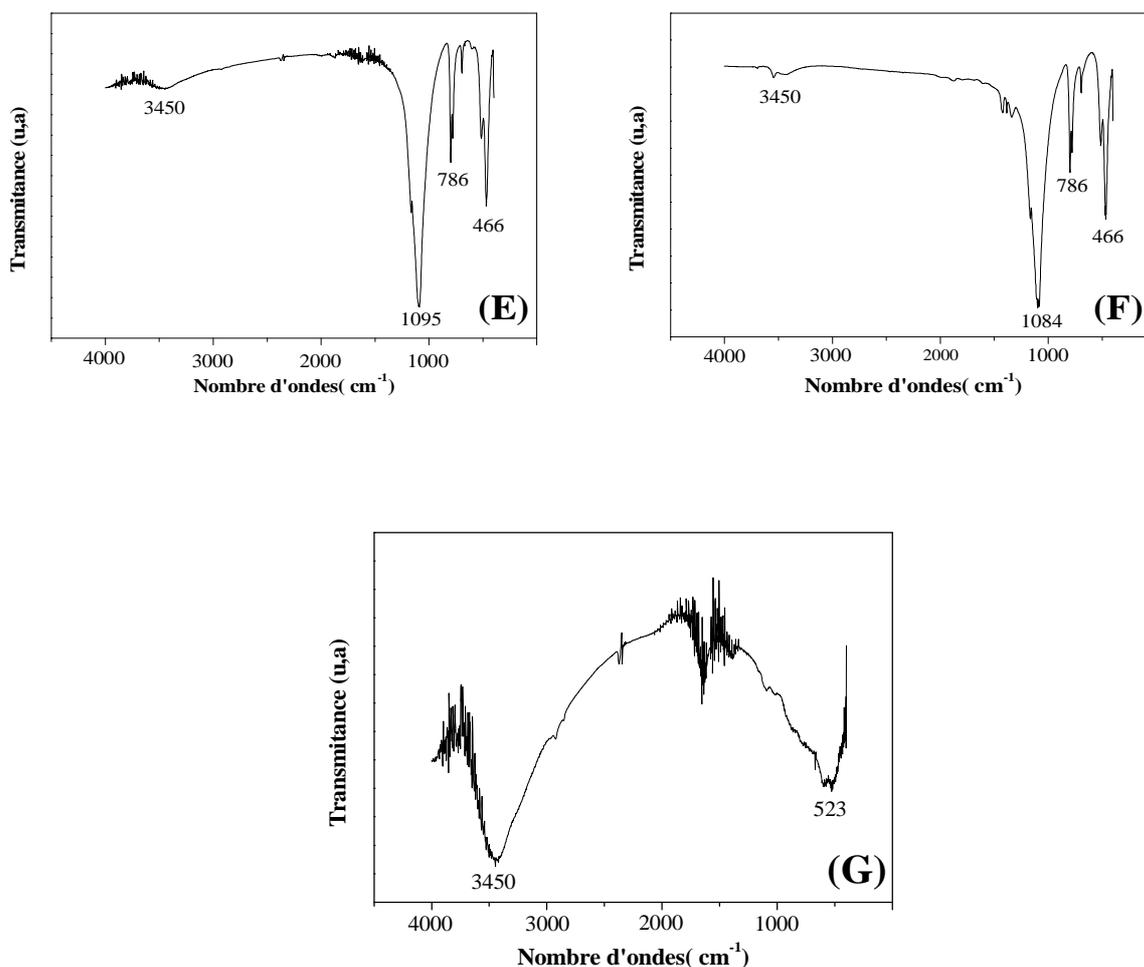


Figure III-1 : Spectres Infrarouges obtenus sur les catalyseurs : **(A)** : 10%Co/SiO₂ calciné à 500°C, **(B)** : 10%Co/SiO₂ non calciné, **(C)** : 10%Co/Al₂O₃ calciné à 500°C, **(D)** : 10%Co/Al₂O₃ non calciné, **(E)** : 10%Cu/SiO₂ calciné à 500°C, **(F)** 10%Cu/SiO₂ non calciné et **(G)** : 10%Cu/Al₂O₃ calciné à 500°C.

III-1-2 Caractérisation et analyse structurale par DRX des catalyseurs

Nous avons caractérisé nos échantillons préparés par la Diffraction des Rayons X afin de déterminer la nature des phases cristallines et la taille approximative des particules. Les diffractogrammes des rayons X regroupés dans la Figure III-2 ont été obtenus en analysant les poudres de catalyseurs : 10%Co/SiO₂ et 10%Co/Al₂O₃ ainsi que 10%Cu/SiO₂

10%Cu/Al₂O₃ (calcinés et non calcinés) et ceci afin de voir l'effet de la calcination sur nos catalyseurs.

L'ensemble des catalyseurs étudiés montrent des phases d'oxydes métalliques qui sont identifiés : CuO, Co₃O₄, Co₂O₃ et CoO pour les phases imprégnées ainsi que les supports SiO₂ et Al₂O₃. On remarque également que l'intensité des raies des oxydes est plus importante dans les catalyseurs calcinés par rapport aux catalyseurs non calcinés. Ce résultat peut être expliqué par une augmentation probable de la taille des particules en lien avec la température de calcination. Les spectres des catalyseurs non calcinés comportent des raies comprises entre 10 et 20 2θ caractéristiques des nitrates présentes dans la phase solide séchée.

Le diamètre spécifique des catalyseurs est une de leurs caractéristiques les plus importantes. L'exploitation de la relation de Scherer permet d'évaluer la taille des particules d'oxydes métalliques présents dans nos catalyseurs calcinés. L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Position, structure cristalline et taille des particules d'oxydes métalliques

Catalyseurs	Oxydes métalliques	Position (2θ)	Taille des cristallites (nm)	Structure cristalline
Co/SiO ₂	CoO	42,40, 36,5	23,7	cubique
	Co ₃ O ₄	31,54 ; 37,08 ; 45 ;	18,3	cubique
	Co ₂ O ₃	45 ; 65,18	20,85	cubique
Co/Al ₂ O ₃	CoO	36,75, 65,07	13,9	cubique
	Co ₃ O ₄	31,57 ; 36,75 ; 65,22 ; 59,52	12,63	cubique
	Co ₂ O ₃	31,57; 44,29	10,7	cubique
Cu/SiO ₂	CuO	35,51 ; 38,72 ; 48,82 ; 58,5 ; 61,56 66,4	44,86	monoclinique
Cu/Al ₂ O ₃	CuO	35,26 ; 38,70 ; 43,84 ; 61,36	19,72	monoclinique
	Cu ₂ O	58,24	15,1	cubique

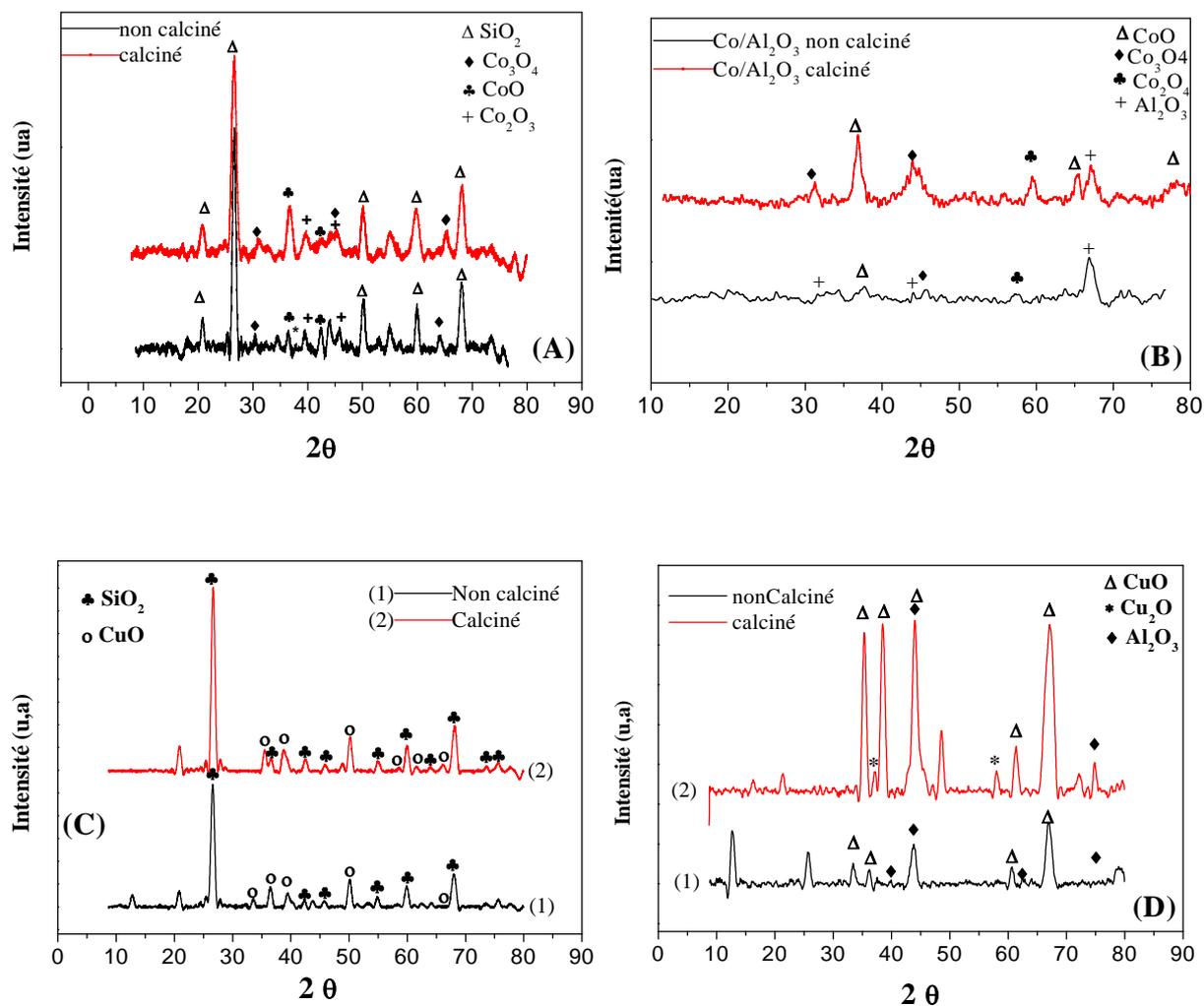


Figure III-2: Spectres DRX des catalyseurs à 10% de Co/SiO₂ (A), Co/Al₂O₃(B), Cu/SiO₂ (C), et Cu/Al₂O₃(D) calcinés et non calcinés

III. 1. 3 Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage, dans le cas des nanomatériaux, reste une technique d'analyse peu efficace en raison de la limite de sa résolution très supérieure à la taille des particules. Dans notre cas, le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique et la morphologie des agglomérats des poudres.

La morphologie des différents catalyseurs après calcination, sont observés par le microscope électronique à balayage (MEB) et les micrographies obtenues sont présentées sur les figures III-3 et III-4. Les catalyseurs présentent des petites particules de forme irrégulière réparties d'une manière aléatoire et une porosité bien visible. On remarque que les particules de cobalt et cuivre imprégnés sur l'alumine sont plus en moins homogènes (Photos B et D) comparativement aux particules déposées sur la silice (photos A et B). Cela est probablement dû à la faible surface spécifique de la silice.

La micrographie à trois grossissements relative au catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fait état de présence des particules de cuivre qui sont réparties sur la surface du support alumine (photographie D). Ces résultats concordent avec ceux de la DRX où on a constaté que la taille des particules de cuivre déposées sur l'alumine est plus élevée que celle du cobalt déposé sur le même support.

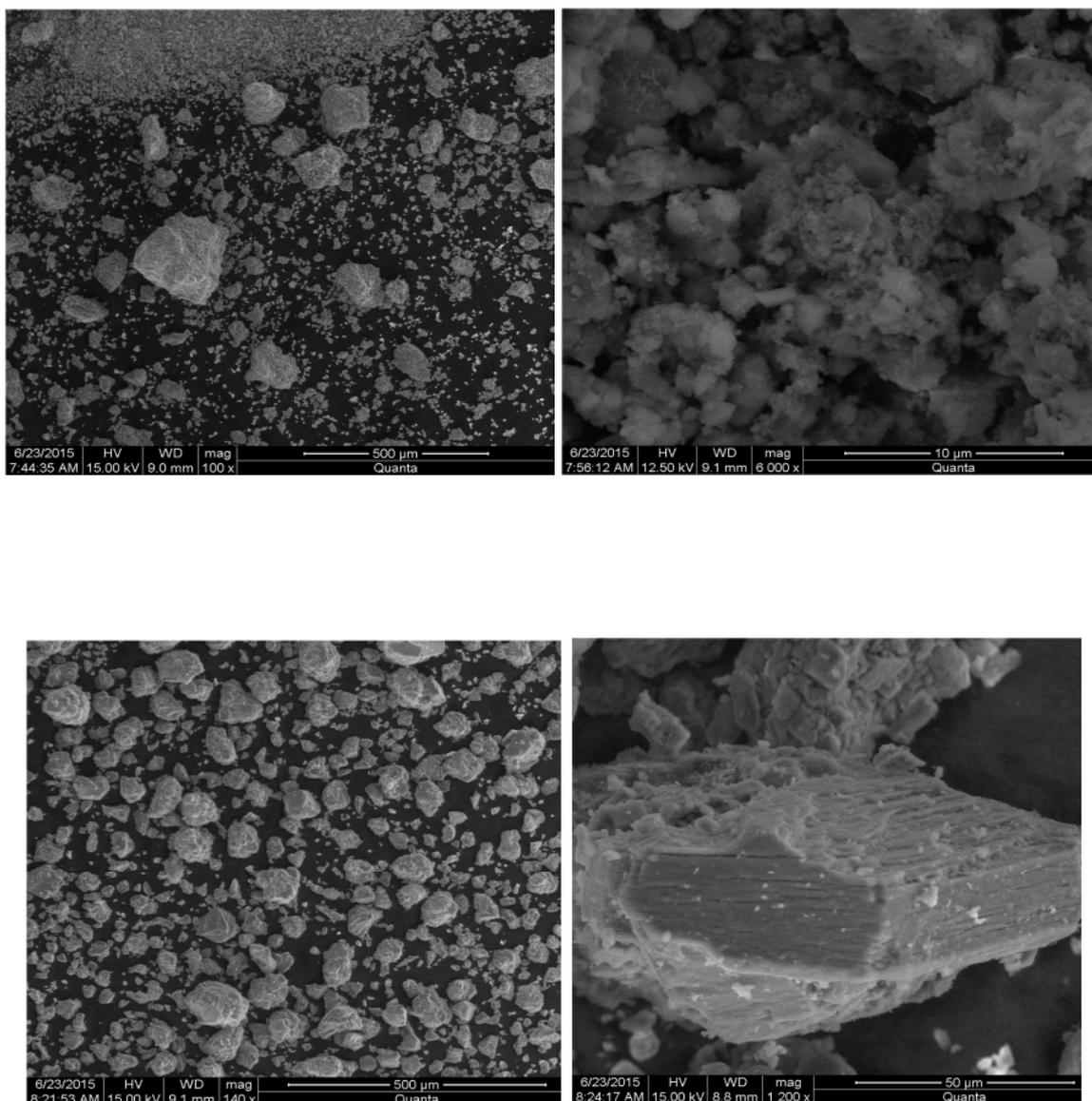


Figure III-3: Micrographie MEB des catalyseurs préparés par imprégnation. (A) 10% Co/SiO₂ et (B) 10% Co/Al₂O₃

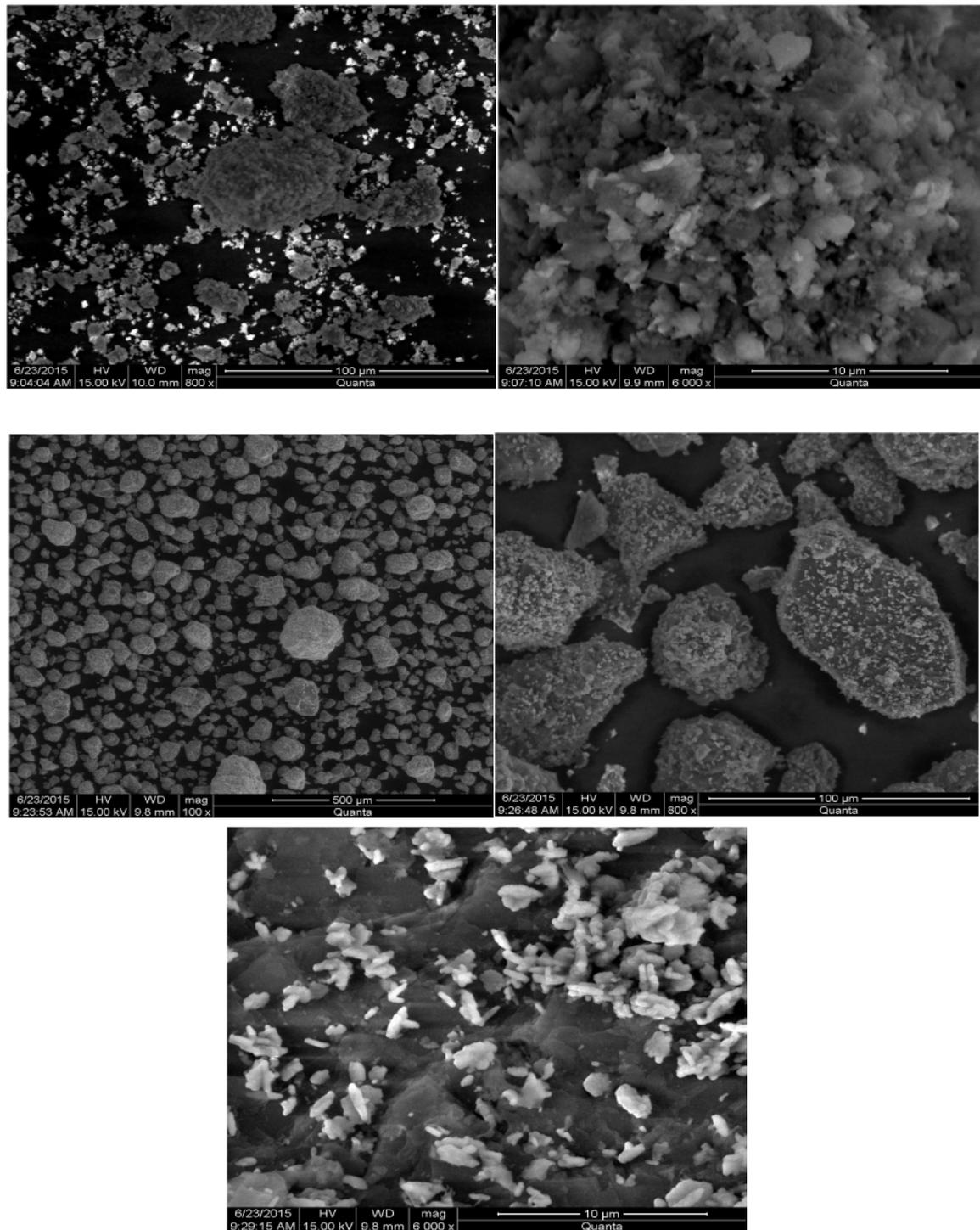


Figure III-4 : Micrographie MEB des catalyseurs préparés par imprégnation.
(A) 10%Cu/SiO₂ et (B) 10%Cu/Al₂O₃

III-2 Oxydation de l'AU sur du Cobalt et Cuivre supportés

L'acide urique (2.6.8-trihydroxypurine) une importante molécule biologique présente dans le sérum sanguin et les urines, est le produit final du métabolisme des purines dans le corps humain. Les changements de concentration de l'AU sont associés à l'altération métaboliques des purines qui est relié à de nombreuses maladies et désordres physiologiques. Pour une personne en bonne santé, la concentration normale de l'AU est de 0,24-0,52 mM dans le sérum sanguin et pratiquement de 1,49-4,46 mM dans les urines. Comme cité dans l'étude bibliographique, les concentrations anormales d'AU sont la cause de plusieurs maladies, il est donc nécessaire de développer des capteurs simples, précis, rapides et économiques pour la détermination de l'AU [112].

Parmi les méthodes analytiques utilisées pour la détection et la quantification de l'AU dans les fluides biologiques comme indicateurs précoces des maladies, les méthodes électrochimiques ont reçus un très grand intérêt, car étant plus sélectives, sensibles, reproductibles, durables et sont aptes à être miniaturiser que celles basées sur les méthodes colorimétriques et spectroscopiques [113]. Par conséquent les électrodes modifiées sont un outil important pour l'analyse des composés biochimiques comme l'AU, ainsi la sensibilité et la sélectivité des méthodes voltamétriques dépendent des caractéristiques du modifiant [112].

Dans ce contexte, nous avons préparé des électrodes de pâte de carbone graphite (CG) modifiées par différents catalyseurs supportés et étudié leurs comportements électrocatalytiques ainsi que leurs aptitudes à la détection de l'acide urique. Ces électrodes nommées Co/SiO₂/CG, Co/Al₂O₃/CG, Cu/SiO₂/CG, Cu/Al₂O₃/CG ont été testées vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'AU dans un milieu Tampon phosphate PBS=0,1M à différents pH.

III-2-1 Oxydation de l'AU sur du Cobalt supporté

III-2-1-1 Comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU

La réaction d'oxydation de l'AU a été testée sur différentes électrodes dans le milieu PBS=0,1M à pH=7 avec une vitesse de balayage $v=100$ mV/s, la concentration en AU est de 2 mM et la surface mise en contact des électrodes est $S=0,196$ cm². La variation de la densité de courant d'oxydation en fonction du potentiel des électrodes de travail est représentée sur la figure III-5.

Les résultats montrent que l'électrode de CG modifiée 10%Co/SiO₂/CG présente une bonne activité électrocatalytique envers l'oxydation de l'AU, le pic d'oxydation est observé aux alentours de 66 mV/ESS avec une densité de courant de 126,625 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (figure III-5-(2)), comparativement à celle de CG non modifiée qui enregistre un pic d'une valeur de 328mV/ESS avec également une densité de courant inférieure de 94,0625 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure III-5-(3)).

Afin de s'assurer que la réponse de l'électrode 10%Co/SiO₂/CG correspond à l'oxydation de l'AU, un test a été effectué en absence c.-à-d. dans le Tampon PBS (Figure III-5-(1)). On remarque que l'électrode n'enregistre aucun pic malgré que la densité de courant anodique soit importante et élevée. Afin de connaître l'effet du support tout seul (la silice) ainsi que celui du catalyseur d'autres tests ont été effectués (Figure III-5-(4) et (5)). On remarque d'après les courbes enregistrées la présence d'aucune activité électrocatalytique cela suggère que la silice et le catalyseur à base de Cobalt sont très peu conducteurs.

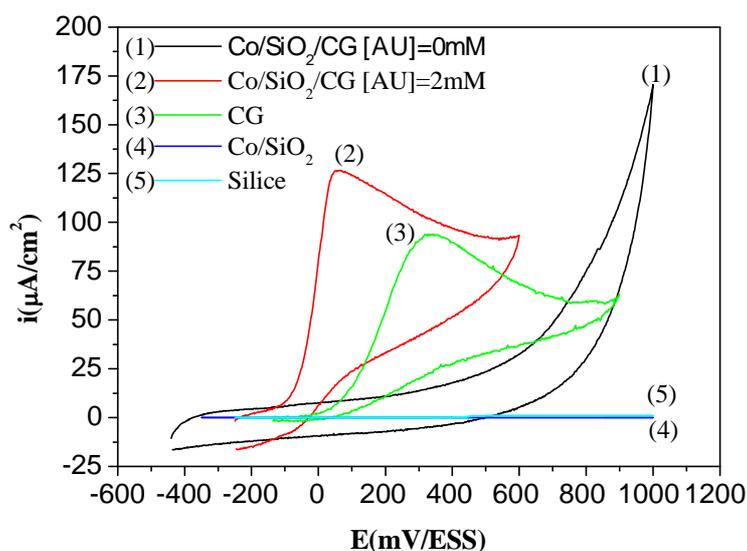


Figure III-5 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU]=2mM, tampon phosphate 0,1M et pH=7), sur une électrode de CG modifiée et non modifiée.

a) Etude de l'effet du support

Les catalyseurs utilisés ont été imprégnés sur différents supports qui sont la silice (SiO_2) et l'alumine (Al_2O_3). Les courbes voltampérométriques présentant leurs comportements vis-à-vis de l'oxydation de l'AU dans les conditions citées précédemment, sont rapportées sur la Figure III-6. L'électrode $\text{Co/SiO}_2/\text{CG}$ présente un pic d'un potentiel plus négatif de 52 mV/ESS (déplacement du potentiel catalytique) et d'une meilleure densité de courant de $126,45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure III-6-(2)) que l'électrode $\text{Co/Al}_2\text{O}_3/\text{CG}$ (Figure III-6-(1)) qui enregistre un pic d'oxydation aux alentours de 284 mV/ESS avec une densité de courant de $103,094 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. On suppose que l'interaction entre le Cobalt et la Silice présente une bonne affinité avec l'oxydation de l'AU.

D'après les résultats obtenus l'électrode $\text{Co/SiO}_2/\text{CG}$ est finalement choisie pour la détermination de l'AU pour le reste de notre travail.

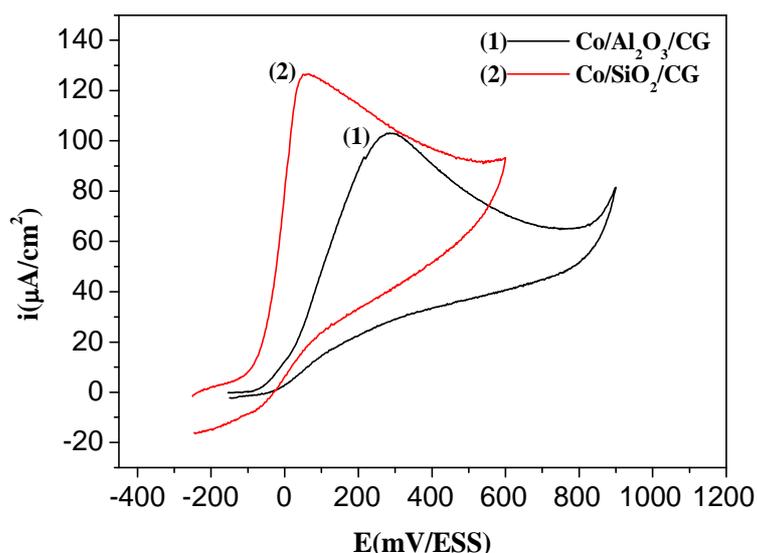


Figure III-6 : Voltampérogrammes de l'oxydation de l'AU sur du Cobalt supporté : (1) 10% $\text{Co/Al}_2\text{O}_3/\text{CG}$ et (2) 10% $\text{Co/SiO}_2/\text{CG}$.

b) 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. Le comportement électrochimique de l'AU sur la surface de l'électrode $\text{Co/SiO}_2/\text{CG}$ dépend du pH de la solution aqueuse (Figure III-7). On remarque que le pic d'oxydation de l'AU se déplace vers des potentiels négatives avec l'augmentation du pH de la solution. Ainsi on retrouve un meilleur effet catalytique pour une solution basique c.-à-d. à

pH=8 (Figure III-7-(3)), où le potentiel du pic a diminué jusqu'à une valeur de 12 mV/ESS et une importante densité de courant de 146,438 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Un pH 8 est finalement choisi pour la détermination de l'AU pour le reste de notre travail puisqu'il donne un potentiel de détection et une densité de courant plus importants.

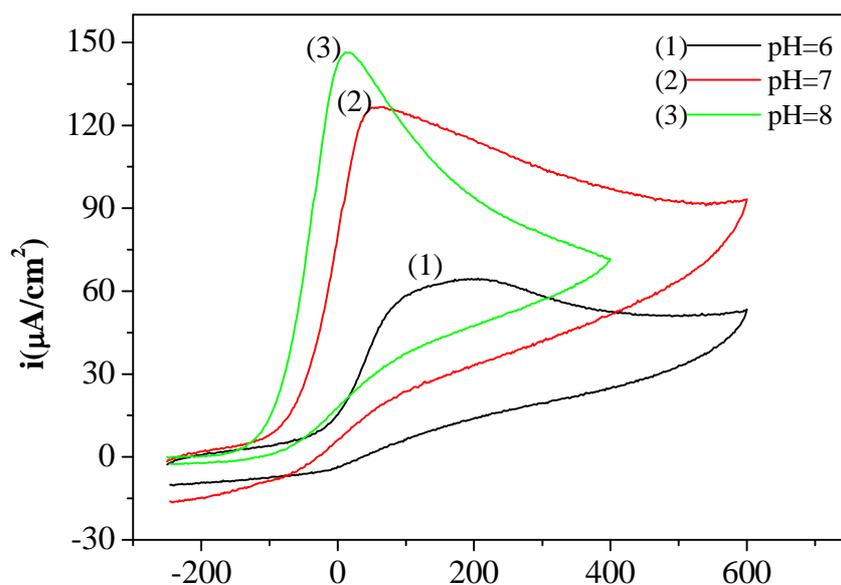


Figure III-7 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'AU (2mM) sur l'électrode Co/SiO₂/CG, à différents pH de la solution tampon.

c) Influence de la teneur en Cobalt imprégné sur le support

Pour étudier l'influence du taux de Cobalt sur l'activité d'oxydation de l'AU, des catalyseurs à 5,10, et 15% en masse de cobalt supporté sur la silice ont été préparés par imprégnation selon la procédure citée dans le Chapitre précédent (Figure III-8).

On observe une amélioration de l'activité catalytique de l'électrode Co/SiO₂/CG en fonction du taux d'enrobage de cobalt qui est caractérisée par une augmentation du courant anodique et un déplacement négatif du pic d'oxydation pour une teneur élevée de 15% (Figure III-8). Cette amélioration est due probablement à l'augmentation du nombre de sites actifs avec la teneur en cobalt imprégné. La répartition des particules dans la pâte de Carbone ainsi que l'augmentation de la teneur imprégnée sur le support jouent un rôle déterminant dans l'amélioration de l'activité catalytique de nos électrodes [114].

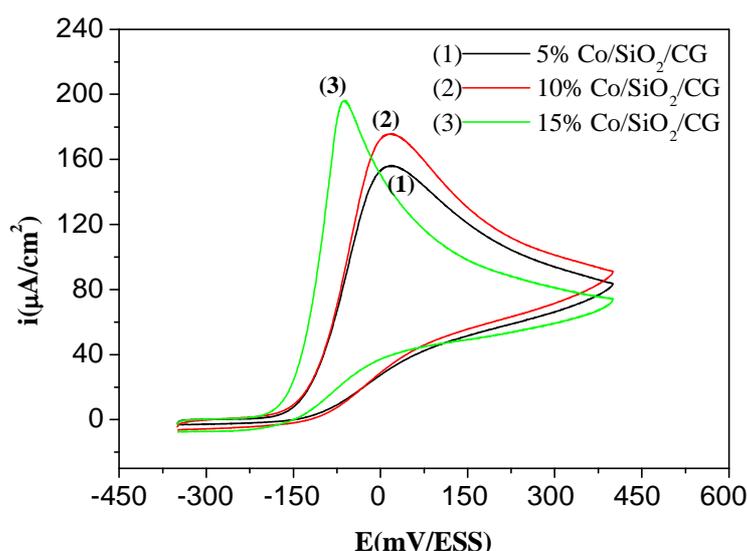


Figure III-8 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'AU (2mM, pH=8, $v=100\text{mV/s}$) sur des électrodes de CG modifiées (5,10 et15% Co/SiO₂/CG)

III-2-1-2 Etude cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode Co/SiO₂/CG vis-à-vis de l'oxydation de l'AU

L'approche cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode 10%Co/SiO₂/CG vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique, est évaluée par la voltammétrie cyclique en étudiant les Voltampérogrammes d'oxydation de AU à différentes vitesses de balayage

a) Influence de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode 10%Co/SiO₂/CG vis-à-vis de l'oxydation de l'AU a été étudié. Comme le montre la Figure III-9, l'augmentation de vitesse de balayage provoque une croissance du courant d'oxydation et un déplacement positif du potentiel des pics d'oxydation de l'acide urique. Ces résultats ont été déjà observés par d'autres groupes de recherche qui ont utilisés d'autres types d'électrodes modifiées [75, 115,116]

Le courant d'oxydation de l'AU augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III-9-(B)) suivant la droite $y=501,9334 v^{1/2}+ 13,3201$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9885$. Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel « b » est évaluée en utilisant l'équation III-1 valable pour des processus totalement irréversibles contrôlés par diffusion [75].

$$E_p = b/2 \log v + \text{constante} \quad \text{III-1}$$

Avec $b = 2.3RT/n_\alpha\alpha F$

D'après le tracé $E_p = f(\log v)$ (figure III-9-(C)) on obtient une droite de la forme $E_p = 0.05124 \log v + 0.0711$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9798$

A partir de la pente de cette droite et en supposant que $n_\alpha = 1$, la valeur du coefficient de transfert de charge (α) est calculé et est égale à 0.58. L'ordre de grandeur de α est compris dans la gamme des valeurs [0.25, 0.75] admise dans la littérature [115,117]. Ce résultat suggère que l'étape limitante se fait avec échange d'un seul électron.

A partir du tracé $i_p = f(v^{1/2})$, on peut également évaluer le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale de l'oxydation de l'AU.

Pour une concentration de 2mM d'AU, un coefficient de diffusion $D = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ (estimé plus loin avec la méthode de Cottrell) et à partir de l'équation III-2 [14]:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} C D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{III-2}$$

Le nombre total d'électrons échangés durant la réaction est $n = 1.107$. Cela indique qu'un seul électron a été mis en jeu durant l'oxydation de l'AU sur l'électrode Co/SiO₂/CG ce qui nous laisse supposer que l'AU ne s'est pas oxydé en Allantoïne mais plutôt en l'un des produits intermédiaires de la réaction d'oxydation qui peut être l'alloxane, ou l'urée comme cité dans la littérature [93].

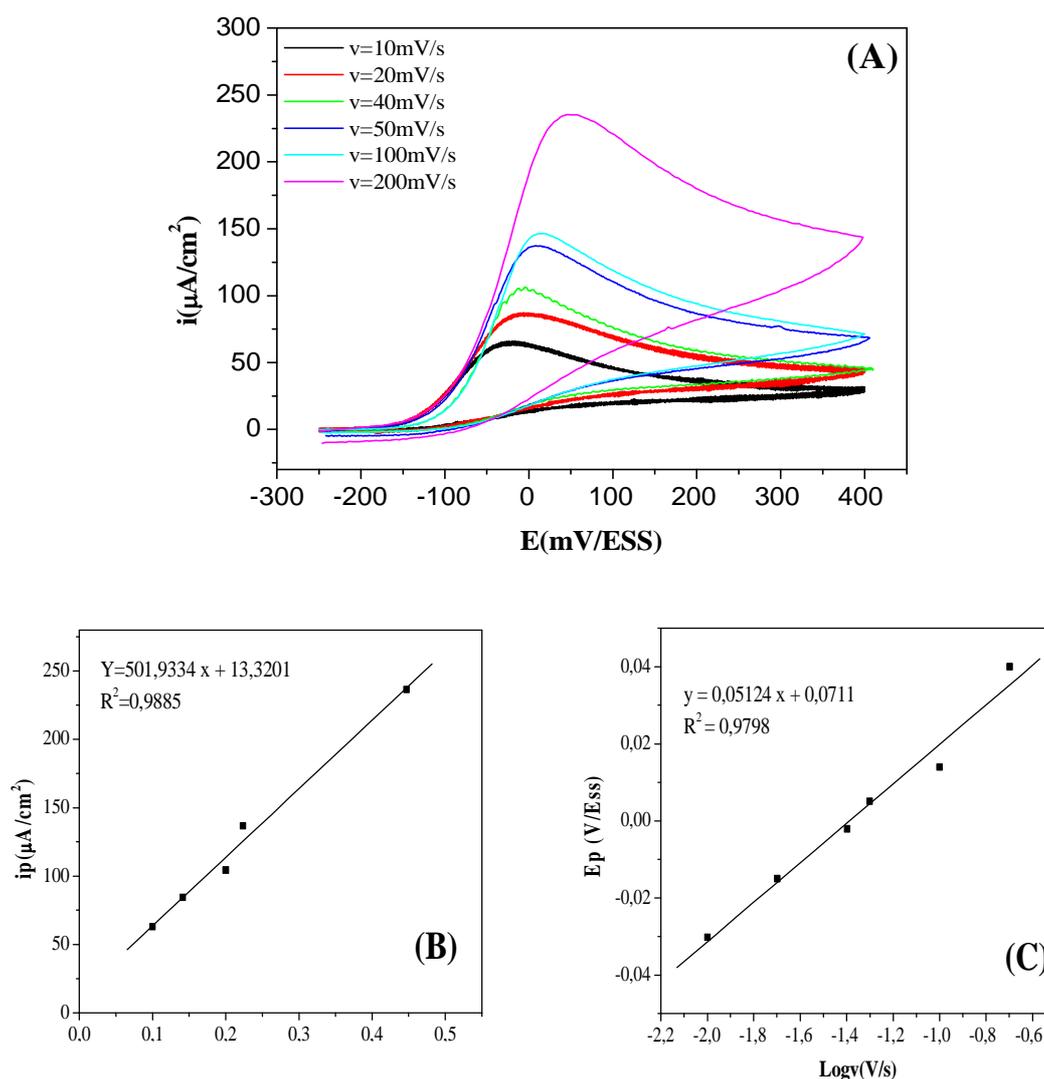


Figure III-9 :(A) Voltampérogrammes d'oxydation de AU (2 mM, pH=8, à différentes vitesses de balayage) sur l'électrode Co/SiO₂/CG. (B) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation de l'AU. (C) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de d'oxydation de AU.

b) Détection chronoampérométrique de l'AU

La chronoampérométrie comme les autres méthodes électrochimiques est employée pour l'investigation du processus électrocatalytique sur les électrodes modifiées. Nous observons sur la Figure III-10-(A) l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 30 mV/ESS (correspondante au potentiel d'oxydation optimal de l'acide urique sur notre électrode modifiée 10%Co/SiO₂/CG) à différentes concentrations en acide urique. La chute du

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

On vérifie que pour les portions décroissantes (pour [AU] = 1, 2 et 3 mM) la variation du courant $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire (FigureIII-10-(B)).

Pour un système sous contrôle diffusionnel, le courant correspondant à la réaction électrochimique (sous un contrôle de diffusion pure) est décrit par la loi de Cottrell [14].

$$i_{(t)} = nFCD^{1/2}\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (\text{III-3})$$

$i_{(t)}$: densité de courant (A/cm^2)

D : constante de diffusion (cm^2/s)

C : concentration (mol/cm^3)

F : constante de Faraday (96500C)

t : temps (s)

D'après les pentes obtenus à l'aide des tracés de Cottrell, on a pu déterminer le coefficient de diffusion pour différentes concentrations de l'AU :

pour C = 1 mM, $n_{\alpha} = 1 \rightarrow D = 6,36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

pour C = 2 mM, $n_{\alpha} = 1 \rightarrow D = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

pour C = 3 mM, $n_{\alpha} = 1 \rightarrow D = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

$D_{\text{moy}} = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

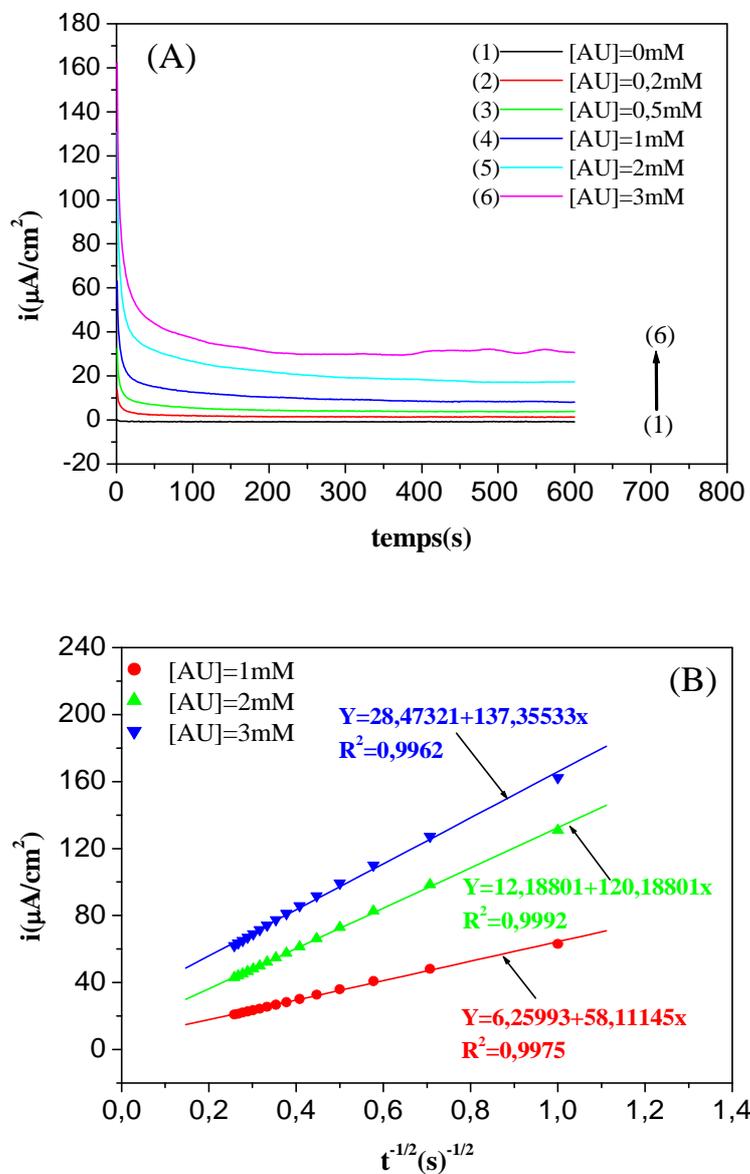


Figure III-10 : (A) : Chronoampérommes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (pH=8) sur l'électrode 10%Co/SiO₂/CG. (B) : Courbe de Cottrell, pour [AU]=1mM, 2mM, et 3mM.

III-2-1-3 Détermination électrocatalytique de l'AU

L'effet de la concentration de l'acide urique sur les réponses voltampérométriques de l'électrode Co/SiO₂/CG a été étudié. Les résultats obtenus montrent que le courant des pics d'oxydation de l'acide urique à la surface de l'électrode Co/SiO₂/CG est proportionnel à sa concentration (figure III-11-(A)).

La figure III-11-(B) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de l'acide urique dans l'intervalle allant de 0.1mM à 2mM, suivant la droite $y = 73,5725x - 1,1574$ avec un bon coefficient de corrélation de 0.9971.

Enfin, nous pouvons conclure que l'électrode modifiée Co/SiO₂/CG peut être utilisée pour la détection électroanalytique de l'acide urique.

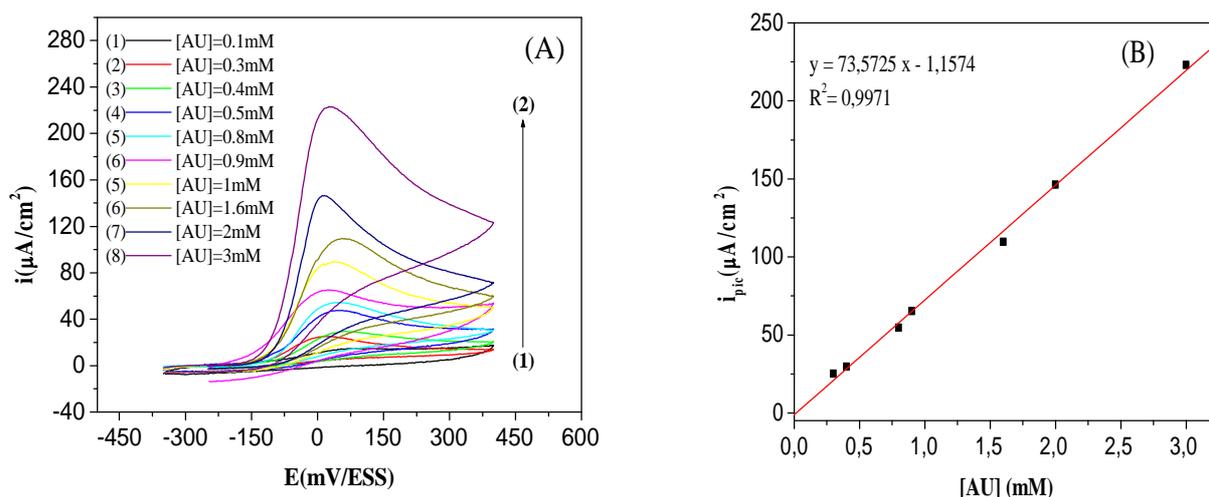


Figure III-11 : (A) Voltampéromogrammes d'oxydation de AU à différentes concentrations (pH=8) sur l'électrode Co/SiO₂/CG. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration de l'acide urique.

III-2-2 oxydation de l'acide urique sur du cuivre supporté

III-2-2-1 Comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'AU

Le comportement électrocatalytique de l'électrode de carbone graphite non modifié (CG) et modifié par des particules de catalyseur de cuivre supporté ($\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{CG}$) qui a été préparée dans les mêmes conditions que l'électrode de CG modifiée par le cobalt, a été étudié.

Cette étude a été faite par mode voltammétrie cyclique, à une vitesse de balayage $v_b=100$ mV/s sur une électrode de CG et de $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{CG}$ d'une teneur de 10% vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique dans une solution de AU 2 mM et un tampon phosphate 0,1 M, pH=7.

Les résultats montrent que l'électrode de CG modifiée avec des particules de cuivre exhibe un pic d'oxydation de l'acide urique très important aux alentours de 34 mV/ESS (Figure III-9-1) comparativement à celle de carbone seul qui enregistre un pic à 320 mV/ESS avec une densité de courant inférieure (Figure III-12-3). Les électrodes de catalyseur seul Cu/SiO_2 et de silice ne présentent aucune activité catalytique (Figure III-12-4) et (Figure III-12-5). Dans le tampon phosphate (en absence de AU), l'électrode $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{CG}$ n'enregistre également aucun pic d'oxydation (Figure III-12-2).[112].

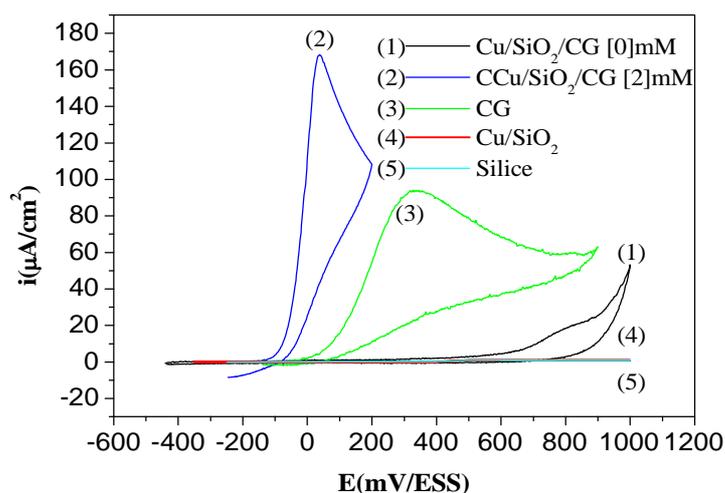


Figure III-12 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ($[\text{AU}]=2\text{mM}$, tampon phosphate 0.1 M et pH=7), sur une électrode de carbone graphite modifiée et non modifiée.

a) Etude de l'effet du support

Le support a une grande influence sur l'activité électrocatalytique de l'électrode de CG modifiée par les particules de cuivre imprégné. Les résultats montrent que l'électrode Cu/Al₂O₃/CG présente un pic d'oxydation de l'acide urique important aux alentours de 18 mV/ESS (Figure III-13-1) comparativement à celle de Cu/SiO₂/CG qui enregistre un pic à 38 mV/ESS avec une densité de courant inférieure (Figure III-13-2). Ainsi l'électrode Cu/Al₂O₃/CG est maintenue comme électrode de travail pour le reste de notre étude.

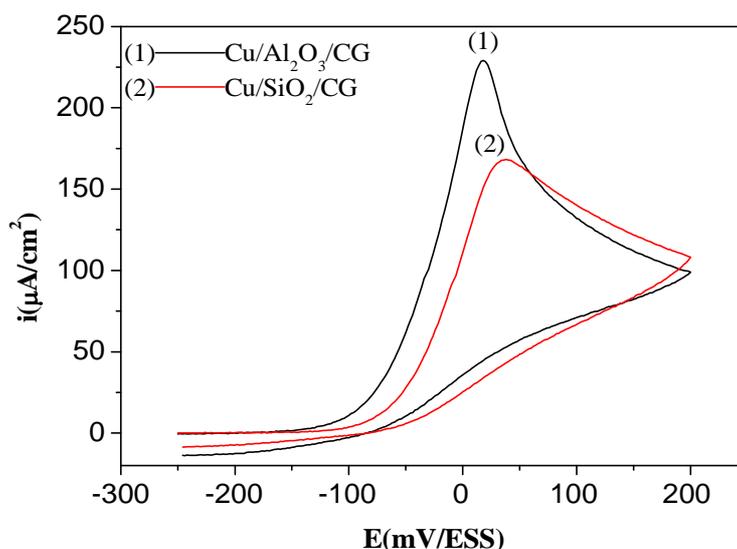


Figure III-13 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique ([AU]=2 mM, tampon phosphate 0.1M et pH=7), sur une électrode de carbone graphite modifiée par du cuivre imprégné sur différents supports

b) Etude de l'effet du pH de milieu de détection

Le comportement électrochimique de l'acide urique sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG dépend du pH de la solution aqueuse. Cette propriété a été étudiée dans des solutions à différents pH, en ajustant ce dernier avec une solution tampon phosphate.

Les résultats obtenus montrent que l'électrode Cu/Al₂O₃/CG catalyse mieux l'électrooxydation de l'acide urique dans des solutions à pH=7, le courant et le potentiel du pic sont très importants comparativement à ceux obtenus dans des solutions à pH=6 et pH=8 (figure III-14).

Cependant, un pH de 7 est fixé pour la détermination de l'acide urique sur cette électrode pour le reste de notre travail.

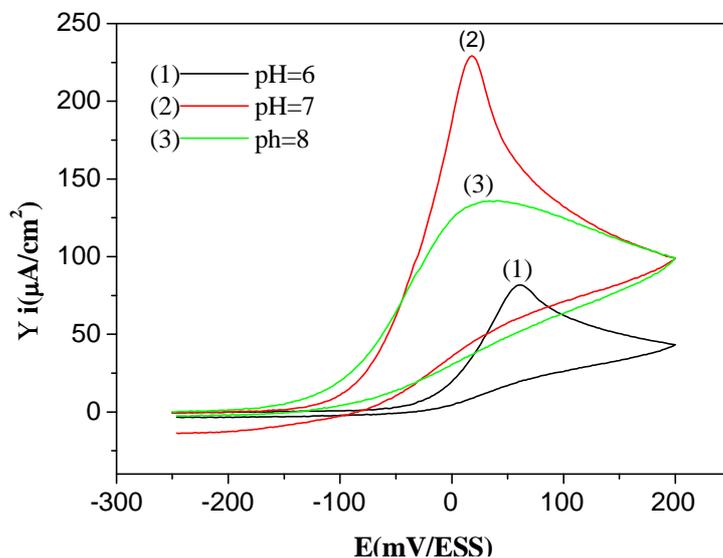


Figure III-14 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique (2 mM) sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG à différents pH de la solution AU.

c) Influence de la teneur en cuivre imprégné

Les réponses voltampérométriques des électrodes Cu/Al₂O₃/CG à différentes teneurs (5%, 10%, 15%) en cuivre imprégné vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique ont été étudiées (Figure III-15-(1), III-15-(2), et III-15-(3)).

Les résultats obtenus montrent que la teneur en cuivre n'a pas une influence significative sur les réponses électrocatalytiques de cette électrode. Les potentiels des pics d'oxydations ont été enregistrés pratiquement à la même valeur, par contre on remarque une légère augmentation des courants des pics en fonction de la teneur en cuivre imprégné et la meilleure densité de courant a été enregistrée avec l'électrode avec une teneur de 15% en cuivre (Figure III-15-(3)).

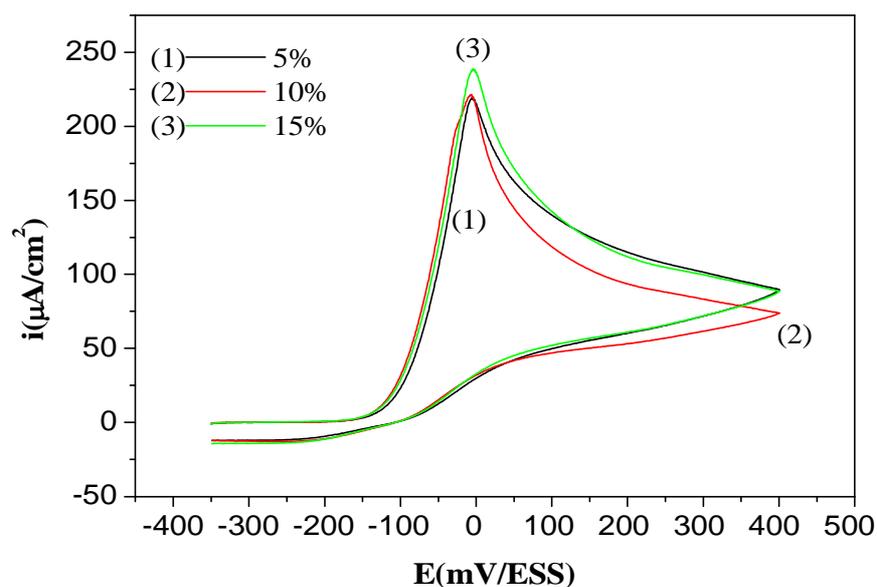


Figure III-15 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide urique (2 mM) sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG à différentes teneur en cuivre imprégné.

III-2-2-2 Etude Cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode de Cu/Al₂O₃/CG vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique

a) Effet de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode Cu/Al₂O₃/CG vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique a été étudié. Comme le montre la figure III-16-(A), l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel d'oxydation de l'acide urique.

Le courant d'oxydation de l'AU augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III-16-(B)) suivant la droite $y = 863,0334 \cdot 10^{-6} v^{1/2} + 38,0.193$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9885$. Cela est synonyme d'une réaction sous contrôle d'un transfert de masse.

A partir du tracé $E_p = f(\log v)$ (figure III-16-(C)) qui est sous la forme : $E_p = 0,03058 \log v + 0.04881$ et en utilisant l'équation III-1 (valable pour des processus totalement irréversibles contrôlés par diffusion), la pente de Tafel est calculée.

Pour $n_{\alpha}=1$, la valeur du coefficient de transfert de charge (α) est égale à $\alpha = 0,981$. Pour $n_{\alpha}=2$, la valeur du coefficient de transfert de charge (α) est égale $\alpha = 0.49$. Cette dernière valeur est comprise dans la gamme [0,25, 0,75] admise dans la littérature. Cela suggère que l'étape limitante se déroule avec échange de deux électrons. Ce résultat a été constaté par d'autres groupes de recherche sur un autre type d'électrodes [118].

Le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale de l'oxydation de AU est également calculé à partir du tracé de $i_p=f(v^{1/2})$. Pour une concentration de $C = 2$ mM en AU et un coefficient de diffusion $D = 1,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s (estimé plus loin avec le tracé de Cottrell), on trouve d'après l'équation III-2 que le nombre d'électrons échangés dans la réaction est $n = 2.09$. Contrairement aux résultats obtenus avec le Cobalt supporté sur la silice deux électrons ont été mis en jeu durant l'oxydation de l'AU ce qui explique que sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG, l'AU s'est oxydé en Allantoïne (comme cité dans l'étude bibliographique). Ce résultat concorde avec ceux obtenus par plusieurs groupes de recherche qui ont utilisé d'autres types d'électrodes [112, 119].

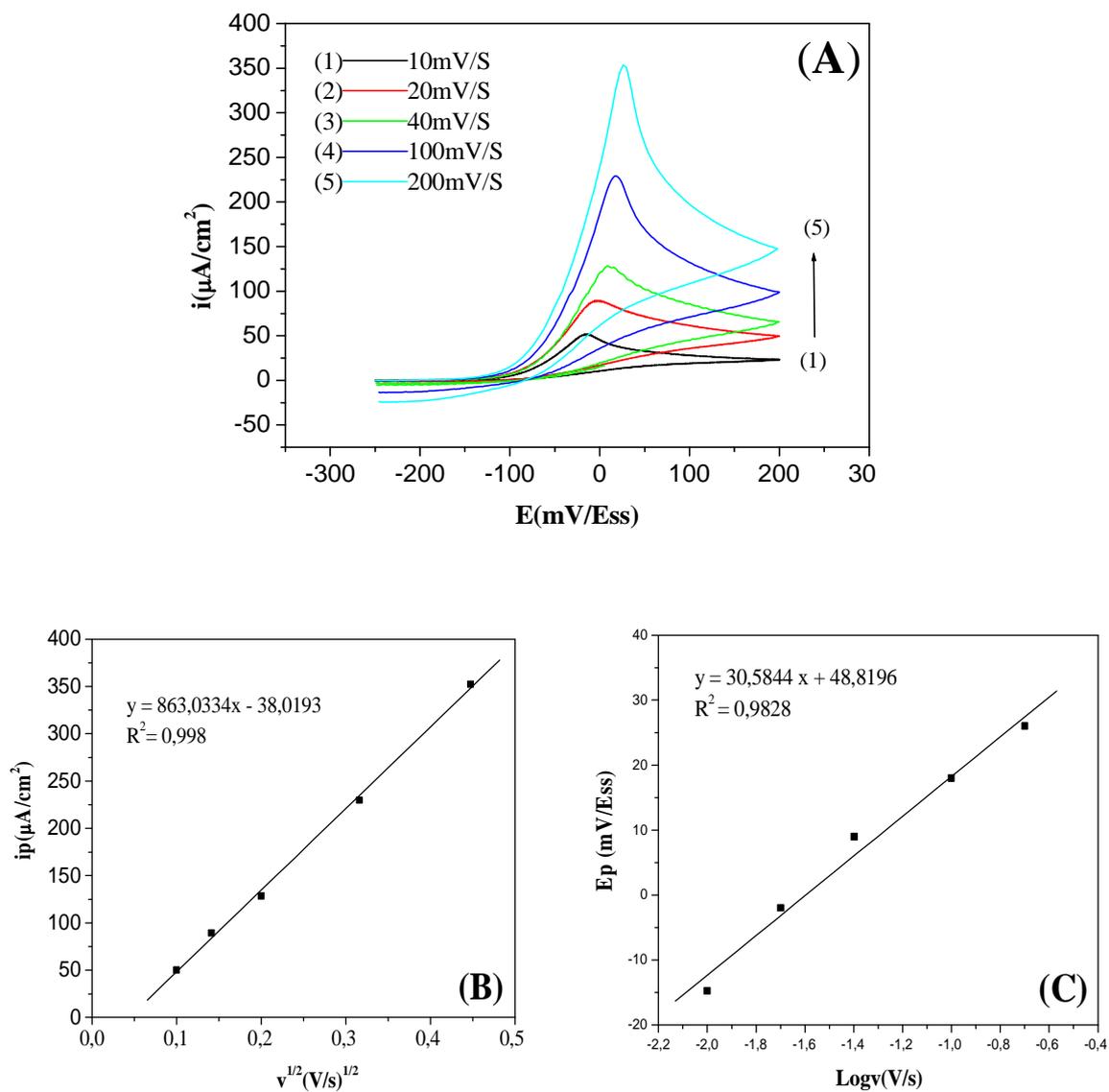


Figure III-16- : (A) Voltampérométries d'oxydation de AU (2 mM, pH=7, à différentes vitesses de balayage) sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG. (B) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation de AU. (C) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de d'oxydation de.

b) Détection chronoampérométrique

La chronoampérométrie est employée également pour l'investigation du processus électrocatalytique sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG. Nous observons sur la figure III-17-(A) l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 30 mV/ESS et à différentes concentrations en acide urique. A des temps courts, on enregistre une chute de courant qui est due à la charge de la double couche qui peut être accompagnée par l'adsorption de l'acide urique à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de l'espèce à la surface de l'électrode. On remarque aussi une augmentation du courant des paliers d'oxydation avec la concentration en acide urique.

On vérifie que pour les portions décroissantes (pour C_{AU} = 3 mM, C_{AU} = 2 mM et C_{AU} = 1 mM) la variation de la densité de courant $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire (Figure III-17-(B)). D'après les pentes obtenues à l'aide des tracés de Cottrell on a pu déterminer le coefficient de diffusion pour différentes concentrations de l'AU :

pour C = 1 mM, $n_{\alpha} = 1 \rightarrow D = 1,84 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

pour C = 2 mM, $n_{\alpha} = 1 \rightarrow D = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

pour C = 3 mM, $n_{\alpha} = 1 \rightarrow D = 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

$D_{\text{moy}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

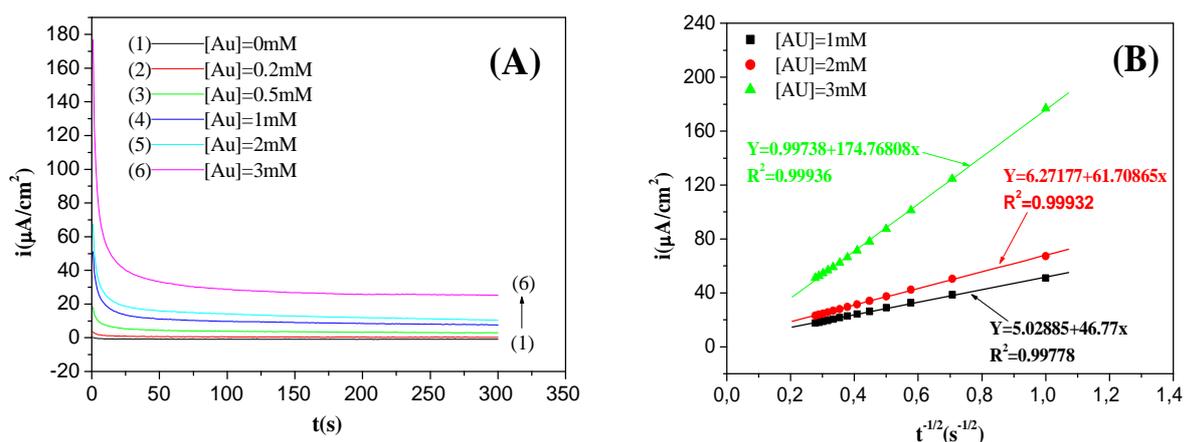


Figure III-17- : (A) : Chronoampérogrammes d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG. (B) : Courbe de Cottrell, pour $C_{\text{AU}} = 1\text{mM}$, $C_{\text{AU}} = 2\text{mM}$ et $C_{\text{AU}} = 3\text{mM}$.

III-2-2-3 Détermination électrocatalytique de l'acide urique

L'effet de la concentration de l'acide urique sur les réponses voltampérométriques de l'électrode Cu/Al₂O₃/CG a été étudié. Les résultats obtenus montrent que le courant des pics d'oxydation de l'acide urique à la surface de l'électrode Cu/Al₂O₃/CG est proportionnel à sa concentration (figure III-18-(A)).

La figure III-18-(B) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de l'acide urique dans l'intervalle allant de 0.1mM à 2mM, suivant l'équation $i_p = 98,54742 C_{AU} - 6,01069$ avec un coefficient de corrélation de 0.9956

Enfin, nous pouvons conclure que l'électrode modifiée Cu/Al₂O₃/CG peut être utilisée pour la détection électroanalytique de l'acide urique.

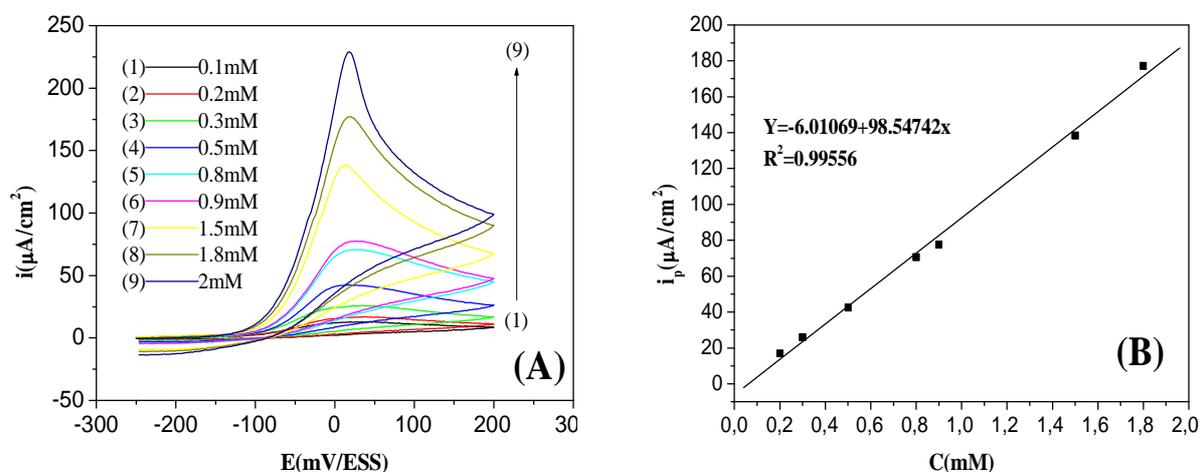


Figure III-18 : (A) Voltampérométrie d'oxydation de l'acide urique à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration de l'acide urique.

III-3 Oxydation des sulfites sur du Cobalt et Cuivre supportés

Les sulfites (SO_3^{2-}) sont un exemple des sulfures oxoanions tel que ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, HSO_4^{2-} ...), ils présentent un grand intérêt en chimie et biologie. Ils sont considérés comme des additifs les plus utilisés dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, due à leurs propriétés anti-oxydantes et antibactériennes. Les sulfites permettent la prévention de l'oxydation et du gout indésirable, ainsi que la couleur des produits générées par l'activité bactérienne. Prenant en compte ses effets sur l'environnement et la santé, cités précédemment dans le chapitre I, leurs utilisations sont limitées par des lois dans plusieurs pays.

Plusieurs méthodes ont été développées pour la détermination des ions sulfites, tel que : les méthodes iodométriques, colorimétriques, conductimétries et électrochimiques. Les méthodes électrochimiques sont les plus utilisées, cela est dû à leurs simplicités de mise en œuvre, de modification et d'adaptation. Les électrodes de pâte de carbone avec leurs caractéristiques tel que la diminution du courant (comparées au graphite solide ainsi que les métaux nobles), large gamme de potentiel ...etc., constituent une bonne alternatives aux autres types d'électrodes modifiées.

Dans ce contexte, nous avons préparé des électrodes de pâte de carbone graphite (CG) modifiées par différents catalyseurs supportés et étudié leurs comportements électrocatalytiques ainsi que leurs aptitudes à la détection des sulfites. Ces électrodes nommés $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{CG}$, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CG}$, $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{CG}$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CG}$ ont été testées vis-à-vis de la réaction d'oxydation des sulfites dans un milieu Tampon phosphate PBS=0,1M à différents pH.

III-3-2 oxydation des sulfites sur du Cobalt supporté

III-2-1-1 Comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation des sulfites

La réaction d'oxydation des sulfites a été testée sur différentes électrodes dans le milieu PBS=0,1M à pH=7 avec une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$, la concentration en sulfites et de 5mM et la surface mise en contact des électrodes est $S=0,196\text{cm}^2$. Les voltampérogrammes d'oxydation de SO_3^{2-} sur ces différentes électrodes sont représentés sur la figure III-19.

Les résultats montrent que l'électrode de CG modifiée (10%Co/SiO₂/CG) présente une bonne activité électrocatalytique envers l'oxydation des sulfites. Le pic d'oxydation est observé aux alentours de 608 mV/ESS avec une densité de courant de 432 μA/cm² (figure III-19-(2)), comparativement à celle de CG non modifiée qui enregistre un potentiel d'une valeur de 750 mV/ESS avec également une densité de courant inférieure de 198,188 μA/cm² (Figure III-19-(3)).

Afin de s'assurer que la réponse de l'électrode 10%CO/SiO₂/CG correspond à l'oxydation des sulfites, un test a été effectué en absence c.-à-d. dans le Tampon PBS (Figure III-1-(1)). On remarque que l'électrode n'enregistre aucun pic malgré que la densité de courant anodique est importante et élevée. Afin de connaître l'effet du support seul (la silice) ainsi que celui du catalyseur d'autres tests ont été effectués (Figure III-19(4) et(5)). On remarque d'après les courbes enregistrées la présence d'aucune activité électrocatalytique cela suggère que la silice et le catalyseur à base de Cobalt seuls présentes une faible conductivité.

Le mécanisme d'oxydation des sulfites sur du cobalt peut être exprimé comme suivant :

La réduction des particules de Cobalt en solution :



L'oxydation des sulfites



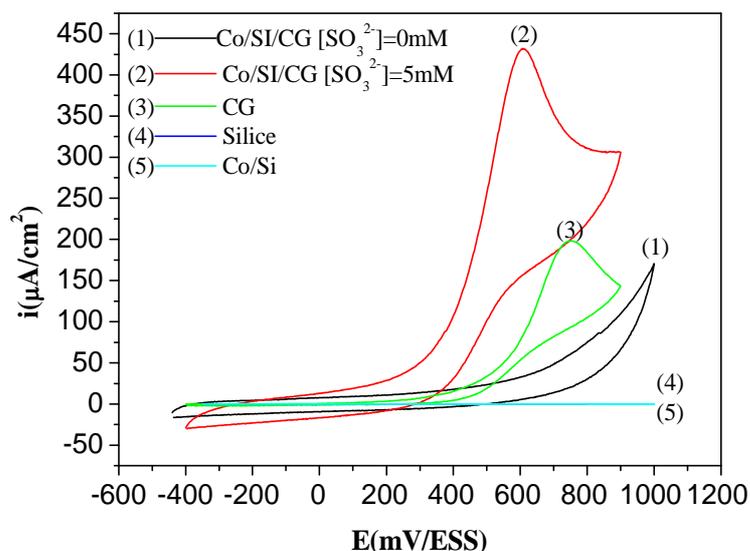


Figure III-19 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites ($[\text{SO}_3^{2-}] = 5\text{mM}$, tampon phosphate $0,1\text{M}$ et $\text{pH} = 7$), sur une électrode de CG modifiée et non modifiée. $v = 100\text{mV/s}$

a) Etude de l'effet du support

Les courbes voltampérométriques présentant le comportement des catalyseurs, imprégnés sur la silice et l'alumine, vis-à-vis de l'oxydation des sulfites dans les conditions citées précédemment, sont rapportées sur la Figure III-20. On remarque que l'électrode Co/SiO₂/CG présente un pic d'un potentiel un peu plus négatif (déplacement du potentiel catalytique) et d'une meilleure densité de courant (Figure III-17-(1)) que l'électrode Co/Al₂O₃/CG (Figure III-20-(2)) qui enregistre un pic d'oxydation aux alentours de 622 mV/ESS avec une densité de courant de 254,938 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. On suppose que l'interaction entre le Cobalt et la silice présente une bonne affinité avec l'oxydation des sulfites ceci est peut-être dû aux propriétés poreuses de la silice ainsi que des liaisons formées au cours de la réaction d'oxydation. Ainsi d'après les résultats obtenus l'électrode Co/SiO₂/CG est finalement choisie pour la détermination des sulfites pour le reste de notre travail.

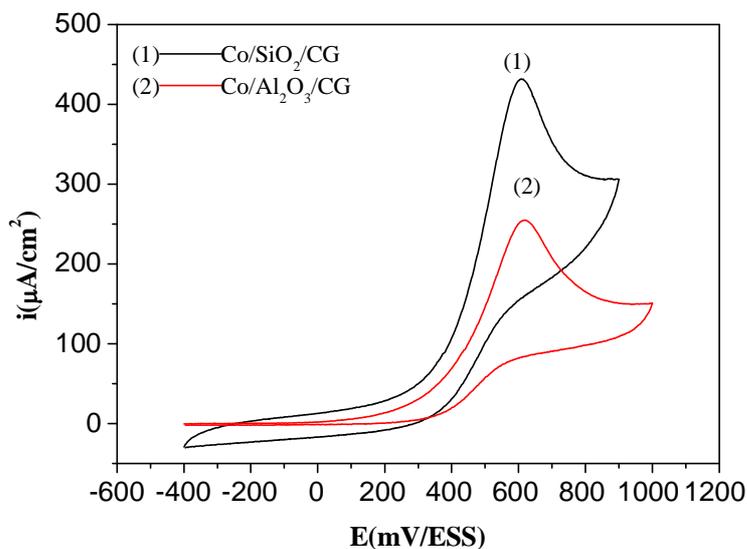
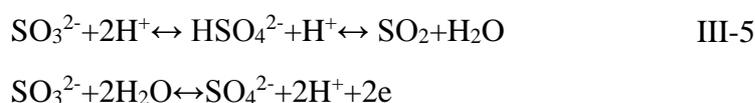


Figure III-20 : Voltampérométrie de l'oxydation des sulfites sur du Cobalt supporté : (1) 10% Co/ SiO₂/CG et (2) 10% Co/ Al₂O₃ /CG.

b) Etude de l'effet du pH du milieu de détection

Le comportement électrochimique des sulfites sur la surface de l'électrode 10%Co/SiO₂/CG dépend du pH de la solution aqueuse (Figure III-21). On remarque que le pic d'oxydation des sulfites se déplace vers des potentiels négatifs avec l'augmentation du pH de la solution. Ainsi on retrouve un meilleur effet catalytique pour une solution à pH biologique c.-à-d. à pH=7 (Figure III-21-(2)), ou le potentiel du pic est d'une valeur de 608mV/ESS qui est la même que celle à pH=8 ; cependant on remarque une importante densité de courant de 432 µA/cm² à pH=7 qui est plus importante que celle à pH=8 qui est de 365,781 µA/cm².

Il est connu que les anions sulfites dissous dans les solutions aqueuses sont en équilibre avec deux composés qui sont le bisulfite (HSO₄²⁻) et le dioxyde de soufre (SO₂) suivant l'équation (III-5) :



Et leurs concentrations relatives dépendent du pH de la solution. La formation du dioxyde de soufre se produit à des valeurs de pH acide, ce qui peut expliquer la diminution de l'activité catalytique de l'électrode modifiée, ceci ce produit par une augmentation de la concentration en protons affectant ainsi les réactions dans l'équation III-5. Pour des pH supérieurs à 7 les sulfites sont oxydés plus facilement que le bisulfite, ceci est dû à l'effet des ions hydroxydes sur le catalyseur.

Un pH 7 est finalement choisi pour la détermination des sulfites pour le reste de notre travail puisqu'il donne une densité de courant plus importante.

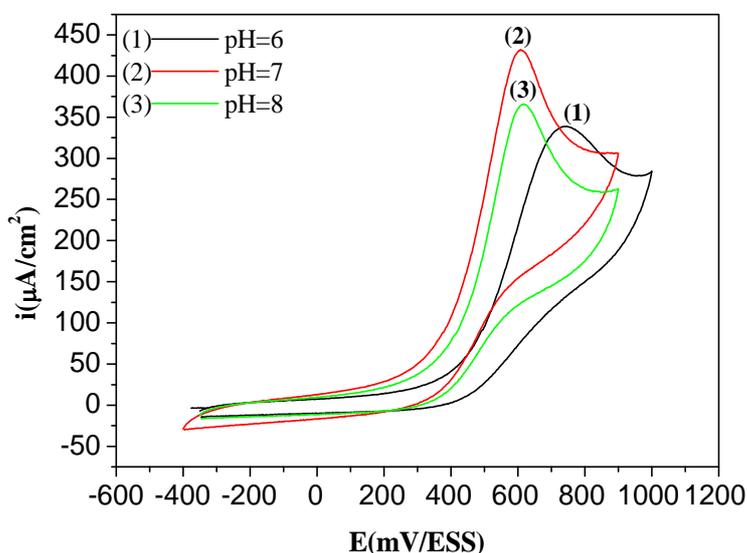


Figure III-21 Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites (5mM) sur l'électrode Co/SiO₂/CG, à différents pH de la solution tampon.

c) influence de la teneur en Cobalt imprégné sur le support

Pour étudier l'influence de la teneur du cobalt sur les réponses électrocatalytiques vis-à-vis des sulfites, des catalyseurs à 5,10, et 15% en masse de cobalt supporté sur la silice ont été préparés par imprégnation selon la procédure citée dans le chapitre précédent (Figure III-22).

Un meilleur courant anodique est enregistré lorsque la quantité de cobalt imprégné est de 10% (Figure III-22-(2)). On remarque également un léger déplacement du potentiel du pic d'oxydation pour des teneurs de 5% et 10% comparativement à celui de l'électrode

15%Co/SiO₂/CG. Contrairement au cas de l'acide urique, une teneur en cobalt élevée n'entraîne pas une amélioration dans l'activité de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation des sulfites.

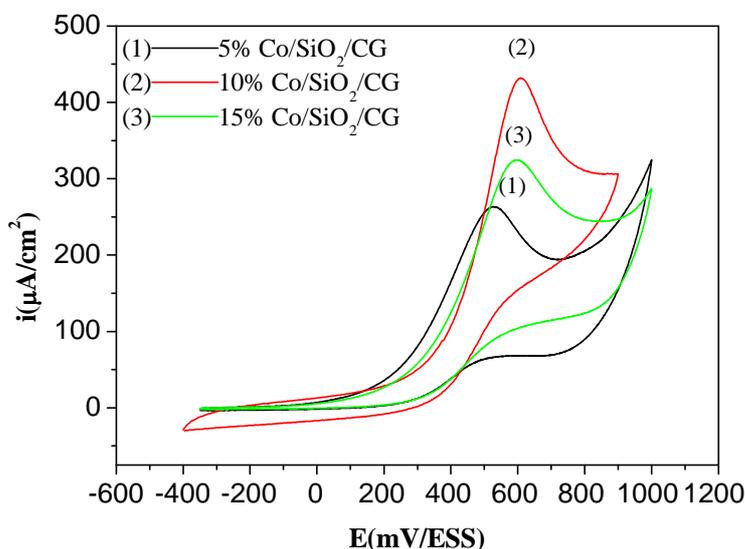


Figure III-22 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites (5 mM, pH=7, $v=100\text{mV/s}$) sur des électrodes de CG modifiées avec (5, 10, 15%Co/SiO₂/CG)

III-2-1-2 Etude cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode 10%Co/SiO₂/CG vis-à-vis de l'oxydation des sulfites

a) Influence de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode Co/SiO₂/CG vis-à-vis de l'oxydation des sulfites a été étudié. Comme le montre la figure III-23-(A), l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel d'oxydation de l'acide urique.

La densité de courant d'oxydation des sulfites augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III-23-(B)) suivant la droite $i_p = 2068,6457 \cdot v^{1/2} + 215,7471$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9919$. Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel « b » est évaluée en utilisant l'équation III-1 valable pour des processus totalement irréversibles contrôlés par diffusion.

D'après Le tracé $E_p = f(\log v)$ (figure III-23-(C)) on obtient une droite de la forme $E_p = 0.0643 \log v - 0.6954$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9841$

En supposant $n_\alpha=1$, la valeur du coefficient de transfert de charge (α) est égale à 0.466.

A partir de la pente de la droite $i_p = f(v^{1/2})$, et du coefficient de diffusion $D = 1,11 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui est calculé plus loin par la méthode chronoampérométrique, nous pouvons estimer le nombre d'électrons global n qui vaut 1,93 qu'on pourra arrondir à $n = 2$. Dans ce cas la réaction globale de l'oxydation de l'ion sulfite se fait avec un transfert de 2 électrons comme il a été rapporté dans plusieurs travaux de la littérature [94, 9,97].

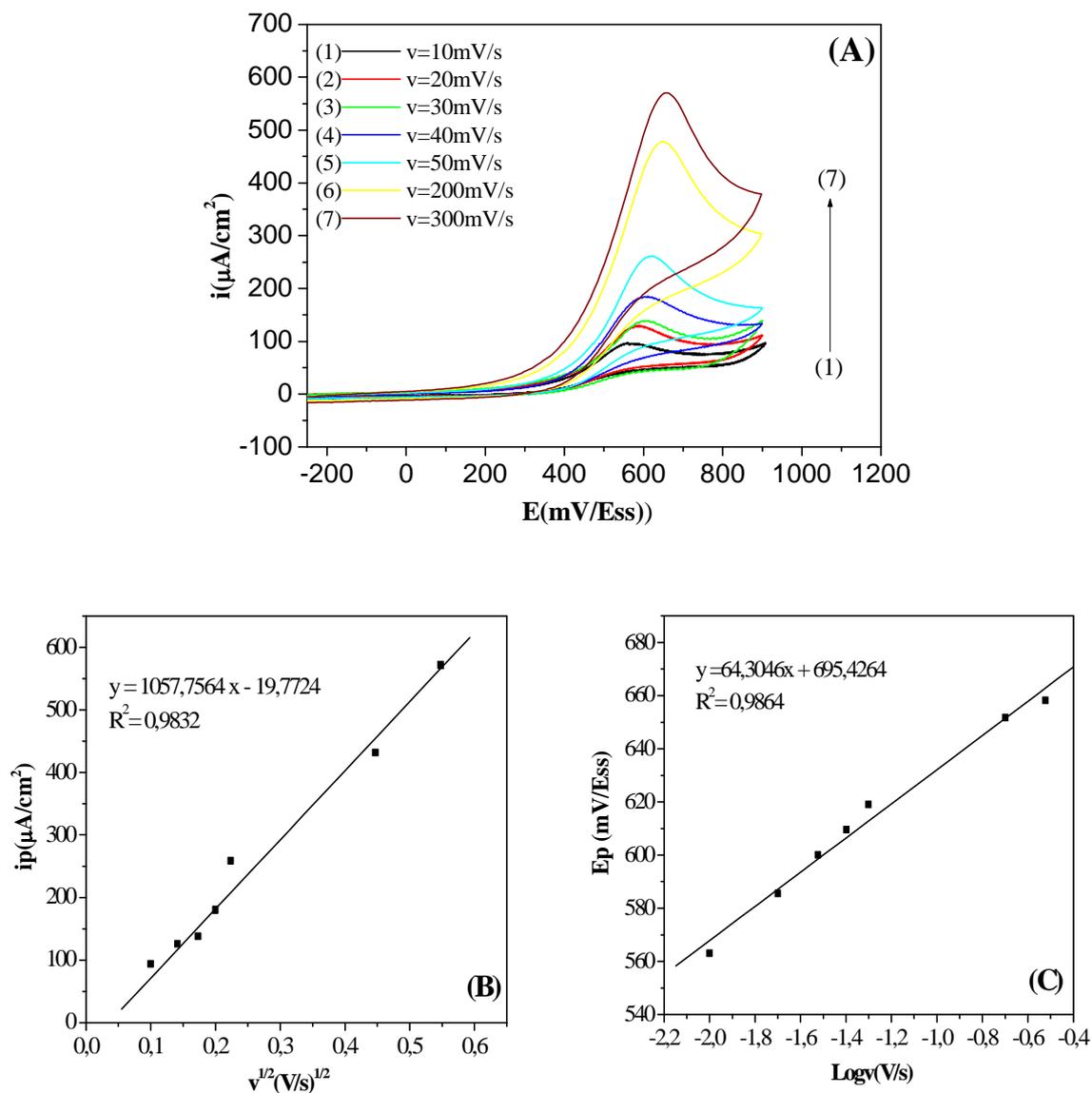


Figure III-23 : (A) Voltampérométries d'oxydation des sulfites (5mM, pH=7, à différentes vitesses de balayage) sur l'électrode Co/SiO₂/CG. (B) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation des sulfites. (C) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de d'oxydation des sulfites.

b) Détection chronoampérométrique des sulfites

Nous observons sur la Figure III-24-(A) l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 640 mV/ESS (correspondante au potentiel d'oxydation optimal des sulfites sur notre électrode modifiée 10%Co/SiO₂/CG) à différentes concentrations en sulfites. La chute du courant caractéristique obtenu à des temps courts, est due à la charge de la double couche qui peut être accompagnée par l'adsorption des sulfites à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de l'espèce à la surface de l'électrode. On remarque aussi une augmentation du courant des paliers d'oxydation avec la concentration en sulfites.

On vérifie que pour les portions décroissantes (pour [SO₃²⁻] = 3, 4 et 5mM), la variation du courant $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire (FigureIII-24-(B)).

A partir de l'équation de Cottrell et de la pente des droites obtenues, nous avons calculé le coefficient de diffusion D pour un nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante $n_{\alpha} = 1$ comme il a été rapporté précédemment.

pour C = 3 mM, → $D = 9,28 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

pour C = 4 mM, → $D = 1,036 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

pour C = 5 mM, → $D = 1,37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

$D_{\text{moy}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

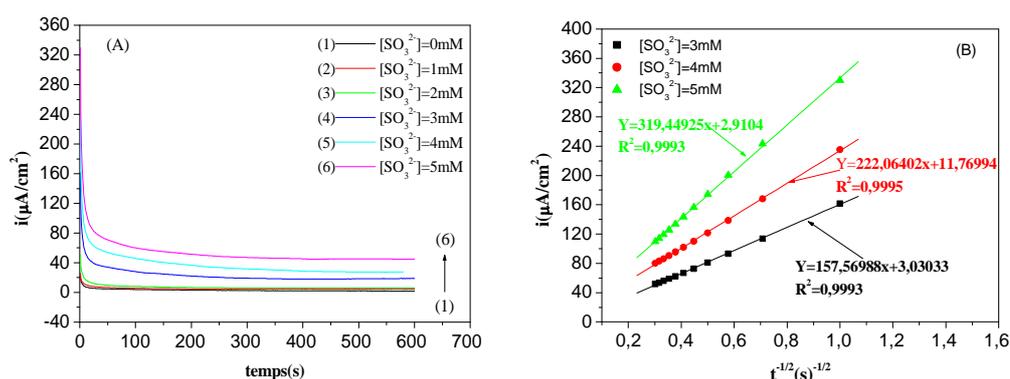


Figure III-24 :(A) : Chronoampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode 10%Co/SiO₂/CG. (B) : Courbe de Cottrell, pour [SO₃²⁻] = 3, 4 et 5 mM.

III-3-1-3 Détermination électrocatalytique des sulfites

L'effet de la concentration des sulfites sur les réponses voltampérométriques de l'électrode Co/SiO₂/CG a été étudié. Les résultats obtenus montrent que le courant des pics d'oxydation des sulfites à la surface de l'électrode Co/SiO₂/CG est proportionnel à sa concentration (figure III-25-(A)).

La figure III-25-(B) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de l'acide urique dans l'intervalle allant de 1.5 mM à 5 mM, suivant l'équation

$$i = 133,91[\text{SO}_3^{2-}] - 166,5925 \text{ avec un coefficient de corrélation } R^2 = 0,9756.$$

Enfin, nous pouvons conclure que l'électrode modifiée Co/SiO₂/CG peut être utilisée pour la détection électroanalytique des sulfites.

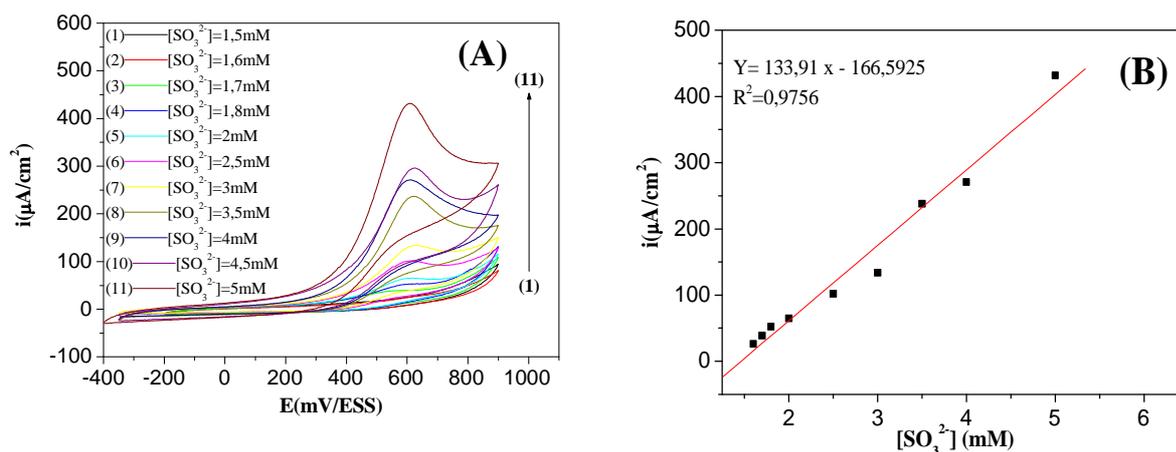


Figure III-25-(A) : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Co/SiO₂/CG. **(B)** Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des sulfites.

III-3-2 oxydation des sulfites sur du cuivre supporté

III-3-2-1 comportement de l'électrode de CG modifiée et non modifiée vis-à-vis de l'oxydation des sulfites

Le comportement électrocatalytique de l'électrode de CG modifiée et non modifiée préparée dans les conditions fixées précédemment dans le chapitre 2, c'est-à-dire la pâte de carbone a été modifiée par des particules de cuivre supporté sur la silice (Cu/SiO₂/CG).

Cette étude a été faite par mode voltammétrie cyclique à $v_b=100\text{mV/s}$ sur une électrode de CG et de Cu/SiO₂/CG d'une teneur de 10%, vis-à-vis de l'oxydation des sulfites dans une solution de sulfite de sodium (Na₂SO₃) 5 mM et un tampon phosphate 0,1 M, pH=7.

Les résultats montrent que cette électrode exhibe un pic d'oxydation très important aux alentours de 638 mV/ESS (Figure III-26-(1)) comparativement à celle de carbone seul qui enregistre un pic à 747 mV/ESS avec une densité de courant inférieur (Figure III-26-(3)). Les électrodes de catalyseur seul Cu/SiO₂ et de silice seule ne présentent aucune activité catalytique (Figure III-26-(4) (Figure III-26-(5))). Dans le tampon phosphate l'électrode Cu/SiO₂/CG n'enregistre pas un pic d'oxydation des sulfites (Figure III-26-(2)).

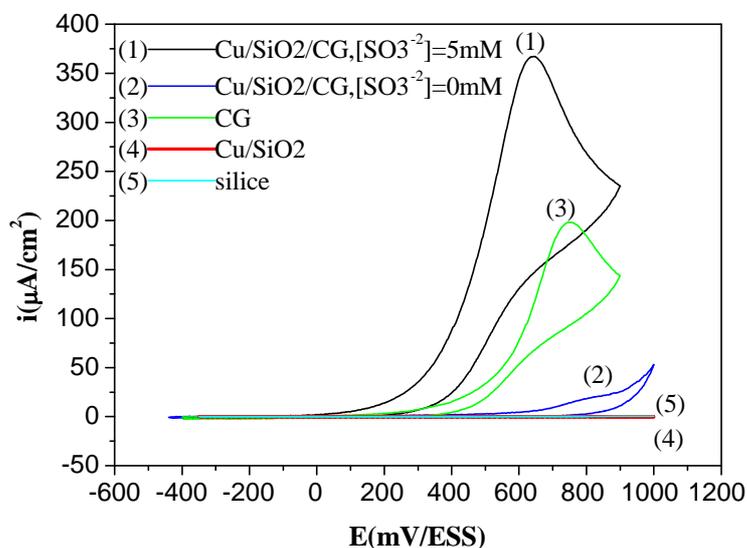


Figure III-26 : Voltampérommes d'oxydation des sulfites ($[\text{SO}_3^{2-}] = 5 \text{ mM}$, tampon phosphate 0.1 M et $\text{pH} = 7$), sur une électrode à pâte de carbone graphite modifiée et non modifiée.

a) Etude de l'effet du support

Les résultats montrent que l'électrode Cu/SiO₂/CG présente un pic d'oxydation des sulfites important aux alentours de 638 mV/ESS (Figure III-27-(2)) comparativement à celle de Cu/Al₂O₃/CG qui enregistre un pic à 678 mV/ESS avec une densité de courant inférieure (Figure III-27-1), pour cela l'électrode Cu/SiO₂/CG est maintenue comme électrode de travail pour le reste de notre étude.

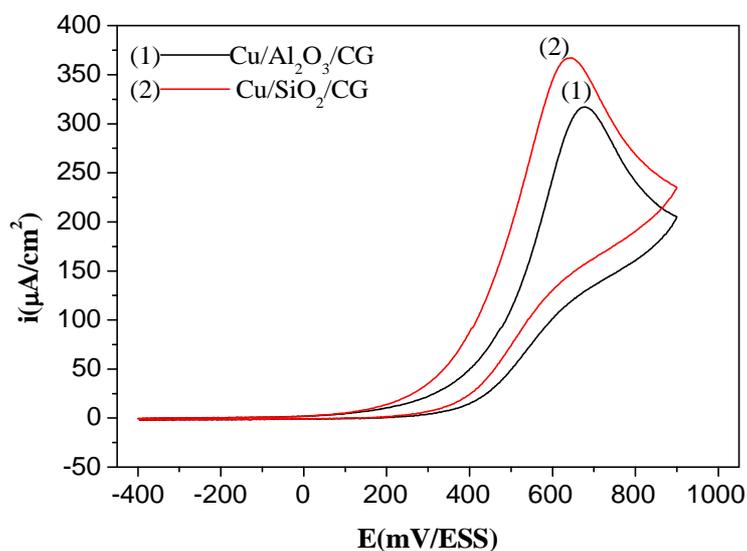


Figure III-27 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites ($[\text{SO}_3^{2-}] = 5 \text{ mM}$, tampon phosphate 0.1 M et $\text{pH} = 7$), sur une électrode de carbone graphite modifiée par du cuivre imprégné sur différents supports.

b) Etude de l'effet du pH du milieu de détection

Au cours de l'expérience suivante, nous avons fait varier le pH de la solution aqueuse des sulfites en ajustant ce dernier avec une solution tampon phosphate.

Les résultats obtenus montrent que l'électrode $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{CG}$ catalyse mieux l'électrooxydation des sulfites dans des solutions à $\text{pH} = 7$, le courant et le potentiel du pic sont très importants comparativement à ceux de $\text{pH} = 6$ et $\text{pH} = 8$ (figure III-28).

Un pH de 7, est finalement choisi pour la détermination des sulfites pour le reste de notre travail puisque il donne un courant catalytique et un potentiel de détection plus important.

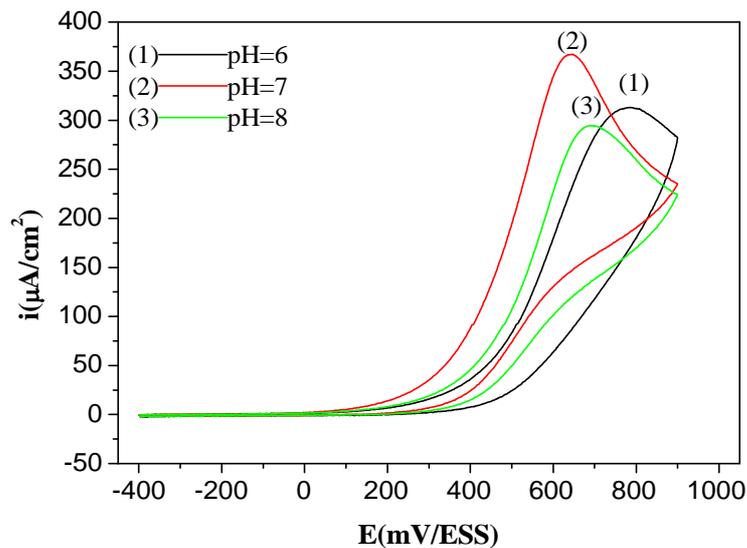


Figure III-28 : Voltampérométrie d'oxydation des sulfites (5 mM) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG à différents pH de la solution aqueuse.

c) Influence de la teneur en cuivre imprégné

Des électrodes Cu/SiO₂/CG à différentes teneurs (5%, 10%, 15%) en cuivre imprégné ont été testées vis-à-vis de l'oxydation des sulfites (Figure III-29-(1), III-29-(2), et III-29-(3)).

Les résultats obtenus montrent que les potentiels des pics d'oxydations ont été enregistrés pratiquement à la même valeur, par contre on remarque une augmentation des courants des pics en fonction de la teneur en cuivre imprégné et la meilleure densité de courant a été obtenue avec l'électrode 15% Cu/SiO₂/CG (Figure III-29-(3)).

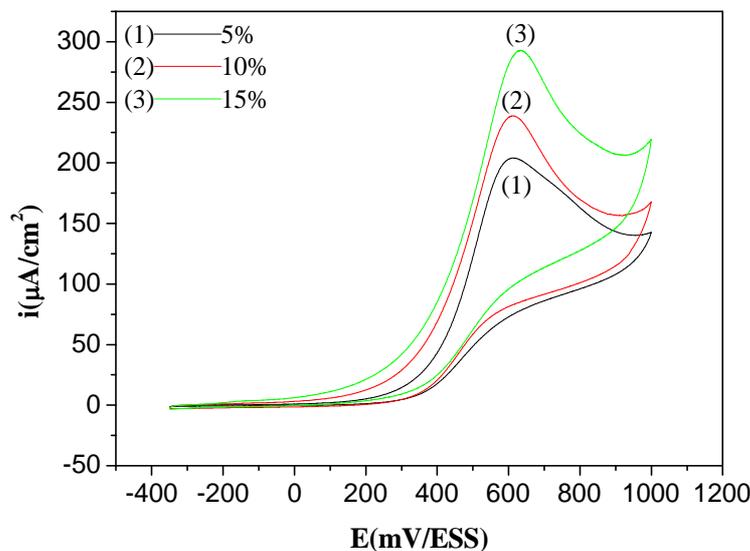


Figure III-29 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites (5 mM) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG à différentes teneur en cuivre imprégné.

III-3-2-2 Etude Cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode Cu/SiO₂/CG vis-à-vis de l'oxydation des sulfites

a) Effet de la vitesse de balayage

Afin d'étudier la cinétique de la réaction de l'oxydation des sulfites, des courbes densités de courant-potential ont été enregistrées sur l'électrode Cu/SiO₂/CG à différentes vitesses de balayage figure III-30-(A).

On observe que l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel d'oxydation des sulfites.

La densité de courant d'oxydation des sulfites augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III-30-(B)) suivant la droite $i_p = 835,8282 v^{1/2} - 0,2453$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9919$. Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse.

D'après Le tracé $E_p = f(\log v)$ (figure III-30-(C)), on obtient une droite de la forme $E_p = 0.0643 \log v - 0.6954$ avec un coefficient de corrélation $R^2=0,98$

La valeur du coefficient de transfert de charge (α) est égale à 0,37 en supposant $n_{\alpha}=1$

Le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale de l'oxydation des sulfites est estimé à partir de l'équation III-2 et sa valeur est $n = 1,89$ qu'on pourra arrondir à $n = 2$. Ce résultat concorde également avec ceux d'autres groupes de recherche qui ont travaillé sur d'autres types d'électrodes [94, 96, 97].

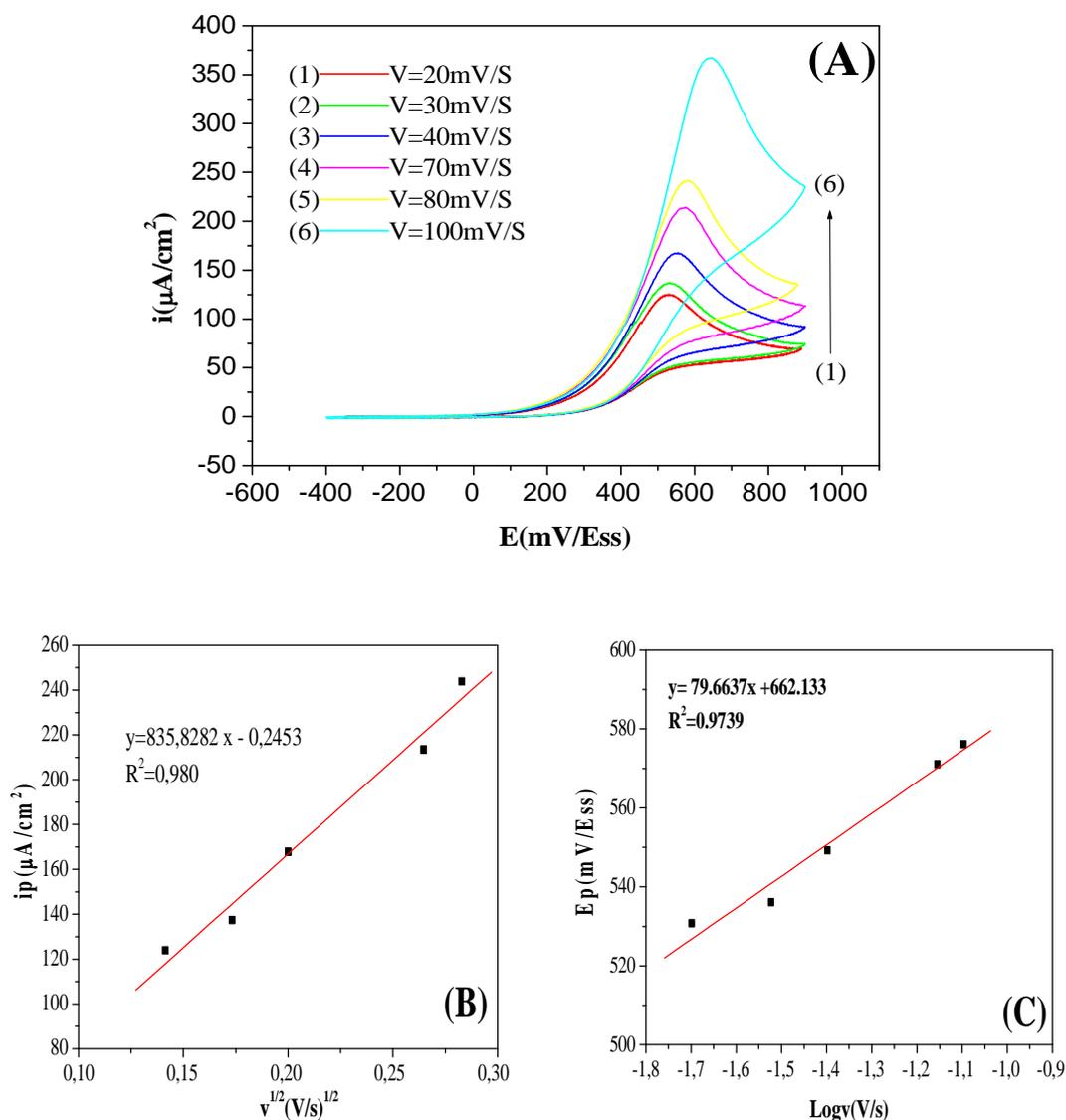


Figure III-30 : (A) Voltampérogrammes d'oxydation de SO_3^{2-} (5 mM, pH=8, à différentes vitesses de balayage) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG. (B) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse d'oxydation de SO_3^{2-} . (C) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de d'oxydation de SO_3^{2-} .

b) Détection chronoampérométrique

La figure III-31-(A) représente l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 640 mV/ESS à différentes concentrations en sulfites. On vérifie que pour les portions décroissantes (pour $[SO_3^{2-}] = 3\ 4\ 5\ \text{mM}$) la variation du courant $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire (Figure III-31 (B)).

Apartir de la loi de Cottrell (équation III-3), on calcul le coefficient de diffusion de l'espèce en solution.

pour $C = 3\ \text{mM}$, $\rightarrow D = 2,25 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$

pour $C = 4\ \text{mM}$, $\rightarrow D = 2,9 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$

pour $C = 5\ \text{mM}$, $\rightarrow D = 2,1 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$

$D_{\text{moy}} = 2,1 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$

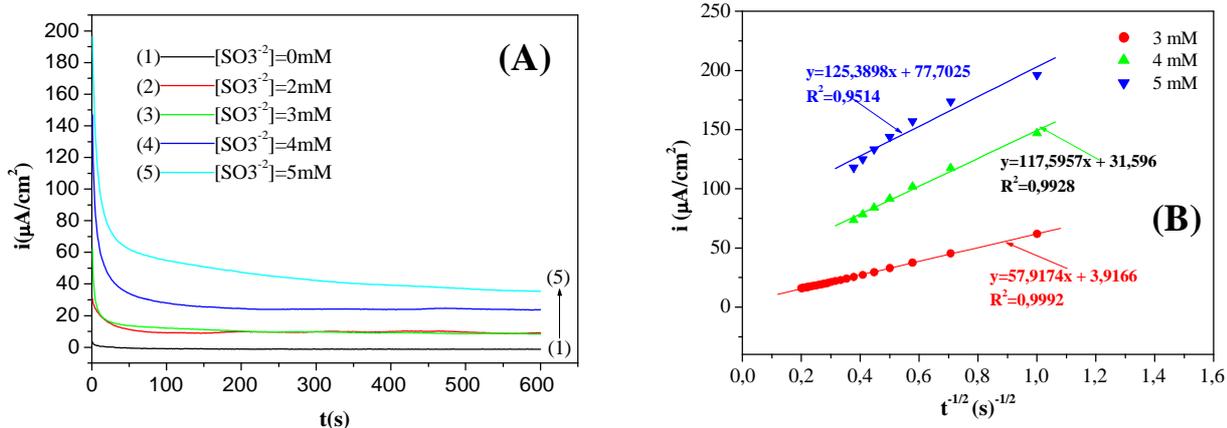


Figure III-31- :(A) : Chronoampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG. (B) : Courbe de Cottrell, pour $C_{\text{Sulfite}} = 3\ \text{mM}$, $C_{\text{sulfite}} = 4\ \text{mM}$ et $C_{\text{sulfite}} = 5\ \text{mM}$.

III-2-3 Détermination électrocatalytique des sulfites

L'effet de la concentration des sulfites sur les réponses voltampérométriques de l'électrode Cu/SiO₂/CGa été étudié. Les résultats obtenus montrent que le courant des pics d'oxydation des sulfites à la surface de l'électrode est proportionnel à sa concentration (figure III-32-(A)).

La figure III-32-(B) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration des sulfites dans l'intervalle allant de 1 mM à 5mM, suivant l'équation $i = 71,50012 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] - 42,55165$ avec un coefficient de corrélation de 0,9899.

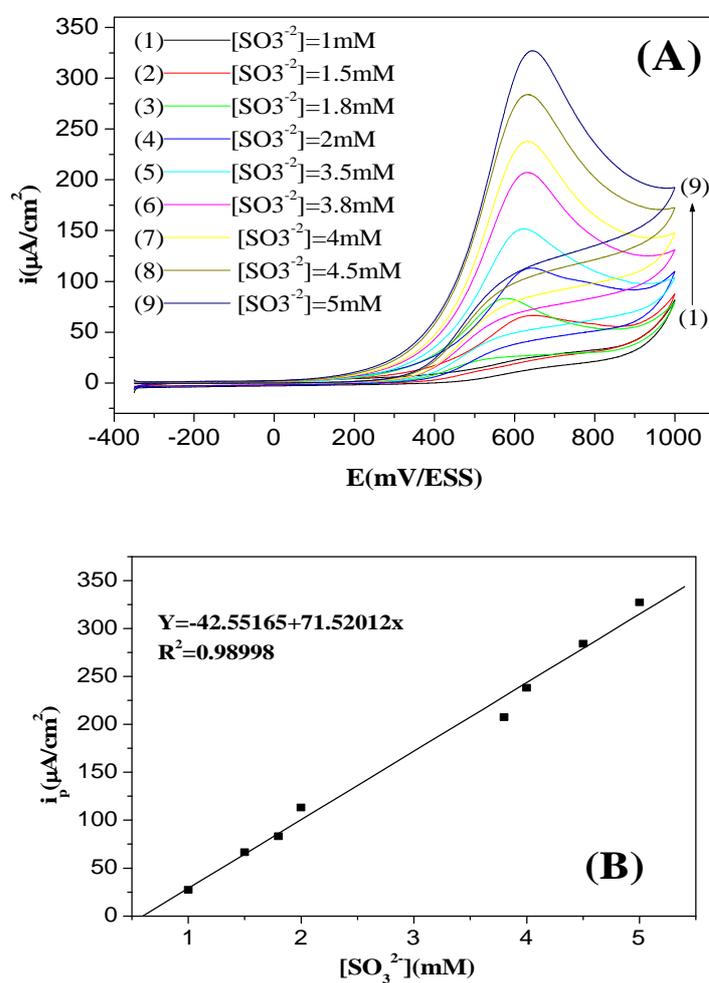


Figure III-32 : (A) : Voltampéromogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations (pH=7) sur l'électrode Cu/SiO₂/CG. (B) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration des sulfites.

Conclusion Générale

Conclusion

L'objectif de notre étude est de développer de nouvelles électrodes à base de carbone graphite modifié par différents catalyseurs et de les tester vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique et des sulfites.

Lors de cette étude, nous avons élaboré des électrodes de carbone graphite modifiées par des particules de cuivre et de cobalt supportés. En effet, ces électrodes ont présenté une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique et des sulfites.

La réalisation du travail expérimental a nécessité l'emploi de différentes techniques, telles que les méthodes électrochimiques stationnaires (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie) pour suivre la cinétique de la réaction et caractériser l'interface électrode/solution.

Les poudres de catalyseurs ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et enfin la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) pour l'identification de composés. L'analyse DRX a révélé que la taille des particules de Co et Cu déposées sur les différents supports est de l'ordre de quelques nanomètres.

L'étude de l'effet du support montre que l'électrode Co/SiO₂/CG présente une bonne activité électrocatalytique vers l'oxydation de l'AU que l'électrode Co/Al₂O₃/CG. Une meilleure détection de l'AU est obtenue lors de son oxydation sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG que sur l'électrode Cu/SiO₂/CG. Par contre les catalyseurs métalliques déposés sur la silice (Co/SiO₂/CG, Cu/SiO₂/CG) présentent la meilleure détection des sulfites par rapport aux électrodes contenant du cobalt et du cuivre supportés sur l'alumine (Co/Al₂O₃/CG, Cu/Al₂O₃/CG).

Les résultats expérimentaux ont montré que l'oxydation de l'AU est catalysée à un pH=8 sur l'électrode Co/SiO₂/CG et à un pH=7 sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG, pour les sulfites l'oxydation est catalysée à un pH biologique (pH=7) sur les deux électrodes Co/SiO₂/CG et Cu/SiO₂/CG. Dans ces conditions, le pic d'oxydation de l'acide urique sur les électrodes Co/SiO₂/CG et Cu/Al₂O₃/CG est situé aux environs de 12 mV/ESS et 18 mV/ESS respectivement. Pour les sulfites, le pic du potentiel de son oxydation sur l'électrode Co/SiO₂/CG est plus positif de l'ordre de 608 mV/ESS par rapport à celui de l'oxydation sur l'électrode Cu/SiO₂/CG qui est de l'ordre de 638 mV/ESS.

Conclusion

L'étude de la cinétique d'oxydation de l'acide urique sur les électrodes Co/SiO₂/CG et Cu/Al₂O₃/CG a montré que la tension des pics d'oxydation de l'AU se déplace 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 diffusion (D) égale à $2,51 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ et coefficient de transfert de charge (α) pour les processus irréversibles sous contrôle diffusionnel égale à 0,58 pour l'oxydation sur l'électrode Co/SiO₂/CG. Pour l'oxydation sur l'électrode Cu/Al₂O₃/CG, $D = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\alpha = 0,49$.

Dans le cas de l'oxydation des sulfites sur l'électrode Co/SiO₂/CG, la cinétique de la réaction suit aussi un régime diffusionnel avec un coefficient de diffusion $D = 1,11 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ estimé par la méthode Cottrell et coefficient de transfert de charge égale à 0,46. Pour l'oxydation sur Cu/SiO₂/CG, $D = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\alpha = 0,38$.

Le courant des pics d'oxydation de l'acide urique et des sulfites varie linéairement avec la concentration de ces deux espèces sur une large gamme de concentration et avec un bon coefficient de corrélation.

Finalement, le cobalt semble un meilleur catalyseur que le cuivre dans les deux réactions d'oxydation de l'acide urique et de l'ion sulfite.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] H.S. NALWA, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers (2001).
- [2] H. BÖNNEMANN, R.M. RICHARDS EUR., J. Inorg. Chem, (2001), 2455-2480.
- [3] S. DESPORTES, « Imprégnation en voie sèche en lit fluidise application à la synthèse de catalyseurs supportes », Thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse (2005).
- [4] K. KOUACHI, « catalyseurs métalliques, à base de Ni et Co réactivité catalytique en reformage sec du méthane et en hydrogénation du citral », Thèse de doctorat, USTHB (2007).
- [5] HEMATI et AL, Patent, EPI-PCT/FR 02/01795 (2001).
- [6] P. FERREIRA-APARICIO, A. GUERRERO-RUIZ, I. RODRIGUEZ-RAMOS, Appl. Catal. A., 170 (1998) 177.
- [7] M. CHE, O. CLAUSE, Ch. MARCILLY, « Preparation of solid catalysts », section 2.2.
- [8] N. HELLAL, « Préparation de matériaux d'électrode par le dépôt de films de polymère conducteur ou non contenant des ligands organiques », Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif (2011).
- [9] T.R.L.Tony DADAMOS, M.F.S. TEIXEIRA, Electrochimica Acta 54 (2009) 4552–4558.
- [10] H. HELI, I. ESKANDARI, N. SATTARAHMADY, A.A. MOOSAVI-MOVAHEDI, Electrochimica Acta 77 (2012) 294– 301.
- [11] A. KUTLUAY, M. ASLANOGLU, Analytica Chimica Acta 839 (2014) 59–66.
- [12] M.G.OLIVIER, ELECTROCHIMIE ET APPLICATIONS, (2009) 2.
- [13] N. MAOUTS, « étude électrochimique des dérivés de l'acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique », Mémoire de magister, Université du 20 août 1955 SKIKDA (2010).
- [14] D. OUKIL, « préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPY/Fe(CN)₆³⁻ : Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2007).
- [15] C. CHRISTOPHE, « Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies Silicium et polymères pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2010).

Références Bibliographiques

- [16] F. SEKLI-BELAIDI, « Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : Application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2011).
- [17] X. Lefèvre, « Complexes pinceurs de cobalt et de nickel : Synthèse, caractérisation, réactivité », Thèse doctorat, Université de Montréal (2010).
- [18] J. JOUBERT, « Approches modèles de la structure, de la réactivité et de la spectroscopie de complexes organométalliques greffés sur alumine gamma », Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Lyon (2006).
- [19] G. SCACCHI, M. BOUCHY, J.F FOUCAUT, Z. Orfan, R FOURNET, « Cinétique et Catalyse », Deuxième Edition, Pages 301 (2011).
- [20] P.T. ANASTAS, J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice Pages 135, 1998, Oxford University Press: New York.
- [21] C. ROSSY, « Préparation de catalyseurs bimétalliques hétérogènes et applications en synthèse », Thèse de doctorat, Université de Nantes (2013).
- [22] H. JARRAR, « Bioélectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles », Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier (2011).
- [23] W. DJEGHBOUB, « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation. », mémoire de magistère, université MENTOURI CONSTANTINE, 2010
- [24] S. IMAMURA, I. FUKUDA et S. ISHIDA, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 718-721, 1988.
- [25] V.S. MISHRA, V.V MAHAJANI et J.B. JOSHI, Reviews « Wet Air Oxidation. », Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2-48, 1995.
- [26] A. CYBULSKI et J. TRAWKZINSKI, Appl. Catal. B: Environ., 47, 1-13, 2004.
- [27] S. KEAV, « Activité et stabilité de catalyseurs métalliques supportés sur oxydes testes en oxydation voie humide du phénol », Thèse de doctorat, l'université de Poitiers (2006).
- [28] R. PRUNET, D. BOURDINET D. PREVOTEAU, « Structure de la matière », Chimie inorganique. Sciences et technologies de laboratoire. Edition 1996.
- [29] F. KEBIRA « Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre », Mémoire de magistère, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2013).

Références Bibliographiques

- [30] N. DUC HOA, N. VAN QUY, M. ANH TUAN, et N. VAN HIEU, *Physica E: Lowdimensional Systems and Nanostructures*, vol.42, p. 146-149 (2009).
- [31] M. MANSOUR, « étude expérimentale et modélisation de l'oxydation sèche d'une poudre de nanoparticules de cuivre », Thèse doctorat, l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (2013).
- [32] P.M. ÁLVAREZ, D. MCLURGH et P. PLUCINSKI, 1. Kinetic and Mechanistic Approaches, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2147-2152, 2002.
- [33] D. DUPREZ, F. DELANOË, J. BARBIER JR, P. ISNARD et G. BLANCHARD, *Catal. Today*, 29, 317-322, 1996.
- [34] F. STÜBER, J. FONT, A. FORTUNY, C. BENGEOA, A. EFTAXIAS et A. FABREGAT, *Top. Catal*, 33, 3-50,2005.
- [35] G. POILLERAT, *Journal de Physique IV*, 1994, 04 (C1), pp.C1-107-C1-115.
- [36] F.J.HAUSSONNE, *Techniques de l'ingénieur, Traité électronique*, E1820.
- [37] D.KOURAT, « Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumise à des contraintes électriques », Mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2012).
- [38] P. GRANGE, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 21 (1980) 135.
- [39] M. DUFAUX, M. CHE and C. NACCACHE, *J. Chim. Phys*, 67 (1970) 527.
- [40] N. YAMAGATA, Y. OWADA, S. OKAZAKI and K. TANABE, *J. Catal*, 47 (1977) 358.
- [41] C. TRAVERS, « Le catalyseur : du laboratoire à l'échelle industrielle », Master de Catalyse et Procédés, promotion 2007.
- [42] B. BLLAND, G.BARBOTTIN, et A.VAPAILLE, vol.1,p.104-149,Elsevier éditions (1986).
- [43] M.ATTALLAH, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel. », Mémoire de magistère, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [44] C. LEGRAND-BUSCEM, C. MALIBERT and S. BACH, *thin solid films*, 418,79-84, (2002).

Références Bibliographiques

- [45] C.N SATTERFIELD, « Heterogeneous Catalysis in Practice », Chap.4, MC-Graw-Hill (1980).
- [46] L. BARTHE, « Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé : élaboration de catalyseurs supportés », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2007).
- [47] H. BENELMADJAT, « Elaboration et caractérisation des composés dopés par des agrégats nanométrique de semi-conducteurs », Thèse de magister, Université de Constantine (2007).
- [48] M. GABIS, H. KISSOUS, « Elaboration et caractérisation des aérogels monolithique de ZnO : Al/SiO₂ par voie Sol-gel », Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2014).
- [49] E. RIOS, J.F. KOENIG, G. POILLERAT, P. CHARTIER, J.L. GAUTIER. « Préparation par nébulisation réactive et caractérisation de Co₃O₄ et MnCo₂O₄ », Journées d'Electrochimie 93, Grenoble (1993).
- [50] J. BRINKER, G. W. SCHERER, « Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing », Academic Press (1990).
- [51] Y.N. TCHENAR, « Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes mxoy-Al₂O₃ (M = Cr, Cu, V) et de 5% ruO₂/V₂O₅-Al₂O₃. Application à l'oxydation du cyclohexane », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2013).
- [52] J.P. BOUMONVILLE, J.P. FRANCK and G. MARTINO, « Preparation of Catalysts III », Elsevier, Amsterdam, p. 81-89 (1983).
- [53] F. PINNA, 1998, Supported metal catalyst preparation, Catalysis Today, 41, pp 129-137.
- [54] B. BENOBEIDALLAH, K. MAREJD, « Préparation d'électrodes à base de polypyrrole (PPy), modifié et non modifié par des particules d'or, et de poly (acide p-aminobenzène sulfonique) (PABS). Application dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène dissous », Mémoire d'ingénieur d'état, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, (2011).
- [55] P. PEERCE and A. J. BARD, J. Efectroannl. Chem. 112, 97 (1980).
- [56] G.J. PATRIARCHE, J.M. KAUFFWANN and J.C. VIRE, Journal of Phamaceutical and Biomedical Analysis Vol. 1, No. 4, pp. 469-474.1983.

Références Bibliographiques

- [57] G. T. CHEEK and R. F. NELSON, *AMY. Lett. All*, 203 (1979).
- [58] K. RAVICHANDRAN, R. P. BALDWIN, *J. Electroanal. Chem.*, 126, 293 (1979).
- [59] N. HELLAL, « préparation de matériaux d'électrode par le dépôt de films de polymère conducteur ou non contenant des ligands organiques », Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif (2011).
- [60] H. HELI, I. ESKANDARI, N. SATTARAHMADY, A.A. MOOSAVI-MOVAHEDI, *Electrochimica Acta* 77 (2012) 294– 301.
- [61] W. R. HEINEMAN and P. T. KISSINGER, *AMY. Chem.* 52, 138 R (1980).
- [62] M. GENIES and A. SXANOS, *Extended Abstracts I.S.E.*, Lyon, 6-10 septembre 1982.
- [63] B.KHANICHE, « Elaboration et caractérisation d'une électrode modifiée (Silicium/poly(pyrole fonctionnalisé)-cuivre) », Mémoire de magister, Université de Msila (2009).
- [64] Q.MATHIEU, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leurs comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique du lithium », Thèse de doctorat, Université de BORDEAUX1 (2006).
- [65] K.M.MANGOLD, F.MEIK, K.JÜTTNER, *Synth.Met.*144 (2004) 221-227.
- [66] J. CHEN, C. O. TOO, G. G. WALLACE, G. F. SWIEGERS, B.W. SKELTON, A. H. WHITE, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4227.
- [67] N. T. L. HIEN, « Elaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat de fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion ». Thèse de Doctorat, Paris VI, France (2002).
- [68] H.MAKHLOUFI née HAMMACHE, « Modification par cémentation électrochimique d'électrodes de polypyrrole électropolymérisé sur un substrat de fer en milieu d'acide oxalique : Etude des comportements catalytiques et de corrosion en milieux aqueux », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif.
- [69] A.BELGAID « Modification par cémentation électrochimique des films de polyorthométhoxyaniline(POMA) et de son copolymère (POMA+PPy) obtenus sur un substrat inerte : Etude de leurs comportements électrocatalytiques », Mémoire de magister, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2004).

Références Bibliographiques

- [70] R. AITOUT, « Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni,) sur des films de polymères conducteurs (Poly-orthométhoxyaniline (POMA) et Polyaniline (PANI) », Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia (2006).
- [71] S.MOKRANE, « Mise au point de matériaux à base de polypyrrole : Etude de leur comportement électrochimique et leur activité électrocatalytique par suite de leur modification avec des particules de platine »,Thèse de doctorat ; Université Ferhat Abbas Sétif (2008).
- [72] L.MAKHLOUFI, H. HAMMACHE, B. SAIDANI, N. AKILAL, Y. MALOUM, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 1143.
- [73] R. AITOUT, L. MAKHLOUFI, B. SAIDANI, Thin Solid Films, 515 (2006) 1992–1997.
- [74] S.MOKRANE, L.MAKHLOUFI, H.HAMMACHE, B.SAIDANI, J.Solid State Electrochem.5 (2001) 339.
- [75] D.OUKIL, L.Benhaddad, L.Makhloufi, R.Aitout, B.Saidani, SENSOR LETTERS Vol.11, 395-404,2013.
- [76] R.N.ADAMS, Anal.Chem,30 (1958) 1576.
- [77] B. HALLIWELL, J. GUTTERIDGE, New York (1999).
- [78] B. N. AMES, R. CATHCART, E. SCHWIERS, P. HOCHSTEIN, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 78 (1981) 6858-6862.
- [79] M. G. SIMIC, S. V. JOVANOVIC, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 5778-5782.
- [80] R. A. PATTERSON, E. T. M. HORSLEY, D. S. LEAKE , J. Lip. Res, 44 (2003) 512-520.
- [81] P. LETONTURIER « Peut-on prévenir le vieillissement ? Pour un vieillissement réussi ». Press Med., 31 (2002) 1173-1183.
- [82] T. P. WHITEHEAD, G. H. G. THORPE, S. R. J. MAXWELL, Anal. Chim. Acta, 266 (1992) 265-277.
- [83] C. K. M. CHOY, I. F. F. BENZIE, P. CHO, Invest. Ophthalmol. Vis. Sci, 41 (2000) 32293-3298.
- [84] R. GOGIA, S. P. RICHER, R. C. ROSE, Curr. Eye. Res., 17 (1998) 257-263.

Références Bibliographiques

- [85] R. C. ROSE, S. P. RICHER, A. M. Bode, Proc.Soc. Exp. Biol. Med., 217 (1998) 397-407.
- [86] J. HORWATH-WINTER, S. KIRCHENGAST, A. MEINITZER, C. WACHSWENDER, C. FASCHINGER, O. SCHMUT, Acta. Ophthalmol., 87 (2009) 188-192.
- [87] K. SHI et K.K SHIU, Electroanalysis, 13 (2001), 1319-1325,.
- [88] H.A JINNAH, Dis .Model. Mech, 2 (2009), 116-121
- [89] J. PREMKUMAR, S.B KHOO, J.Electroanal.Chem, 576(2005),105-112.
- [90] C.R. RAJ, T. OHSAKA, J.Electroanal.Chem,540 (2003),69-77.
- [91] S.A. JOHN, J.Electroanal.Chem, 579, 249-256, (2005).
- [92] F. FICHTER, W. KERN, Chim. Acta, 9 (1926) 429-441.
- [93] W. A. STRUCK, P. J. ELVING, Biochemistry, 4 (1965) 1343-1353.
- [94] H. Karimi-Maleh, & A. A. Ensafi, H, Beitollahi,V, Nasiri, M. A. Khalilzadeh & P. Biparva, Ionics (2012) 18:687–694 DOI 10.1007/s11581-011-0654-z.
- [95]T. KHAJVAND, R. OJANI and J.B. RAOOF, Anal. Bioanal. Electrochem, Vol. 6, No. 4, 2014, 501-514.
- [96] J.H. VELEZ1, J.P. MUENA1, M.J. AGUIRRE, G. RAMIREZ, F. Herrera, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 3167 – 3177.
- [97] R. CARBALLO, V. CAMPO Dall’Orto, A. Lo Balbo, I. Rezzano, Sensors and Actuators B 88 (2003) 155–161.
- [98] CHERFINI Meriem, « Préparation, caractérisation et réactivité des catalyseurs monométalliques supportés dans la réduction de la fonction carbonyle », Résumé de mémoire de Magister en chimie, USTHB (2006).
- [99] B.TREMILLON, « Electrochimie analytique et réactions en solution », Tome2 Paris .Ed.Masson et Cie, p83, (1993).
- [100] E .LAVIRON, Bull. Soc. Chim. Fr, 2325(1961).
- [101] K .GROSSER « Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions Mechanism » VCH (1993).
- [102] Svetlana IVANOVA, « Formation de nanoparticules d’or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique », Thèse de doctorat, Université louis pasteur (2004).

Références Bibliographiques

- [103] J.P.EBERHART, « Analyse structurale et chimique des matériaux », Ed. Dunod, 1989, 191.
- [104] N .IDIRI, « Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ dans une matrice de polypyrrole. Application en électrochimie, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2011).
- [105] B. CLAUX, « Etude de la réduction électrochimique d'oxydes d'actinides en milieu sels fondus », Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [106] V. MEIFFREN, « Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté », Thèse doctorat, université Paul Sabatier-Toulouse III, France (2011).
- [107] A. AKSAS, « Elaboration des nano cristaux semi-conducteurs et étude de leurs propriétés structurales et optiques », thèse doctorat, université de Bejaia, Algérie (2011).
- [108] T. KODOM, « Etudes et caractérisation de couches minces de semi-conducteurs nanostructures dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux », Thèse doctorat, université de Lomé, Togo (2011).
- [109] O. TRABELSI, « Etude des matériaux hybrides Organique-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel », Thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne, France (2011).
- [110] S. SINGHAL, J. DERKAUR, T. NAMGYAL et R. SHARMA, « Cu-doped ZnO nanoparticules : Synthesis, structural and electrical propreties » (2012).
- [111] K. Y. JUNG et S. B. PARK, Applied Catalysis .I. B Environnemental, volume (25), pages 249-256 (2000).
- [112] M. ARVAND, M HASSANNEZHAD, Materials Science and Engineering C 36 (2014) 160–167
- [113] V.K. GUPTA, R. JAIN, K. RADHAPYARI, N. JADON, S. AGARWAL, Anal. Biochem. 408 (2011)179–196.
- [114] Z. BAILICHE, « Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes mésoporeux. Application à l'oxydation de composés organiques volatils modèles », Thèse de doctorat, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen(2006).
- [115] W. SU, J.O. IROH, J. Appl. Polym. Sci. 65 (1997) 417.

Références Bibliographiques

- [116] H. ZHANG, X. ZHONG, J.J. Xu, H.Y. Chen, *Langmuir* 24 (2008) 13748.
- [117] J.B. RAOOF, R. OJANI, S. RACHID-NADIMI, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 271.
- [118] G. HUA, Y. Maa, Y. Guoa, S. Shao, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6610–6615.
- [119] Li HUANG, S. JIAO, M. LI, *Electrochimica Acta* 121 (2014) 233– 239.

Résumé

Lors de cette étude, nous avons élaboré des électrodes à pâte de carbone graphite modifiées par des particules de cuivre et de cobalt supportés sur de la silice et de l'alumine. Ces électrodes ont présenté une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique et des sulfites. Les poudres de catalyseurs préparés par imprégnation ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et enfin la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) pour l'identification de composés. L'analyse DRX a révélé que la taille des particules de Co et Cu déposées sur les différents supports est de l'ordre de quelques nanomètres. Après avoir étudié les différents paramètres influençant le comportement électrocatalytique de nos électrodes tel que : l'effet du pH, du support (silice et alumine) ainsi que de la teneur en cobalt et cuivre imprégnés, aussi après l'étude cinétique des réactions d'oxydation de l'acide urique et des sulfites on a conclu que le cobalt catalyse mieux ces deux réactions que le cuivre tel que son courant catalytique varie linéairement avec la concentration des deux espèces dans un intervalle large de concentration et avec un bon coefficient de corrélation.

Abstract

During this study, we developed a carbon paste electrodes modified by copper and cobalt particles supported on silica and alumina. These electrodes presented a good activity electrocatalytic towards the oxidation of the uric acid and the sulfites. Powders of catalysts prepared by impregnation were analyzed with scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) for the structural study and finally the Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR) for the identification of compounds. The XRD analysis revealed that the size of Co and Cu particles deposited on the various supports is of the order of some nanometers. After studying the different parameters influencing the electrocatalytic behavior of our electrodes such as: the effect of pH, the support (silica and alumina) as well as the content of cobalt and copper impregnated, also after the kinetic study of oxidation reactions of uric acid and sulfites it was concluded that the cobalt catalysis better these two reactions than the copper such that its catalytic current varies linearly with the concentration of the two species in a wide range of concentration and with a good coefficient of correlation.