

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



## *Mémoire de fin d'études*

Présenté par

**OUKACI Chafia & BELHADJ Fazia**

En vue de l'obtention du diplôme de

**Master**

en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

## *Thème*

*Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur un alliage Cu- Ni électrodéposé sur du carbone graphite en présence de l'extrait d'ortie « urtica dioica L.»*

Soutenu le 19/06/2014

Devant le jury composé de

Mr L.MAKHLOUFI	Professeur	U.A.M, Bejaia	Président
Mme N.ALIOUANE	Maitre de conférences (B)	U.A.M, Bejaia	Examinatrice
Mme Y.IMLOUL	Maitre assistante (A)	U.A.M, Bejaia	Examinatrice
Mme R.AITOUT	Maitre de conférences (A)	U.A.M, Bejaia	Encadreur
Mme D.OUKIL	Maitre de conférences (A)	U.A.M, Bejaia	Co- encadreur

Promotion 2013-2014

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie, corrosion et de valorisation énergétique (LECVÉ) à la faculté de la technologie, université A. Mira de Bejaia sous la direction de M<sup>me</sup> AITOUT et M<sup>me</sup> OUKIL. Nous exprimons nos profonds remerciements à M<sup>me</sup> AITOUT et M<sup>me</sup> OUKIL pour leur aide précieuse et leurs disponibilités durant toute la période d'élaboration de ce travail.*

*Que le président de jury et les membres du jury trouvent ici nos remerciements les plus respectueux pour l'honneur qu'ils nous font, en acceptant d'examiner et de juger notre travail.*

*Nous remercions aussi chaleureusement toute l'équipe de laboratoire et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail en particulier Aïda, Souad, Nassima Nadia, Sofiane, Malika et Redouane*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encourager au cours de la réalisation de ce mémoire.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail tout d'abord a mes chers parents pour les plus grands sacrifices qu'ils ont fait pour que je puisse résister ce long chemin et qui ont chaleureusement attendu le fruit de mes études qui sont ma réussite.*

*A mes chers Lília et Nassím.*

*A mes grands parents maternels je leur souhaite longue vie*

*A toutes les familles Belhadj et Berrí.*

*A la mémoire de ma grande mère*

*A mes adorables amis (es) de la cité universitaire pour les belles années qu'on a passé ensemble Tata, Rosa, Katía, Lynda. Ainsi qu'a toutes les personnes de laboratoire d'électrochimie pour leurs aides.*

*A ma copine Chafia et sa famille*

*Sans oublié M<sup>me</sup> Aítout pour avoir su transmettre le savoir pour accomplir notre noble profession.*

*fazia*



*A mes parents pour leur soutien, sacrifices et leur amour*

*A mes chers frères*

*A toute ma famille et mes amis(es),*

*A tous ce qui me sent cher*

**CHAFIA**

## Liste des abréviations

symbole	signification	unités
A	Surface de l'électrode de travail	cm <sup>2</sup>
C <sub>0</sub>	Concentration initiale en ion	mol.m <sup>-3</sup>
D	Coefficient de diffusion	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
d	Diamètre de l'électrode de travail	cm
E	Potentiel relatif d'électrode	V
E <sub>eq</sub>	Potentiel d'équilibre	V
E <sup>0</sup>	potentiel d'abandon	V
F	constante de faraday	C.mol <sup>-1</sup>
n	nombre d'électrons échangés	
R	constante des gaz parfait	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
t	temps	s
W	vitesse de rotation	rad.s <sup>-1</sup>
[ox]	concentration de l'espèce oxydante	mol.m <sup>-3</sup>
[red]	concentration de l'espèce réductrice	mol.m <sup>-3</sup>
ν	viscosité cinématique	Cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
I	intensité de courant appliquée	A
M	masse atomique du métal	g.mol <sup>-1</sup>
m <sub>th</sub>	masse théorique de dépôt	g
T	température	K
b	Pente de Tafel	
i <sub>max</sub>	Densité du courant maximum	A.cm <sup>-2</sup>
i <sub>kin</sub>	Courant cinétique	
K	Constante de vitesse	cm.s <sup>-1</sup>
i <sub>p</sub>	Densité de courant de pic	A.cm <sup>-2</sup>
E <sub>p</sub>	Potentiel de pic	V
α	Coefficient de transfert de charge	
i <sub>l</sub>	Densité de courant limite de diffusion	A.cm <sup>-2</sup>
n <sub>a</sub>	Nombre d'électron mis en jeu dans étape déterminante	
V <sub>b</sub>	Vitesse de balayage	V.s <sup>-1</sup>
t <sub>max</sub>	Temps maximum	min

### Indices

Symbole	Signification
é	électron
ET	électrode de travail
ER	électrode de référence
CE	contre électrode
ref	référence
ads	adsorption
S	substrat

## Liste des abréviations

---

### Liste des abréviations

Symbole	Signification
ESS	électrode de référence saturée en sulfate de potassium $K_2SO_4$
ENH	électrode de référence normale à hydrogène
EDT	électrode à disque tournant
2D	croissance bidimensionnelle
3D	croissance tridimensionnelle
CG	électrode de carbone graphite



# Listes des figures

---

## Listes des figures

### Chapitre I : synthèse bibliographique

**Figure I.1 :** Formule chimique de nitrate

**Figure I.2 :** Formule chimique de nitrite

**Figure I.3 :** Cycle de l'azote

**Figure I.4:** Mécanisme de pollution de l'eau par les nitrates

**Figure I.5 :** Mécanisme de la réduction électrochimique de  $\text{NO}_3^-$  sur Pt en milieu acide

**Figure I.6 :** Facteurs qui influent la réaction électrochimique

**Figure I.7:** Les étapes de formation d'un dépôt métallique

**Figure I.8 :** Images photographiques de l'ortie

**Figure I.9 :** schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet

### Chapitre II : conditions et méthodes expérimentales

**Figure II .1 :** schéma la cellule électrochimique

**Figure II.2 :** schéma de l'électrode a disque tournante (EDI) : électrode de travail à gauche système mécanique d'entraînement a droite

**Figure II.3 :** La plante de l'ortie

**Figure II.4 :** Broyage de l'ortie

**Figure II.5 :** Extraction de l'ortie

**Figure II.6:** Filtration sous vide

**Figure II.7 :** schéma du montage expérimental

**Figure II.8 :** dispositif expérimental de mesure de vitesse de balayage et de rotation

### Chapitre III : Résultats et discussions

**Figure III.1(A) :** Courbes de polarisation voltampérométrique obtenue sur CG dans les solutions : **(a)**- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,1M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (PH=2) en absence et présence de 0,5M de  $\text{CuSO}_4$ , **(b)**- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.1M ;  $\text{H}_3\text{Bo}_4$  à 0,2M en absence et présence de 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , **(c)**- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  à 0,2M ; en absence et présence de 0,5M  $\text{NiSO}_4$  et 0,02M  $\text{CuSO}_4$ .  $v_b = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . **(B)** photos numériques des différents dépôts obtenus sur le CG

**Figure III.2 :** Voltampérogrammes obtenus à des électrodes de CG, CG/Cu, CG/Ni et CG/Cu-Ni(I) dans une solution  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M en absence (blanc) et en présence de  $4\cdot 10^{-2}\text{M}$  de nitrate.  $v_b = 8,33\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## Listes des figures

---

**Figure III.3 :** Voltampérogrammes obtenus à une électrode de CG/Cu-Ni(I) dans une solution : **(a)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M+  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M. **(b)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M, **(c)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M.  $v_b = 8,33\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Figure III.4 :** Courbes de polarisation voltampérométrique obtenue sur CG dans une solution de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  0,2M contenant 0,02M de  $\text{CuSO}_4$  ; 0,5M de  $\text{NiSO}_4$  en absence et présence de  $1,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de l'extrait d'ortie.  $V_b = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Figure III.5 :** Voltampérogrammes enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) (obtenue en présence de  $1,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution : **(a)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M+  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$  M, **(b)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M, **(c)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M.  $v_b = 8,33\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Figure III.6 :** Courbes Chronoampérométrie obtenues, dans la solution d'électrodéposition  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  0,2M contenant 0,02M de  $\text{CuSO}_4$  et 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , à différents potentiels imposés.

**Figure III.7 :** Voltampérogrammes enregistrés sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I), obtenues par chronoampérométrie à différents potentiels, dans une solution : **(a)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M+  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M, **(b)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M, **(c)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M.  $v_b = 8,33\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Figure III.8 :** Courbes Chronoampérométrie obtenues, dans la solution d'électrodéposition  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  0,2M contenant 0,02M de  $\text{CuSO}_4$  et 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$  et en présence de différentes concentrations de l'extrait d'ortie.

**Figure III.9 :** **(a)** Courbes de nucléation 2D  $i/i_{\text{max}} = f(t/t_{\text{max}})$ , **(b)** Courbes de nucléation 3D  $(i/i_{\text{max}})^2 = f(t/t_{\text{max}})$  obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat carbone graphite au potentiel  $-1,4 V_{\text{ESS}}$ , dans la solution d'électrodéposition  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  0,2M contenant 0,02M de  $\text{CuSO}_4$  et 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , en présence de différentes concentrations de l'extrait d'ortie.

**Figure III.10 :** Voltampérogrammes enregistrés sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 V_{\text{ESS}}$  et en présence de différentes concentrations d'extrait d'ortie), dans une solution : **(a)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M+  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$  M, **(b)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M, **(c)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M.  $v_b = 8,33\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Figure III.11 :** Voltampérogrammes enregistrés sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$  et en présence de différentes concentrations d'extrait d'ortie), dans une solution : **(a)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M+  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2}$ M, **(b)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2}$ M, **(c)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2}$ M.  $v_b = 8,33\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Figure III.12 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M+  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$  M.  $v_b = 20 \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . **(b)** Représentation de Levich et **(c)** de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -1,7V_{\text{ESS}}$ .

**Figure III.13 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M.  $v_b = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . **(b)** Représentation de Levich et. **(c)** de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -1,7V_{\text{ESS}}$ .

**Figure III.14 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M.  $v_b = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . **(b)**  $-i$  en fonction de  $\omega$  obtenues à  $-2V_{\text{ESS}}$ .



## Listes des figures

---

**Figure III.15 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$ ), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $HClO_4$  0,1M +  $NaNO_2$   $4.10^{-2}M$ .  $v_b = 20$   $mV.s^{-1}$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,2V_{ESS}$ .

**Figure III.16 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$ ), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaOH$  0,1M +  $NaNO_2$   $4.10^{-2}M$ .  $v_b = 20$   $mV.s^{-1}$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,2V_{ESS}$ .

**Figure III.17 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$ ), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaNO_2$   $4.10^{-2}M$ .  $v_b = 20$   $mV.s^{-1}$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,2V_{ESS}$ .

**Figure III.18 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$  en présence de  $1,2$   $g.L^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaOH$  0,1M +  $NaNO_3$   $4.10^{-2}M$ .  $v_b = 20$   $mV.s^{-1}$ . (b) -i en fonction de  $\omega$  obtenues à  $-2,4V_{ESS}$ .

**Figure III.19 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$  en présence de  $1,2$   $g.L^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaNO_3$   $4.10^{-2}M$ .  $v_b = 20$   $mV/s$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,4V_{ESS}$ .

**Figure III.20 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$  en présence de  $0,9$   $g.L^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaOH$  0,1M +  $NaNO_2$   $4.10^{-2}M$ .  $v_b = 20$   $mV.s^{-1}$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,3V_{ESS}$ .

**Figure III.21 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$  en présence de  $1,2$   $g.L^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaNO_2$   $4.10^{-2}M$ .  $v_b = 20$   $mV.s^{-1}$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,3V_{ESS}$ .

**Figure III.22 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayages sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$ ), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $HClO_4$  0,1M +  $NaNO_3$   $4.10^{-2}M$ . (b) variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . (c) variation de  $E_p$  en fonction de  $Logv$ .

**Figure III.23 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$ ), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaOH$  0,1M +  $NaNO_3$   $4.10^{-2}M$ .  $v_b = 20$   $mV.s^{-1}$ . (b) variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . (c) variation de  $E_p$  en fonction de  $Logv$ .

**Figure III.24 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$ ), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaNO_3$   $4.10^{-2}M$ . (b) variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . (c) variation de  $E_p$  en fonction de  $Logv$ .

**Figure III.25 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayages sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{ESS}$ ), dans une

## Listes des figures

---

solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M +  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2}$ M. **(b)** variation de  $-i_p$ (I, II et IV) en fonction de  $v^{1/2}$ . **(c)** variation de  $E_p$ (I, II et IV) en fonction de  $\text{Log}v$ .

**Figure III.26 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2}$  M.  $v_b=20$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . **(b)** variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . **(c)** variation de  $E_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

**Figure III.27 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2}$ M. **(b)** variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . **(c)** variation de  $E_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

**Figure III.28 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$  en présence de  $1,2$   $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M. **(b)** variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . **(c)** variation de  $E_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

**Figure III.29 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$  en présence de  $1,2$   $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$ M. **(b)** variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . **(c)** variation de  $E_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

**Figure III.30 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$  en présence de  $0,9$   $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2}$ M. **(b)** variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . **(c)** variation de  $E_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

**Figure III.31 :** **(a)** Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$  en présence de  $1,2$   $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2}$ M. **(b)** variation de  $-i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ . **(c)** variation de  $E_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

**Figure III.32 :** **(a)** Voltampérogrammes dans  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$ ) pour différentes teneurs en nitrate.  $v_b = 8.33\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$ . **(b)** Variation du courant de pic en fonction des teneurs en ions nitrate.

**Figure III.33 :** Voltampérogrammes dans : **(a)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M et **(b)**  $\text{NaClO}_4$  0,2M enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$ ) pour différentes teneurs en nitrate.  $v = 8.33\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Figure III.34 :** **(a)** Voltampérogrammes dans  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4V_{\text{ESS}}$  en présence de  $1,2$   $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  d'extrait d'ortie) pour différentes teneurs en nitrate.  $v_b = 8.33$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . **(b)** Variations du courant de pic en fonction des teneurs en ions nitrate. **(b)** Variation du courant de pic en fonction des teneurs en ions nitrate.

## Listes des figures

---

**Figure III.35 :** (a) Voltampérogrammes dans  $\text{NaClO}_4$  0,2M enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$  en présence de  $1,2 \text{ g.L}^{-1}$  d'extrait d'ortie) pour différentes teneurs en nitrate.  $v_b = 8.33 \text{ mV.s}^{-1}$ . (b) Variations du courant de pic en fonction des teneurs en ions nitrate.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. These circles are arranged vertically, with the largest at the top and bottom, and a smaller one in the middle. Two thin, light blue lines intersect at a point to the left of the circles, forming a V-shape that frames the central text.

# *Sommaire*

---

<b>Introduction Générale</b>	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I.1-Les ions nitrate et nitrite	4
I.1.1-Définition	4
I.1.2-Composition et formule chimique	4
I.1.3-Source et origine	4
I.1.4-Cycle d'azote	6
I.1.5-Mécanisme de pollution de l'eau	6
I.1.6-Conséquences	7
I.1.7-Méthodes de détection des nitrates et nitrites	8
I.1.7.1- Dénitrification	8
I.1.7.2- Echange ionique	8
I.1.7.3- Electrodialyse	8
I.1.7.4- Osmose inverse	8
I.1.7.5-Nanofiltration	9
I.1.7.6-Réduction catalytique	9
I.2-Réduction catalytique des ions nitrate en milieu aqueux	9
I.2.1-Catalyseurs monométallique	10
I.2.2-Catalyseurs bimétalliques	10
I.3- Mécanisme de la réduction des ions nitrate	11
I.4- Paramètres influençant la réduction des nitrates et nitrites	12
I.5- Alliage Cu-Ni	13
I.6-Electrodéposition des métaux	13
I.6.1-Paramètres influençant le processus d'électrodéposition	13
a- Température	13
b- pH	14
c- Tension d'électrolyse	14
d- Densité de courant	14
e- Agitation	14
f- Etat de surface de substrat	14
g- Temps d'électrolyse	14

---

I.6.2-Mécanisme électrochimique	15
a- Transfert de masse	15
b- Transfert de charge	15
c- Cristallisation	15
I.6.3-Modes de croissance	16
I.6.3.1-Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve)	16
I.6.3.2-Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)	17
I.6.3.3-Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov)	17
I.7-Additifs	17
I.8-Ortie	18
I.8.1-Classification et caractéristique	19
I.8.2-Propriétés	19
I.9-Méthode d'extraction	19
I.9.1-Bref historique de l'extraction	19
I.9.2-Méthode et équipement d'extraction	20
- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	20
- Infusion	21
- Décoction	21
- Macération	21
- Extraction à reflux	22
- Extraction au Soxhlet	22

## **Chapitre II : Technique expérimentale**

II.1-Condition expérimentales	24
II.1.1-Cellule électrochimique	24
II.1.2- Electrodes	24
a) Electrode de travail (ET)	24



---

b) Electrode de référence (ER)	25
c) Contre électrode (CE)	25
II.1.3 -Solution électrolytique	25
a) Milieu d'électrodéposition du cuivre	25
b) Milieu d'électrodéposition de nickel	26
c) Milieu d'électrodéposition de l'alliage Cu/Ni	26
d) Milieu de réduction des nitrates et nitrites	26
II.2 - Extraction à reflux de l'ortie	26
a) Protocole d'extraction	26
b) Filtration sous vide	28
II.3 - Dispositif électrochimique	29
II.4- Méthodes électrochimiques utilisé	30
II.4.1 – Chronoampérométrie	30
II.4.2 -Voltammétrie cyclique	30

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1- Etude de l'électrodéposition par voltampérométrie des différents métaux et alliage sur carbone graphite et de leur comportement électrocatalytique	31
III.1.1- Essais préliminaires d'électrolyse de cuivre, nickel et d'alliage cuivre- nickel	31
III.1.2- Comportement électrocatalytique des électrodes CG, CG/Cu CG/Ni et CG/Cu-Ni(I) vis-à-vis de la réduction des ions nitrate en milieu acide	34
III.1.3- Comportement électrocatalytique de l'électrode CG/Cu-Ni(I) vis-à-vis de la réduction de $\text{NO}_3^-$ dans les milieux acide, basique et neutre non tamponné	35
III.1.4- Etude de l'électrodéposition par voltampérométrie de l'alliage Cu-Ni sur carbone graphite en présence de l'extrait d'ortie et de son comportement électrocatalytique	36
III.2- Etude de l'électrodéposition par chronoampérométrie de l'alliage Cu-Ni sur le carbone graphite et de son comportement électrocatalytique	38

---

III.2.1- Effet du potentiel imposé	38
III.2.2- Effet de la concentration d'extrait d'ortie	40
III.2.3- Etude cinétique	45
III.2.3.1-Effet de la vitesse de rotation	45
a)-Réduction des ions nitrate et nitrite sur électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie	46
b)-Réduction des ions nitrate et nitrite sur électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie	52
III.2.3.2-Effet de la vitesse de balayage	56
a)-Réduction des ions nitrate et nitrite sur électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie	57
b)-Réduction des ions nitrate et nitrite sur électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie	63
III.2.3.3-Effet de la concentration en ions nitrate	67
a)-Réduction des ions nitrate électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de L'extrait d'ortie	67
b)-Réduction des ions nitrate sur électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie	68
<b>Conclusion générale</b>	<b>70</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>72</b>



The image features a decorative graphic on the right side consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. These circles are positioned along a diagonal line that descends from the top left towards the bottom right. The circles are located in the upper right, middle right, and lower right areas of the page. The word "Introduction" is written in a black, italicized serif font, centered horizontally in the lower-left quadrant of the page.

*Introduction*

## Introduction générale

De nos jours, les nitrates constituent une des principales sources de pollution de notre environnement. Les nappes phréatiques, les stations d'épuration d'eau, les cours d'eau, sont aujourd'hui menacés par leurs taux très élevés de nitrates. Cette pollution est souvent due au développement d'activités comme la pisciculture ou l'agriculture intensive. On peut également citer le domaine nucléaire, avec ses déchets toxiques très riches en nitrates. L'accumulation des nitrates dans les cours d'eau modifie considérablement leur environnement. Parmi les conséquences de cette pollution par les nitrates, citons les risques de cancer chez les êtres humains, une surabondance de plantes aquatiques. Le taux limite acceptable de nitrates dissous dans l'eau est fixé à 50 mg/L par l'Organisation Mondiale de la Santé [1]. Cette norme est difficilement respectée actuellement, en raison de l'absence de méthodes efficaces et peu coûteuses à ce jour.

Le besoin de mettre au point des procédés de traitement économiquement viables, pour éliminer ou limiter à un niveau acceptable la concentration des nitrates dissous dans l'eau, sans déchets secondaires (donc non polluants) est d'une importance cruciale. Ce besoin qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines de chimie et biochimie (environnement, alimentation, pharmacie, sécurité domestique et industrielle...) a incité les scientifiques à développer des techniques chimiques et électrochimiques d'analyse de ces substances de plus en plus performantes.

L'essor de l'électronique et l'extension de l'usage d'électrodes solides ont contribué au développement de méthodes électrochimiques. L'électrochimie offre en effet des perspectives attrayantes quant à la compacité, aux conceptions technologiques simples, de faible coût et si possible de petite taille permettant une faible consommation d'énergie et donc une utilisation sur site.

Les électrodes à base de carbone occupent une position importante dans l'électroanalyse tant, par leur faible coût et leur mise en œuvre aisée que par leurs performances électrochimiques en analyses organiques et inorganiques [2-4].

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons de contribuer à la mise au point d'un procédé électrochimique pour la réduction des nitrates et ses dérivés dissous dans l'eau, en utilisant une électrode d'alliage cuivre-nickel électrodéposé sur le carbone graphite (CG/Cu-Ni). L'alliage cuivre-nickel a été retenu pour ses propriétés catalytiques [5], une résistance élevée à la corrosion [6] et de la bonne stabilité [7].

Nous nous sommes également intéressés à l'utilisation de l'extrait de la plante d'ortie, du nom scientifique «*Urtica dioica* L.» qui pousse abondamment dans la région de Bejaïa, comme additif dans le bain d'électrolyse pendant le processus d'électrodéposition de l'alliage Cu-Ni sur le carbone graphite.

Cet extrait d'ortie, obtenu à reflux dans l'eau, est additionné :

- ✓ Pour améliorer les propriétés des dépôts telle que la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques.
- ✓ En remplacement d'autres additifs qui sont des substances chimiques synthétiques qui peuvent être coûteuses et dangereuses pour les êtres humains et l'environnement.

L'avantage de ces composés naturels est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

Nous nous sommes fixés comme objectif d'étudier la réduction électrochimique des nitrates dans trois milieux à savoir : milieux acide, basique et neutre non tamponné.

Dans ce cadre le mémoire s'articule autour de trois chapitres :


Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur les nitrates, les méthodes de l'électrodéposition des métaux, le rôle des additifs sur l'amélioration de la qualité des dépôts et leurs applications dans la réduction des nitrates.

Le second chapitre est consacré à la présentation des conditions et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail.



Le troisième chapitre expose les résultats d'électrodéposition de l'alliage Cu-Ni sur le carbone graphite en absence et en présence de l'extrait d'ortie. L'étude par voltamétrie cyclique du mécanisme réactionnel et de la cinétique d'électroréduction des ions nitrates sur l'électrode CG/Cu-Ni en absence et présence de l'extrait d'ortie est également présentée.

Ce travail se termine par une conclusion générale, résumant l'essentiel des résultats obtenus, et les références bibliographiques.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings of different shades of blue. These circles are arranged in a descending staircase pattern from the top right towards the bottom right. Two thin, light blue lines originate from the top left and extend diagonally across the page, framing the circles and the text.

*Chapitre I :*  
*Synthèse bibliographique*

## I.1- Les ions nitrate et nitrite

### I.1.1- Définition

Les ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) sont des composés chimiques constitués d'azote et d'oxygène. Ils résultent du cycle de l'azote qui est une substance nutritive indispensable à la vie végétale. Celui-ci peut être amené à se retrouver dans le sol via différentes voies. L'oxydation par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau rend l'azote assimilable par les plantes sous forme d'ions nitrate. Dans d'autres conditions, notamment en milieu acides des ions nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) sont naturellement formés à partir des ions nitrate. A leur tour les ions nitrite peuvent se combiner aux amines et aux amides pour former ce que l'on appelle des nitrosamines [8].

### I.1.2- Composition et formule chimique

- **Nitrate**

C'est un composé inorganique composé d'un atome d'azote et de trois atomes d'oxygène. Sa formule chimique est  $\text{NO}_3^-$  (figure I.1), sa masse moléculaire est de 62 g/mol.

- **Nitrite**

C'est un composé inorganique constitué d'un atome d'azote et de deux atomes d'oxygène. Sa formule chimique est  $\text{NO}_2^-$  (figure I.2), sa masse moléculaire est de 46 g/mol [9].

- **Formule chimique**

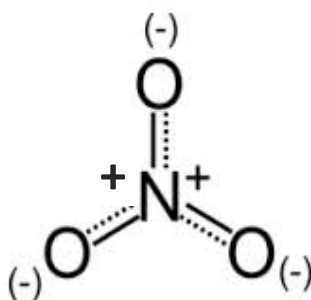


Figure I.1 : Formule chimique de nitrate

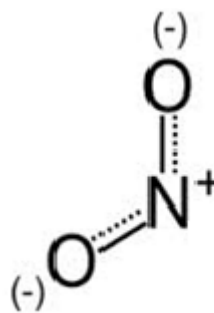


Figure I.2 : Formule chimique de nitrite

### I.1.3- Source et origine

Les ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) sont des ions naturels présents partout dans l'environnement. Ils sont tous les deux le produit de l'oxydation de l'azote (qui représente 78% de l'atmosphère) par les microorganismes dans les plantes, le sol ou l'eau et, dans une moindre mesure, par les décharges électriques comme la foudre [10]. Le nitrate est la forme

oxydée de l'azote qui est la plus stable, mais il peut être réduit en nitrite modérément réactif, par action microbienne. Les nitrates sont très utilisés comme engrais minéraux, [11]. Les nitrates sont également utilisés dans les explosifs, comme agents oxydants dans l'industrie chimique et comme agents de conservation. Les nitrites sont surtout utilisés comme agents de conservation, notamment dans les salaisons. En raison de la stabilité relative de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates. Par conséquent, toutes les sources d'azote (notamment l'azote organique, l'ammoniaque et les engrais) devraient être considérées comme des sources potentielles de nitrates. Les sources de nitrates dans l'eau (en particulier les eaux souterraines) comprennent les matières animales et végétales en décomposition, les engrais agricoles, le fumier, les eaux usées domestiques et les formations géologiques contenant des composés azotés solubles [12]. Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau, l'ion est très mobile dans les sols et pénètre dans la nappe phréatique lorsque sa quantité dépasse ce que le nitrate peut se dégrader en nitrite ou même se dénitrifier [13].

#### I.1.4- Cycle d'azote

L'azote total est réparti en trois formes essentielles (figure I.3) :

- L'azote atmosphérique ;
- L'azote dans le sol et l'eau ;
- L'azote dans la biomasse.

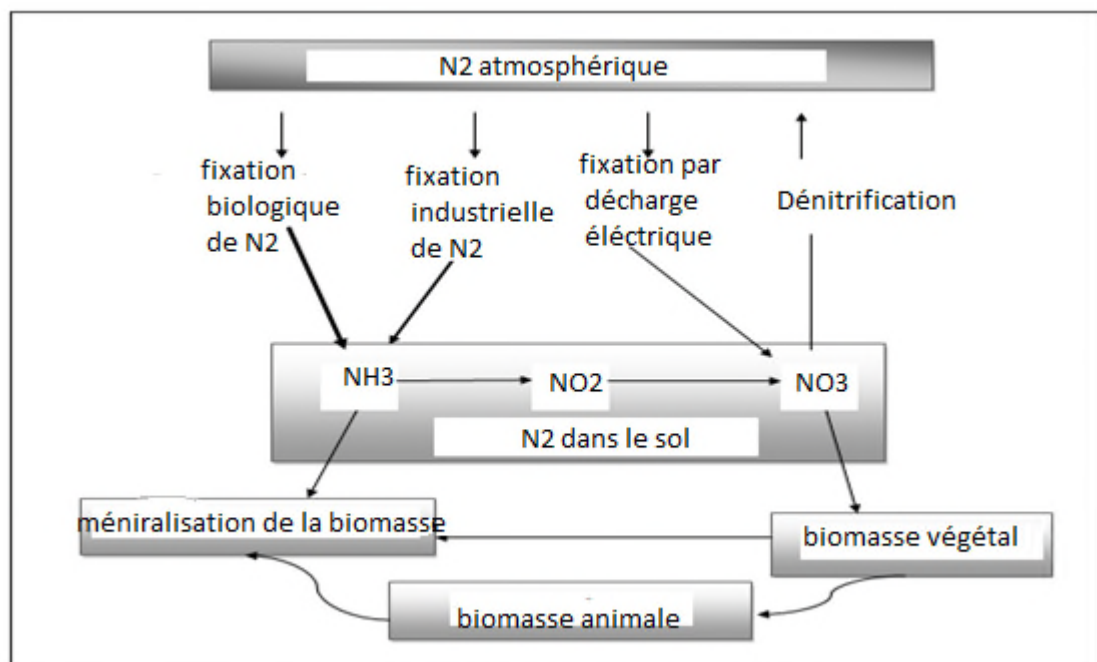


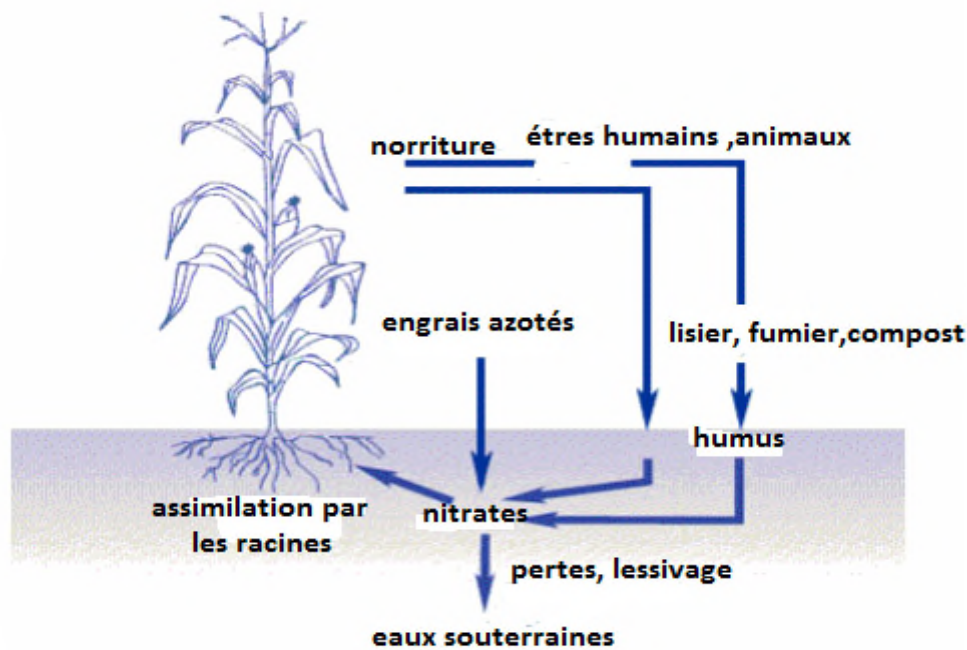
Figure I.3 : Cycle de l'azote [9].

Les échanges complexes entre ces trois formes sont connus sous le nom de cycle de l'azote [9]. L'azote du sol pénètre dans la biomasse en grande partie sous forme de nitrates qui seront absorbés par les plantes et les microorganismes. L'azote nitrique est converti en azote organique sous forme d'acides aminés et sous forme d'autres composants azotés qui constituent les protéines et d'autres macromolécules.

L'azote passe chez l'animal par les plantes, puis retourne au sol sous forme de déchets ou de matière organique décomposée. Au cours de sa décomposition, l'azote organique subit une ammonification, soit une transformation en ammoniac par une série de microorganismes. Une partie de l'ammoniac se volatilise dans l'atmosphère, mais la majorité est recyclée en nitrates par des bactéries de sol. Au début, l'ammoniac est oxydé en nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) par des bactéries du genre (*Nitrosomonas* et *Nitrococcus*), et ensuite le nitrite est oxydé en nitrate par d'autres bactéries du genre *Nitrobacter* [9].

### **I.1.5-Mécanisme de pollution de l'eau**

Toutes les sources précédemment citées vont à plus ou moins long terme être au contact du sol, deux voies peuvent alors être différenciées. L'eau de pluie arrivant au sol peut soit ruisseler en surface et rejoindre directement les cours d'eau et ainsi emporter avec elle les ions nitrate. Soit l'eau peut s'infiltrer en profondeur dans le sol et les substrats géologiques et y emporter les ions nitrate. Dans ce cas les plantes absorbent une partie de l'eau nitratée mais pas la totalité. Etant extrêmement solubles dans l'eau, ils sont entraînés par les précipitations et s'infiltrent dans la nappe phréatique. Ils résident alors un certain temps dans la nappe avant de rejoindre finalement les rivières [14].



**Figure I.4:** Mécanisme de pollution de l'eau par les nitrates [14].

### I.1.6- Conséquences

Les nitrates en excès dans l'eau sont une des causes, avec les phosphates, de l'eutrophisation. Des milieux aquatiques (développement d'algues dans les rivières, les lacs et en zone littorale...) et en perturbent l'utilisation. Les rejets ammoniacaux en s'oxydant en nitrates contribuent à faire baisser la teneur en oxygène. Le couple nitrates nitrites perturbe l'équilibre acido-basique favorisant une espèce par rapport à une autre [15].

L'ingestion d'une forte teneur de nitrates peut entraîner des maladies graves et parfois mortelles, notamment chez les jeunes enfants. Certains composés N-nitrosés ou nitrosamines ont un pouvoir cancérigène chez les animaux et pourraient causer le cancer chez l'humain. A plus long terme une assimilation des nitrates trop importante par l'homme pourrait avoir d'autres conséquences :

- Effet anti-thyroïdien,
- Effet sur le comportement, la reproduction,
- Troubles vasomoteurs,
- Hypertension (corrélation épidémiologique),
- Diminution de la mise en réserve hépatique de la vitamine A,



- Destruction des vitamines B1 et E

Les nitrates peuvent aussi nuire à la santé des organismes aquatiques ou des humains qui les Consomment [16].

## **I.1.7- Méthodes de détection des nitrates et nitrites [17]**

Afin d'éliminer les nitrates présents dans les eaux, différents procédés peuvent être mis en œuvre, des procédés biologiques (dénitrification), des procédés physico-chimiques tels que L'échange ionique, l'électrodialyse, l'osmose inverse, la nano filtration et la réduction catalytique.

### **I.1.7.1- Dénitrification**

La dénitrification utilise des bactéries capables de transformer les ions nitrate en azote gazeux. De ce fait, ce type de procédé est très utilisé dans le cadre du traitement des eaux potables. Cependant, il nécessite un suivi permanent, le pH devant être ajusté entre 7 et 8 et la température maintenue à 20°C. Ces éléments s'ajoutent à la problématique d'un rendement assez faible.

### **I.1.7.2- Echange ionique**

Cette méthode consiste à utiliser des résines échangeuses d'ions. L'eau à traiter passe à travers la résine, les ions  $\text{NO}_3^-$  s'y fixent, et la résine libère des ions chlorure en quantité équivalente. Ce procédé est le plus économique de tous.

### **I.1.7.3- Electrodialyse**

L'électrodialyse est définie comme la filtration sous l'effet d'un potentiel électrique qui permet la migration et la séparation des espèces ioniques à travers des membranes de polarités différentes. L'électrodialyse n'introduit pas d'autres ions dans l'eau traitée mais elle entraîne un transfert de pollution puisque les nitrates ne sont pas détruits mais sont présents dans un concentrat.

### **I.1.7.4- Osmose inverse**

C'est un phénomène de diffusion du solvant à travers une membrane séparant des solutions de concentrations en sel différentes. Dans un phénomène d'osmose l'eau passe de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée. Lors de l'osmose inverse, le processus est inversé

par application au niveau de la solution à purifier d'une pression supérieure à la pression osmotique.

### **I.1.7.5- Nanofiltration**

C'est un autre procédé membranaire, et une technique de filtration qui se situe entre l'ultrafiltration (membranes de clarification) et l'osmose inverse. Elle fait appel à des membranes semi-perméables, minérales ou organiques.

Il faut noter que tous ces procédés physico chimiques ne permettent pas d'éliminer les nitrates mais de les déplacer, ils ne sont pas spécifiques et sont relativement coûteux. De plus, pour les procédés membranaires, des risques importants de colmatage des membranes existent [18].

L'une des voies de traitement prometteuse et qui pourrait conduire à des solutions intéressantes, est celle de l'électrochimie. La réduction des nitrates par électrochimie, une technique relativement récente, présente des avantages écologiques, technologiques et possiblement économiques. Les installations sont relativement faciles à mettre en œuvre et elles seraient également moins coûteuses [9].

### **I.1.7.6- Réduction catalytique**

Cette méthode nécessite la présence d'un réducteur et d'un catalyseur. Elle permet de transformer les nitrates en azote moléculaire ou en ammonium. Les catalyseurs actifs pour la dénitratisation sont des catalyseurs bimétalliques constitués d'un métal noble et d'un métal plus facilement oxydable, dispersés sur un support comme l'alumine ou la silice. Le réducteur le plus souvent utilisé est l'hydrogène moléculaire. Les catalyseurs les plus employés sont les bimétalliques Pt/Cu ou Pd/Cu mais récemment d'autres promoteurs que le cuivre ont été testés, à savoir l'étain et l'indium. Alternativement, la réduction électrochimique des nitrates offre la possibilité d'obtenir des produits chimiques efficaces dans de nombreux domaines d'application et à moindre coût [17].

## **I.2-Réduction catalytique des ions nitrate en milieu aqueux**

La réduction catalytique nécessite l'apport d'un agent réducteur qui peut être l'hydrogène ou l'acide formique et d'un métal catalyseur. Les métaux les plus souvent utilisés sont le

palladium, le platine, le ruthénium, le rhodium et l'iridium. Ces métaux sont capables de rompre la liaison entre deux atomes d'hydrogène par adsorption dissociative et sont de plus protégés contre la formation d'hydroxyde et d'oxydes métalliques dans l'eau. D'autre part l'activité et la sélectivité envers la production d'azote dépendent essentiellement de la nature du métal catalyseur, qui peut se présenter sous plusieurs formes monométalliques bimétalliques et plurimétalliques [19, 20].

### I.2.1-Catalyseurs monométallique

Plusieurs métaux comme le palladium et le platine, lorsqu'ils sont déposés sur des supports classiques tels que la silice, l'alumine et le charbon se montrent actifs face à la réduction catalytique des nitrites. Cependant ils n'interviennent que rarement pour la réduction de l'ion Nitrate. A notre connaissance, l'unique exemple que nous pouvons trouver dans la littérature a été publié par Epron et coll. [21]. Ces derniers ont en effet montré que seuls les catalyseurs monométalliques à base de palladium déposés sur la cérine Pd/CeO<sub>2</sub> présentent une activité vis-à-vis de la réduction des ions nitrate. Cette réaction se déroule en deux étapes :

- La réduction des ions nitrate en nitrite s'effectue tout d'abord à travers l'interaction entre les atomes d'oxygène des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et les lacunes à oxygène qui sont présentes à la surface de la cérine.
- Les ions nitrite formés sont ensuite réduits grâce à l'hydrogène adsorbé sur les sites du palladium.

Cependant, ce type de catalyseur ne convient pas pour le traitement des eaux puisque l'on assiste d'une part, à une contamination par les carbonates et les bicarbonates, et d'autre part à une forte sélectivité envers la formation de l'ammoniaque. L'utilisation des catalyseurs monométalliques s'est donc limitée à l'étude de la réduction des ions nitrite

### I.2.2- Catalyseurs bimétalliques

Les travaux réalisés à ce sujet ont montré que la réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ne pouvait se faire de manière efficace que sur des catalyseurs bimétalliques combinant un métal noble appelé métal Parent (platine, palladium, iridium, ruthénium) et un métal facilement oxydable (l'indium, le cuivre ou l'étain) [22, 23]. L'utilisation d'un métal noble se justifie par ses propriétés catalytiques d'hydrogénation. Par ailleurs, son activité vis-à-vis de la réduction des ions nitrate étant faible, il est nécessaire de faire appel à un second métal pour promouvoir la

conversion des ions nitrate en nitrite. Les premiers catalyseurs bimétalliques [24, 25] pour la réduction de  $\text{NO}_3^-$  en azote moléculaire ont été préparés à base de palladium auquel du cuivre a été ajouté par imprégnations successives. Le cuivre a été choisi comme promoteur puisqu'il permet d'obtenir la meilleure activité et la plus faible sélectivité vis-à-vis de la production de l'ammoniaque par comparaison au nickel, platine, argent, cobalt, plomb et fer.

### I.3- Mécanisme de la réduction des ions nitrate

De nombreuses études sont menées sur l'électroréduction de l'ion nitrate, qui présente les mêmes potentialités que la réduction catalytique : d'une part l'élimination de  $\text{NO}_3^-$  par sa conversion en  $\text{N}_2$  ou en produits tels que  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{OH}$ , utile pour des applications en industrie, et d'autre part la possibilité de contrôler la sélectivité de la réaction. Cependant, la réduction électrochimique de  $\text{NO}_3^-$  s'avère complexe à étudier du fait du nombre important d'intermédiaires stables et de produits susceptible d'être formés. Ces produits dépendant non seulement de la nature de l'électrode, mais également des paramètres expérimentaux comme le PH du milieu ou le potentiel de l'électrode.

Divers métaux ont été utilisés comme matériau d'électrode pour la réduction du nitrate. Le groupe de koper [26] a étudié et comparé l'activité électrocatalytique de plusieurs métaux de transition. L'activité des différentes électrodes décroît selon la séquence suivante :  $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pd} \approx \text{Pt}$  et  $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$ . Un mécanisme général de réaction est proposé, pour des faibles concentrations en  $\text{NO}_3^-$  en milieu acide [27].

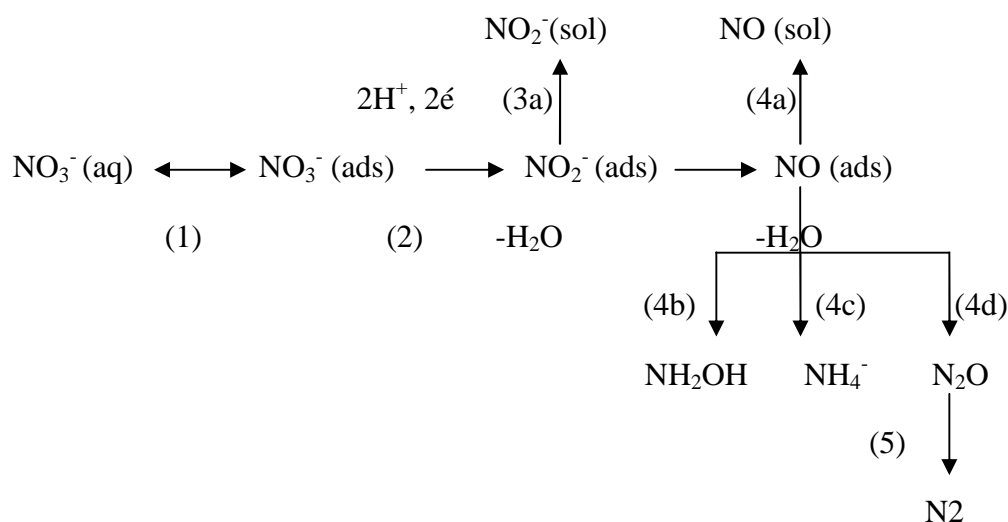


Figure I.5 : Mécanisme de la réduction électrochimique de  $\text{NO}_3^-$  sur Pt en milieu acide [27].

Le premier processus (étape 1 dans la figure I.5), impliquant l'adsorption de  $\text{NO}_3^-$  à la surface de l'électrode, est fortement influencée par l'adsorption compétitive des anions de l'électrolyse.

Le premier transfert d'électron (étape 2) est une étape déterminante de la réaction globale. Il s'agit de la réduction de  $\text{NO}_3^-$  (ads) en  $\text{NO}_2^-$ (ads), étape qui caractérise l'activité d'une électrode. Ensuite, la réduction de  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NO}$  (étape 3) est généralement rapide, et les étapes suivantes (étape 4 et 5), qui conduisent à la formation des produits finaux, conditionnent la sélectivité de la réaction [8].

#### I.4- Paramètres influençant la réduction des nitrates et nitrites

Une réaction électrochimique peut être influencée par plusieurs facteurs (figure I.6) liés à l'électrode, la composition de la solution, des conditions externes et les variables électriques telles que le potentiel et la quantité du courant. Dans les recherches réalisées à ce jour, une grande variété de matériaux, purs ou en alliage, ont été utilisés comme électrodes dans l'électroréduction des nitrates et nitrites dans des milieux acides ou basiques [28].

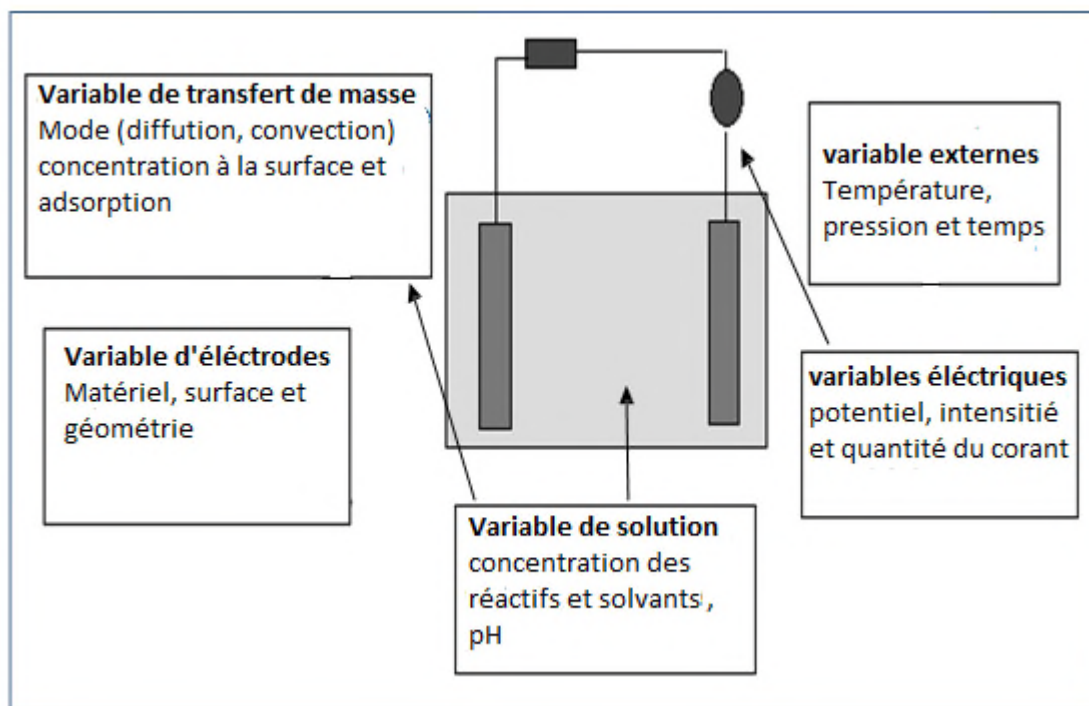


Figure I.6 : Facteurs qui influent la réaction électrochimique [28].

**I.5- Alliage Cu-Ni**

Les alliages de cuivre- nickel ont la même structure cristallographique que le cuivre et le nickel seul, c'est-à-dire une structure cubique face centrée [29]. Les alliages cuivre-nickel ont une structure identique constituée d'une seule phase. A l'état brut de coulée, l'intervalle de solidification relativement large donne naissance à une structure dendritique (fortement ségréguée). La ségrégation persiste même après une répétition de traitements mécaniques et thermiques du fait que l'interdiffusion des deux éléments, cuivre et nickel, est lente y compris à haute température. Le résultat est l'apparition d'une microstructure en bande sur un échantillon de métal forgé.

Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions, de sorte que tous les Alliages composés de ces deux éléments sont possibles. Ils forment une solution solide et homogène dans tout le domaine de composition [30].

**I.6- Electrodeposition des métaux**

La déposition électrochimique de métaux se produit toujours à un potentiel plus électronégatif que le potentiel d'équilibre de métal correspondant dans les conditions considérées. La nature de dépôt et les conditions de sa formation dans le temps, intensité du courant constante (ou a potentiel constant), dépendent non seulement de la nature du métal mais aussi de la composition de la solution et des impuretés introduites [8].

**I.6.1- Paramètres influençant le processus d'électrodeposition**

Plusieurs paramètres influent sur les propriétés des couches élaborées par voie électrochimique, ces paramètres sont :

**a- Température**

L'augmentation de la température agit en abaissant particulièrement les surtensions et en agissant directement sur la vitesse de formation des cristaux. Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels [31].



**b- pH**

Le pH exprime l'activité de la concentration des ions  $H^+$  en solution aqueuse il influence sensiblement sur l'aspect des dépôts. Le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales [8].

**c- Tension d'électrolyse**

On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle on observe un courant appréciable. L'élévation de la tension, fait augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins.

Voici quelques facteurs favorisant l'augmentation de la tension :

- Une forte intensité de courant,
- Une faible concentration de l'espèce électroactive,
- Une température peu élevée,
- Une absence ou une agitation faible [32].

**d- Densité de courant**

La densité de courant  $i$  ( $mA/cm^2$ ) étant le rapport entre l'intensité de courant (A) et la surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte en ( $cm^2$ ).

Les densités de courant assez élevées favorisent des dépôts à structure fine. Cependant, à de très hautes densités, on obtient des dépôts poreux et spongieux, souvent peu adhérents à la cathode et peuvent être parfois pulvérulent [33].

**e- Agitation**

L'agitation du bain électrolytique agit comme facteur facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion [8].

**f- Etat de surface de substrat**

Le traitement de surface à recouvrir est extrêmement important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangères, graisse, dépôt d'impureté, salissure, oxydes ..., il est indispensable de choisir judicieusement les conditions opératoires, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer [29].

**i- Temps d'électrolyse**

Le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité de dépôt, selon la loi de FARADAY :

$$m_{th} = \frac{I.t.M}{nF} \quad (I.1)$$

Avec :

I : intensité de courant appliquée (A)

T : temps d'électrolyse (s)

M : masse atomique du métal(g)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday=96500 C

$m_{th}$  : masse théorique de dépôt (g)

Il influe aussi sur le rendement cathodique dans l'électrodéposition des métaux [29].

**I.6.2- Mécanisme électrochimique [34]**

Le processus d'électrodéposition peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

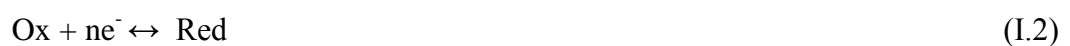
**a-Transfert de masse**

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

- 1- migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.
- 2- la diffusion liée au mouvement d'espèce due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode.
- 3- la convection de la solution (agitation mécanique, thermique,..)

**b- Transfert de charge**

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



**c- Cristallisation**

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contamination, additifs, température, surtension). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, ils diffusent alors vers une imperfection de réseau cristallin afin de s'y intégrer, le processus de la formation des dépôts peut se décomposer en deux processus principaux : la germination et la croissance des germes formés. L'électrocristallisation de métal se produit à l'interface d'un substrat conducteur électronique et d'une solution (conducteur ionique). En général elle comprend trois étapes :

- formation d'adatoms métalliques, Me adsorbés, sur le même substrat métallique Me, ou sur un substrat S de type différent.
- la formation d'une couche bidimensionnelle (2D) ou/ et à trois dimensions (3D) après une phase de germination et croissance de germes.
- la croissance en trois D du dépôt.

Par ailleurs, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité.

Le choix de potentiel de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitation, constituant autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspond aux caractéristiques recherchées.

**I.6.3- Modes de croissance**

La nucléation est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux. Cependant la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal. Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admis généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D), et par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité: localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats. Ainsi, les modes de croissance ont été divisés en trois catégories [35].

### I.6.3.1- Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve)

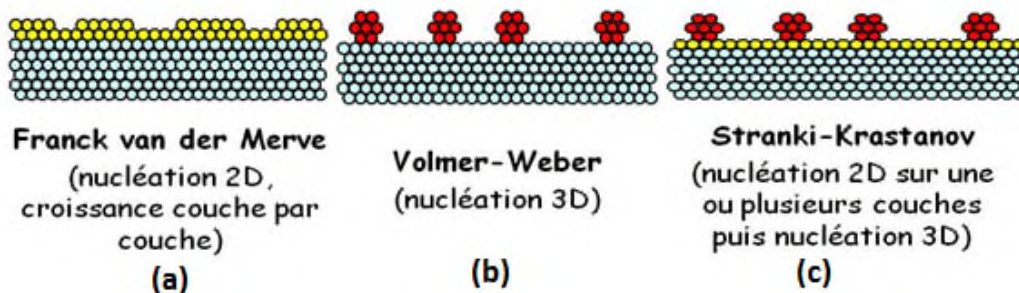
Ce mode est également appelé couche par couche. Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique (figure I.7(a)) [35].

### I.6.3.2- Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures (figure I.7(b)) [35].

### I.6.3.3- Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov)

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivantes se poursuit sous forme d'îlots, (Figure I.7(c)) [35].



**Figure I.7:** Les étapes de formation d'un dépôt métallique [35].

Cependant, l'électrocristallisation des alliages est plus complexe à étudier que celle des métaux purs. En effet, on peut supposer qu'un adatome d'une espèce peut agir comme un inhibiteur ou comme catalyseur pour la réduction du métal de l'autre espèce. Dans le premier cas où la réduction du métal le plus noble est inhibée, on qualifie la codéposition d'anormale,

selon la classification de Brenner [36]. Dans le second cas, la cristallisation d'un métal rend possible la réduction d'un autre métal, qui ne se réduit pas seul en solution, on qualifie alors la codéposition induite. Dans la plupart des cas les potentiels d'électrocrystallisation sont trop éloignés pour permettre la formation d'un alliage. L'utilisation de substances organiques (les additifs) permet de rapprocher les potentiels et d'obtenir des codépôts sous forme d'alliages [37].

### I.7- Additifs

L'utilisation des additifs dans des bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés des dépôts telle que la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques [38]. Cependant la plupart de ces composés sont des substances chimiques synthétiques qui peuvent être coûteuses et dangereuses pour les êtres humains et l'environnement.

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie. La mise au point des additifs éco-compatibles et biodégradable devient de nos jours un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxiques comme additifs. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits bruts ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans les milieux aqueux. L'avantage de ces composés naturels est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement [39, 40]. Dans ce contexte, le travail réalisé s'intéresse à l'utilisation de l'extrait de plante d'Ortie.

### I.8- Ortie :

L'ortie (*urtica dioica*) est une plante vivace qui peut mesurer jusqu'à 1.50 m de haut. Les feuilles sont opposées, pointues avec des dentures triangulaires sur les bords. Les fleurs apparaissent dès le mois de juin et jusqu'en octobre. Elles sont de couleur verte et très petite (Figure I.8). L'ortie est constituée de flavonoïdes, d'histamine, de lignâmes, de vitamine A, C, E, B2, B5, D et K de chlorophylle (10 à 60%), de tanin, de potassium, calcium, acide sihcique, fer, soufre manganèse, silice, phosphore et de carotène.



Figure I.8 : Images photographiques de l'ortie

En effet, l'ortie présente de nombreuses propriétés médicales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

### I.8.1- Classification et caractéristique

L'ortie fait partie de la famille des urticacées. Comptant près d'une cinquantaine de genres et 700 espèces. La famille des urticacées est présente partout dans le monde, mais la grande ortie ou ortie dioïque (*Urtica dioica* L) est plus commune de toutes. La petite ortie ou ortie brûlante (*Urtica urens* L) se trouve également dans toute l'Europe bien qu'elle soit un peu plus localisée. Ces orties sont toutes piquantes et sont dénommées les orties vraies et possèdent sept fois plus de vitamines C que l'orange. Ce sont des plantes herbacées à feuilles opposées de forme elliptiques, dentées, qui poussent sur les sols riches. Toute la plante est recouverte de poils urticants.

Les fleurs mâles et feuilles sont séparées, soit sur le même pied (plantes monoïques) soit sur des pieds différents (plantes dioïques). Les fleurs femelles sont verdâtres et pendantes, réunies en inflorescences plus ou moins serrées. Les fleurs mâles sont jaunâtres et ont un port plus horizontal et étalé ou en épi.

### I.8.2- Propriétés

L'ortie possède des propriétés très variées : Antianémique, antidiabétique, astringent, dépuratif, diurétique, galactagogue, hémostatique, révulsif, diététique, hépatoprotecteur, tonique

astringent, arrête les hémorragies, antiallergique, réduit l'hypertrophie de la prostate (racine) anti –inflammatoire et les feuilles servent à l'obtention industrielle de la chlorophylle [41].

## **I.9- Méthode d'extraction**

### **I.9.1- Bref historique de l'extraction**

Si la bibliographie résultant de mot clef « extraction » révèle un très grand nombre de travaux, aucun d'entre eux ne concerne directement notre approche de l'extraction de la matière végétale, très peu d'entre eux concernent plus particulièrement le domaine des réactions de synthèse. En effet, l'extraction est présentée la plupart du temps, comme un procédé de séparation par lequel un matériau peut être traité par différentes méthodes.

Sur le plan historique, le développement des procédés d'extraction a ses origines dès l'antiquité. Par exemple, les colorants ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme. Des fragments de tissus teints à partir de garance, daté de 3500 ans avant JC, ont été découverts dans les ruines de certaine civilisation indienne.

Plus tard, au cours du 18<sup>ème</sup> siècle, commence l'utilisation de solvants d'origine pétrochimique pour extraire les matières naturelles. En France, a été breveté par E. Deiss en 1855, un procédé pour extraire la graisse à partir d'arêtes, d'os de bois qui utilise du désulfite de carbone comme solvant. Une année plus tard, le même auteur a développé une méthode pour l'extraction des huiles de graines et il a construit une usine productrice d'huile d'olive à Marseille [42].

### **I.9.2- Méthode et équipement d'extraction**

Les technologies d'extraction des substances aromatiques naturelles ont fait des avancées inattendues par la mise en œuvre de procédés basés sur de nouveaux solvants, de nouveaux transferts de technologie ou de pures innovations.

Avant l'extraction proprement dite, il existe une préparation de la matière, s'il s'agit de végétaux, la qualité de l'extraction peut être très variable en fonction de la récolte et plus particulièrement la précision temporelle de celle-ci dans l'année ainsi que dans la journée (selon le degré d'ensoleillement, d'humidité, de température...). Certains facteurs influençant l'extraction sont aussi prépondérants :

- La nature du végétal
- La partie du végétal utilisée (bourgeons, fleurs, bois...)

- L'action choisie : mécanique (hachage, broyage...)
- Chimique (dessiccation, macération...) [43].

### - **Extraction par entraînement à la vapeur d'eau**

Dans ce système d'extraction, le matériel végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés volatils sont condensées puis décantées. L'injection de vapeur se fait à base de l'alambic.

Actuellement la technique la plus utilisée ressemble beaucoup à la précédente. Elle consiste à introduire la vapeur d'eau générée par une chaudière au dessous de la matière végétale contenus dans un alambic. A son passage, la vapeur d'eau entraine l'huile essentielle des plantes pour être condensée et séparée dans un séparateur des phases. Au niveau du laboratoire, la vapeur est générée dans un premier ballon et acheminée verticalement entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et évite donc la formation de certains artefacts [44].

### - **Infusion**

Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur les plantes (ou encore à jeter les plantes dans le récipient contenant de l'eau bouillante) au moment précis où l'eau entre en ébullition. On couvre le récipient et on laisse infuser le temps nécessaire. Le temps d'infusion est variable suivant la nature de la plante: de dix minutes à une heure ; il va de soi que celle des plantes à tissus plus épais (racines, tiges). C'est par l'infusion que sont traitées les plantes médicinales les plus couramment utilisées : camomille, menthe thé tilleul, verveine ...etc.

### - **Décoction**

Cette préparation s'opère en faisant bouillir les plantes, le plus souvent dans de l'eau, parfois dans alcool. Elle convient surtout aux écorces, aux racines, tiges et fruits.

On laisse bouillir pendant un temps plus ou moins long selon les espèces, en général de 10 à 30 minutes. Pour extraire le plus possible de principes actifs, il faut avoir soin de couper les plantes en menus morceaux, puis de passer la tisane en exprimant.

La différence entre décoction et infusion, c'est la température à laquelle les substances sont extraites d'une matrice naturelle (feuille, fleur, écorce...). Pendant la décoction, l'ébullition est maintenue et la température est donc maximale alors que l'infusion est réalisée à partir



d'une eau, éventuellement très chaude, dans laquelle on plonge la plante. On ne maintient pas le chauffage pendant l'infusion. On extrait moins de substances lors d'une infusion, et on risque moins de décomposer les substances lors d'une infusion, et on risque moins de décomposer les substances extraites si elles sont thermiquement peu stables, comme le sont de nombreux produits naturels.

### - **Macération**

Très simple, cette préparation s'obtient en mettant les plantes en contact, à froid, avec un liquide quelconque. Ce liquide peut être du vin, de l'alcool ou de l'huile. Le temps de contact est parfois très long. Les macérations à l'eau, plus rarement employées, car elles ont l'inconvénient de fermenter facilement, ne doivent pas de toute manière, excéder une dizaine d'heures.

### - **Extraction à reflux**

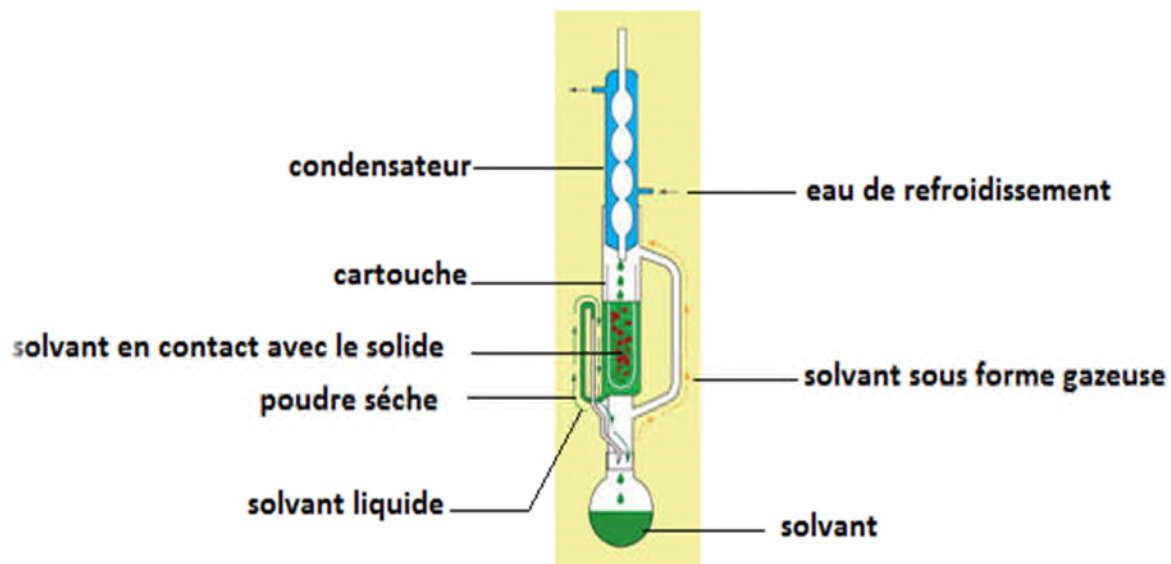
Cette méthode consiste à mettre la poudre des plantes dans de l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition.

Ce dernier empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans le vase à réaction (souvent un ballon), du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois, les gaz refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissant par retomber dans le vase à réaction.

### - **Extraction au Soxhlet**

Une des méthodes d'extraction les plus utilisées est l'extraction au Soxhlet. Elle est particulièrement adaptée pour les échantillons qui présentent de faibles rendements d'extraction car elle permet d'extraire de grandes quantités d'échantillon. L'échantillon est introduit dans un filtre et le tout est placé dans le réservoir du Soxhlet (figure I.9), le solvant est placé dans le ballon sous jacent et chauffé jusqu'à sa température d'ébullition. Après évaporation, le solvant se condense sur le réfrigérant en verre et tombe dans le réservoir. Lorsque ce dernier est plein, le solvant se déverse dans le ballon, et un nouveau cycle recommence. Les durées d'extraction varient de 1 à 24 h, la quantité d'échantillon de 1g à 50g, le type et la quantité de solvant varient de 150 à 300 ml. Les solvants les plus utilisées sont le

dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, l'hexane, le mélange hexane/acétone ou le méthanol [45].



**Figure I.9** : schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet [45].

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric circles in different shades of blue. These circles are arranged in a vertical line, with the largest at the top and bottom, and a smaller one in the middle. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the circles and the text.

*Chapitre II :*

*Conditions et méthodes  
expérimentales*

## II.1- Conditions expérimentales

### II.1.1- Cellule électrochimique

L'électrosynthèse et toutes les mesures électrochimiques sont réalisées dans un récipient en verre où on introduit une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. Les mesures sont effectuées à une température ambiante et dans un milieu aéré (Figure II.1).

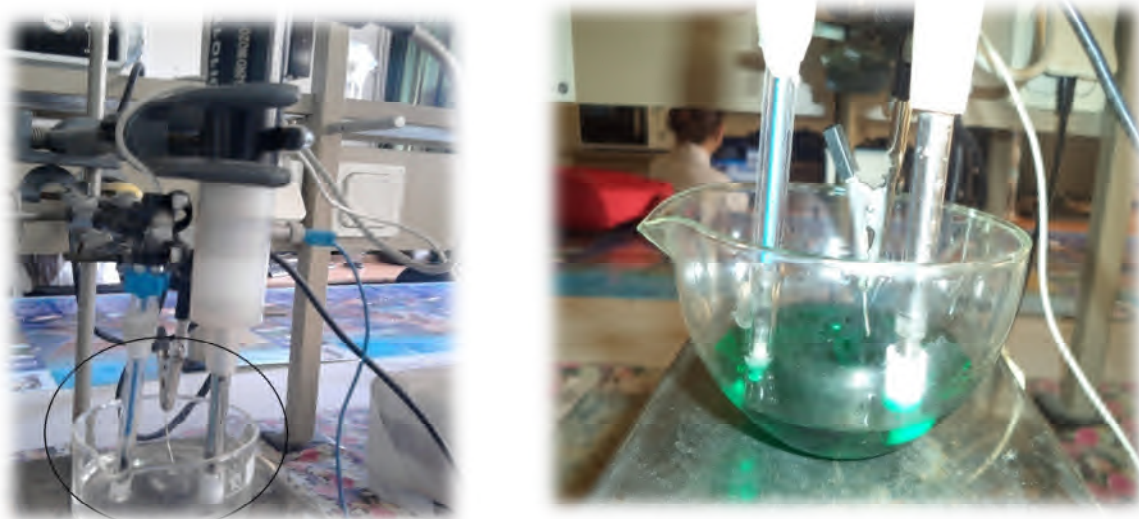


Figure II .1 : schéma de la cellule électrochimique.

### II-1-2. Electrodes

D'une manière générale, un processus électrochimique se fait à l'aide d'un dispositif à trois électrodes qui est constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une contre électrode. Dans ce qui suit nous présentons un aperçu sur les principales caractéristiques de chaque type d'électrode.

#### a) Electrode de travail (ET)

Nous avons utilisé comme électrode de travail un substrat en graphite, cette électrode est à disque tournant de section cylindrique la surface latérale du cylindre est enrobée avec l'araldite et insérée en force dans un tube en téflon de tel façon qu'uniquement la section circulaire de surface  $0,283 \text{ cm}^2$  est exposée à la solution électrolytique (figure II.2).

Avant chaque électrosynthèse, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif de grade de plus en plus fin.

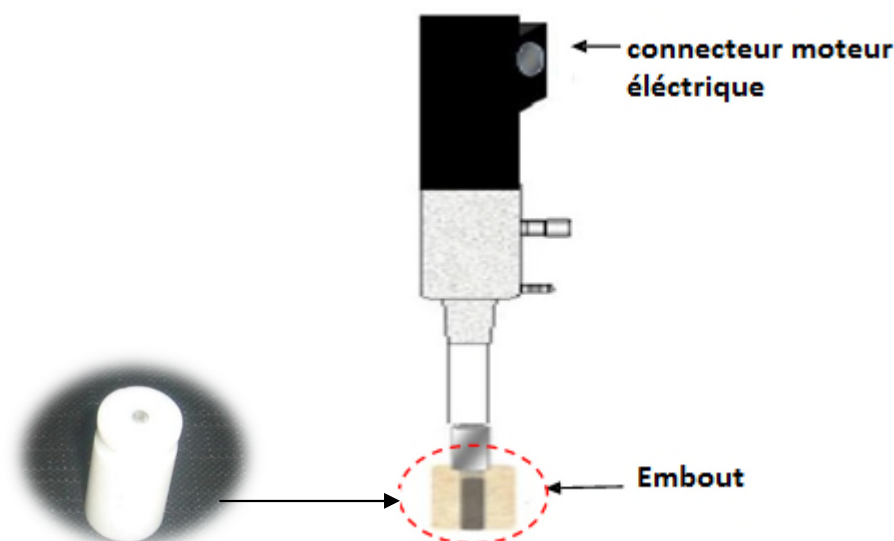


Figure II.2 : schéma de l'électrode à disque tournant (EDI).

### b) Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence est généralement une électrode idéalement non polarisable, caractérisée par un potentiel constant quelque soit le courant qui le traverse. L'électrode de référence est placée plus près de celle de travail afin de diminuer les erreurs. Elle est utilisée pour servir de référence aux potentiels mesurés, pour éviter toute contamination de cette électrode. Au cours de notre étude, nous avons utilisé une électrode au sulfate saturé en  $K_2SO_4$  (ESS), schématisée par la chaîne électrochimique :  $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$  saturé.

### c) Contre électrode (CE)

La contre électrode est une grille de platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique. Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique, très concentrées au voisinage de l'électrode de travail.

## II.1.3- Solution électrolytique

### a) Milieu d'électrodéposition du cuivre

L'électrodéposition du cuivre sur l'électrode de carbone graphite est réalisée dans une solution aqueuse de sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  (99%) de 0,1M, de sulfate de cuivre  $CuSO_4$  (99%) de 0.5M acidifiée par  $H_2SO_4$ , pH=2.

**b) Milieu d'électrodéposition de nickel :**

Le dépôt de nickel sur l'électrode de carbone graphite, a été conduit dans une solution aqueuse de Sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (99%) de 0,1M, de l'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$ (99%) 0,1M et de sulfate de nickel  $\text{NiSO}_4$  (98.5%) 0,5M, pH=6.

**c) Milieu d'électrodéposition de l'alliage Cu/Ni**

L'électrodéposition de l'alliage sur l'électrode de graphite est réalisée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$ (99%) de 0,02M, de citrate de trisodium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NA}_3\text{O}_7$  de 0,2M contenant le sulfate de nickel  $\text{NiSO}_4$ (98.5%) à différentes concentrations en ions nickel. Le pH de la solution est ajusté à 6 par ajout de NaOH.

**d) Milieu de réduction des ions nitrate et nitrite**

La réduction des ions nitrate et nitrite sur les différentes électrodes est effectuée dans différents milieux :

- Milieu acide est constitué de 0,2M d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$ , de 0,2 M de perchlorate de sodium  $\text{NaClO}_4$  (99,5%) et de différentes concentrations de nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  d'une part et de nitrite de sodium d'autre part, pH=1.
- Milieu basique est constitué de 0,1M d'hydroxyde de sodium (97%), de 0,2M de perchlorate de sodium  $\text{NaClO}_4$  (99,5%) et de différentes concentrations de nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  d'une part et de nitrite de sodium d'autre part, pH=13.1.
- Milieu neutre non tamponné est constitué de 0,2M de perchlorate de sodium  $\text{NaClO}_4$  (99,5%) et différentes concentrations de nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  d'une part et de nitrite de sodium d'autre part, pH=9,8

L'unique solvant employé pour toutes les solutions électrolytiques présentées ci-dessus était l'eau distillée.

**II.2- Extraction à reflux de l'ortie****a) Protocole de l'extraction**

- La plante d'ortie (figure II.3), fraîchement récoltée, est lavée et laissée sécher à l'étuve à température de 60°C pour éliminer toute trace d'eau.



**Figure II.3 :** La plante d'ortie

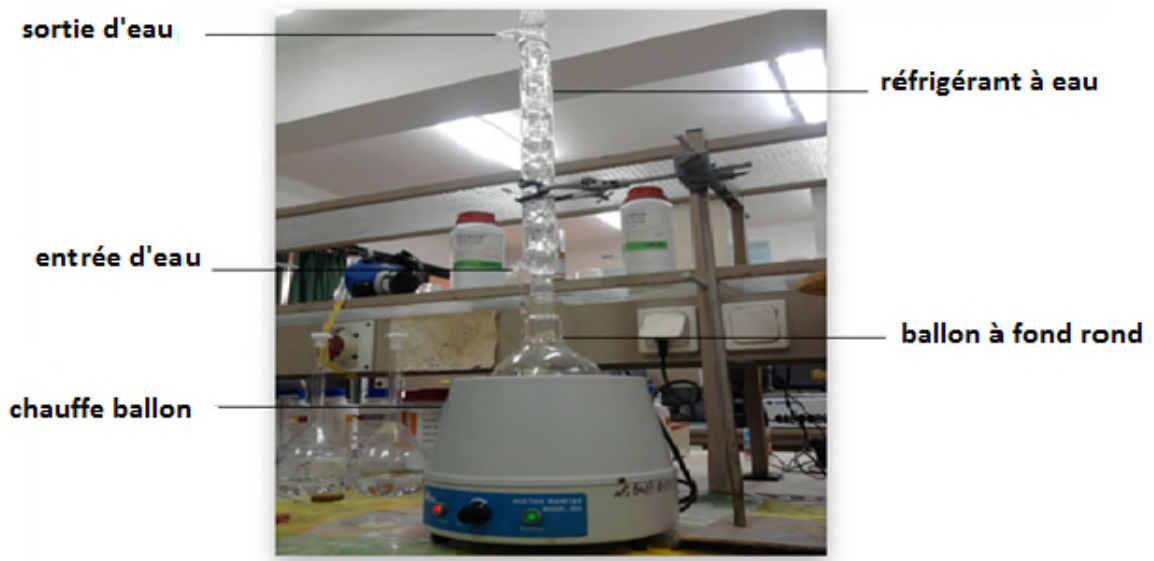
- Broyage de la plante séchée à l'aide d'un moulin à café.



**Figure II.4 :** Broyage de l'ortie

- 10g de plante séché rendu en poudre sont placés dans un ballon contenant 100 ml d'eau distillée et l'ensemble est porté à l'ébullition pendant 1heure à l'aide d'un chauffe ballon. Les vapeurs chargées d'huile, en traversant un réfrigérant se condensent (figure II.5).





**Figure II.5 :** Extraction à reflux de l'ortie.

- L'échantillon est laissé macérer durant une nuit.

#### **b) Filtration sous vide**

La filtration sert à séparer un mélange hétérogène liquide/solide. Le principe de cette séparation repose sur la granulation des composants.

La filtration est réalisée dans un Büchner, entonnoir à fond plat perforé que l'on recouvre d'un papier filtre. Le Büchner est placé sur une fiole à vide reliée à une pompe à eau (figure II.6).



**Figure II.6:** Filtration sous vide.

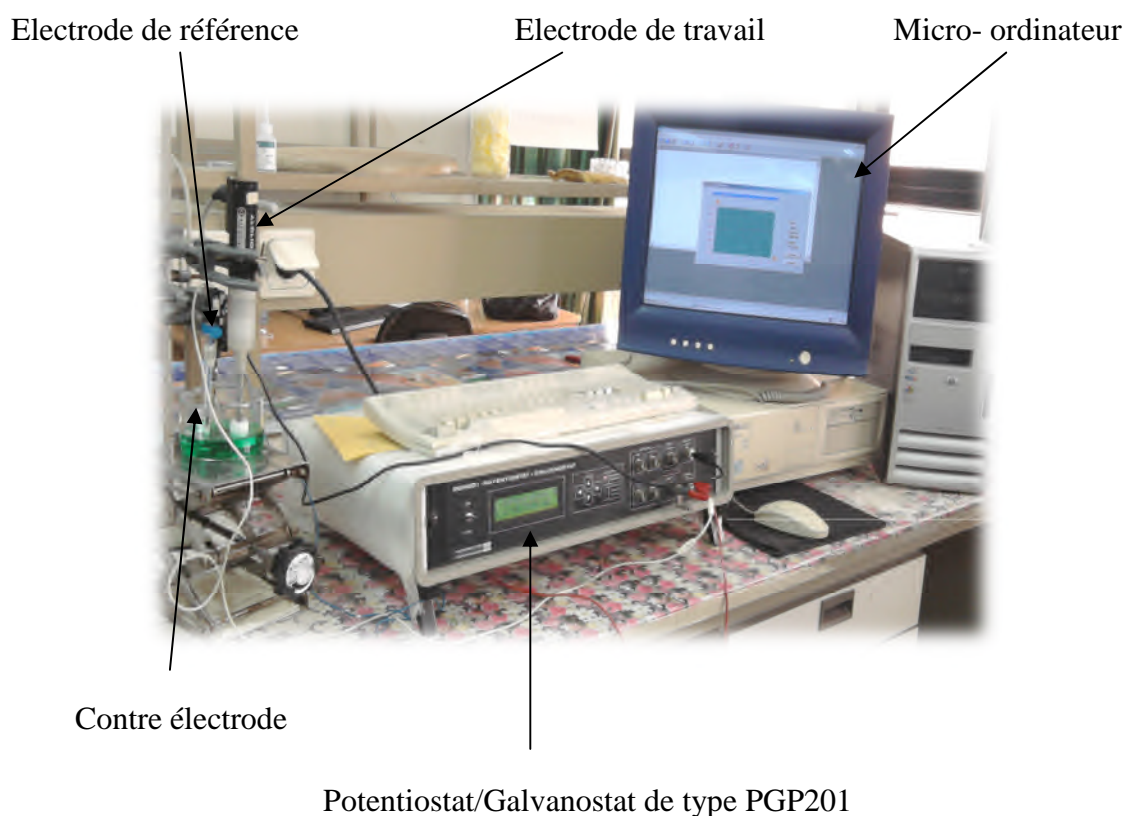
L'extrait en solution est conservé dans une bouteille fumée dans un réfrigérateur.



## II.2- Dispositif électrochimique

Le dispositif électrochimique utilisé pour les mesures stationnaires et quasi- stationnaires est représenté sur la figure II.7. Ce montage comporte un Potentiostat/Galvanostat de type PGP201 « Tacussel » permettant d'imposer selon la fonction qui lui assigné une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au Potentiostat/Galvanostat, qui est gouverné par un micro-ordinateur HP muni d'un logiciel d'application « volta master 1 ». Ce logiciel contrôle l'ensemble des fonctions du PGP201 et permet de traiter les courbes expérimentales obtenues.



**Figure II.7 :** Schéma du montage expérimental.

Le second dispositif est constitué d'un seul appareil de mesure de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES pour les mesures chronoampérométriques, chronopotentiométriques et de voltamétrie cyclique dans un large domaine de vitesses de balayages.



**Figure II.8 :** Dispositif expérimental de type AUTOLAB.

### **II.3- Méthodes électrochimiques utilisées**


Les méthodes électrochimiques utilisées pendant notre étude sont la chronoampérométrie et la voltammétrie cyclique.

#### **II.3.1- Chronoampérométrie**

La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail une tension constante et à étudier l'évolution du courant en fonction du temps. La tension  $E$  appliquée est choisie sur la courbe courant-tension dans une zone où il y a dépôt de l'alliage Cu-Ni.

#### **II.3.2- Voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique est une méthode qui consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel  $E$  variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale (la valeur initiale, dans nos expériences, est le potentiel d'abandon de l'électrode de travail) et à enregistrer la réponse en courant. Les courbes de polarisation  $I=f(E)$  (ou courbe intensité-potential) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimique mis en jeu [46, 47].

The page features a decorative graphic on the right side consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. These circles are connected by thin blue lines that form a triangular shape. The top-left and bottom-right lines extend towards the corners of the page.

*Chapitre III :*  
*Résultats et discussion*

### III.1- Electrodéposition des différents métaux et alliages sur le carbone graphite et étude de leur comportement électrocatalytique

#### III.1.1- Essais préliminaires d'électrolyse de cuivre, de nickel et d'alliage cuivre- nickel :

Une étude préliminaire menée par voltampérométrie cyclique a été consacrée à l'électrodéposition de cuivre, nickel et l'alliage cuivre-nickel sur un substrat de carbone graphite (CG). L'électrodéposition de cuivre est effectuée dans une solution aqueuse acidifiée par ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 2$ ) contenant 0,1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0,5M de  $\text{CuSO}_4$ . Le dépôt de nickel est réalisé dans une solution d'acide borique (0,2 M) en présence de 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , conformément aux travaux antérieurs réalisés sur des électrodes métalliques classiques [48, 49].

L'alliage Cu-Ni est déposé dans une solution contenant 0,2 M de citrate de trisodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ), 0,7 M de  $\text{NiSO}_4$  et 0,02M de  $\text{CuSO}_4$ , le pH est ajusté à 6 par addition de NaOH. Il est à noter que la différence de potentiel de réduction de Cu ( $E_0 = 0,34 \text{ V}_{\text{ENH}}$ ) et Ni ( $E_0 = -0,25 \text{ V}_{\text{ENH}}$ ) est grande, dans ce cas, le dépôt d'alliage nécessite un agent complexant pour  $\text{Cu}^{2+}$  dans le bain d'électrolyse, et le citrate est bien indiqué [50, 51] en raison de sa capacité de brillantage et de nivellement, de son pouvoir tampon et de sa faible toxicité. En outre, la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution d'électrolyse est choisie pour être relativement plus élevée que celle des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , afin de compenser la réduction thermodynamique de  $\text{Ni}^{2+}$  moins favorable de sorte que Ni se dépose avec Cu [52].

Chaque courbe de polarisation est obtenue en balayant le potentiel à partir du potentiel d'abandon de l'électrode de travail vers des potentiels négatifs jusqu'à  $-1,8 \text{ V}_{\text{ESS}}$  à une vitesse de balayage de 1 mV/s.

La figure III.1a (A) présente les courbes de polarisation (i-E) obtenues en milieu sulfaté en absence et en présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Le balayage en tension montre que le courant demeure très faible en absence des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Cependant, quand les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont présents dans la solution, le courant croît à partir de  $-0,3 \text{ V}$  et correspond à la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Nous obtenons un dépôt de cuivre, de couleur rouge brique (figure III.1 (B)), recouvrant toute la surface de l'électrode de CG (CG/Cu).

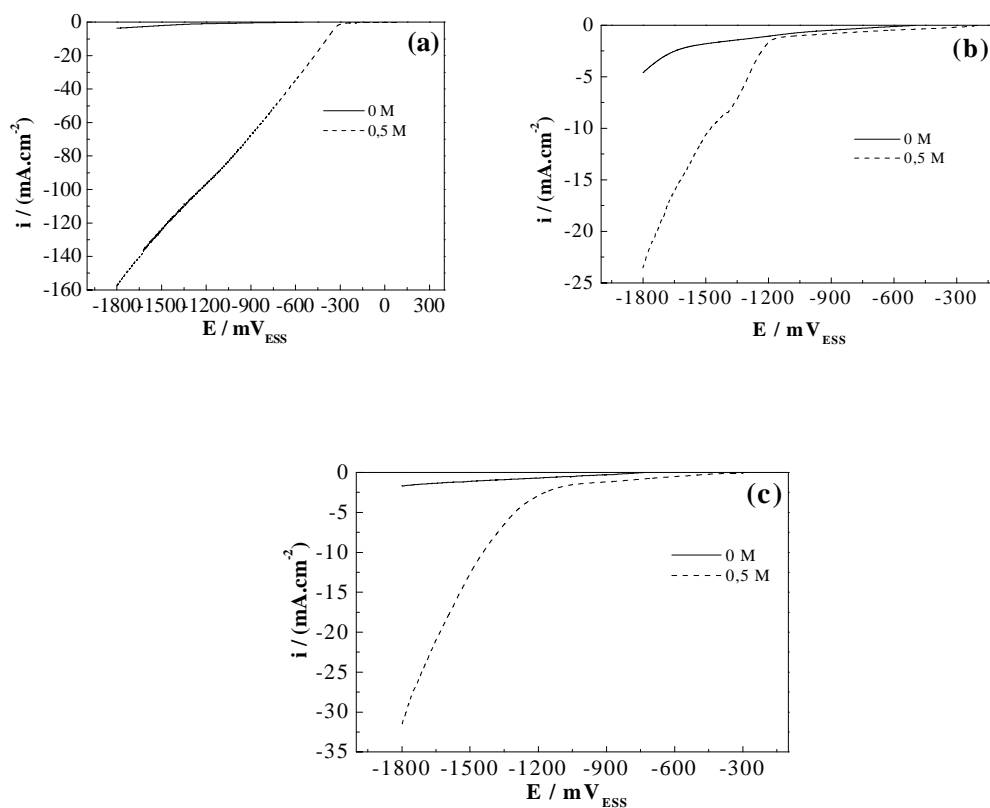
Quand la solution ne contient pas d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  (figure III-1b), les courants enregistrés assez faible montrant la conductivité de l'électrode de travail, débutent à partir d'un potentiel proche de celui de la réduction de l'oxygène dissous ( $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 0,314 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ). Les courants suivants en allant de plus en plus vers des potentiels plus cathodiques, sont attribués à la fois à

la réduction de l'oxygène et au dégagement d'hydrogène ( $E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,979V_{\text{ESS}}$ ). L'addition des ions  $\text{Ni}^{2+}$  à la concentration de 0,5 M entraîne une modification notable de l'allure du voltampérogramme. En présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  cette courbe présente un petit palier de réduction aux environs de  $-1300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$  attribué à la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en nickel métallique qui se dépose à la surface de l'électrode ( $E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = -0,965 V_{\text{ESS}}$ ). Dans ce cas aussi, cette réduction est en compétition avec la réduction des protons et de l'oxygène dissout. Si nous comparons les deux courbes précédemment décrites, en absence et en présence de Ni, nous confirmons que le palier obtenu en présence des ions  $\text{Ni}^{2+}$  est bien dû à leur réduction. Dans ces conditions, nous obtenons un dépôt gris (figure III.1 (B)) de nickel recouvrant toute la surface de l'électrode CG (CG/Ni).

Pour le cas de la courbe courant-potentiel relative au dépôt de d'alliage Cu-Ni (figure III-1c), en partant du potentiel d'équilibre en direction des potentiels plus négatifs (cathodiques) aucun courant notable n'est enregistré jusqu'à un potentiel de  $-1,2 V_{\text{ESS}}$  où nous notons une augmentation brutale du courant cathodique correspondant à la réduction simultanée des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour former l'alliage Cu-Ni de couleur marron (figure III.1 (B)) recouvrant toute la surface de CG (CG/Cu-Ni (I)).

Dans ce travail, l'alliage CG/Cu-Ni est testé dans la réduction des ions nitrate et nitrite. A titre de comparaison, les dépôts de Ni et Cu sont également testés.

(A)



(B)

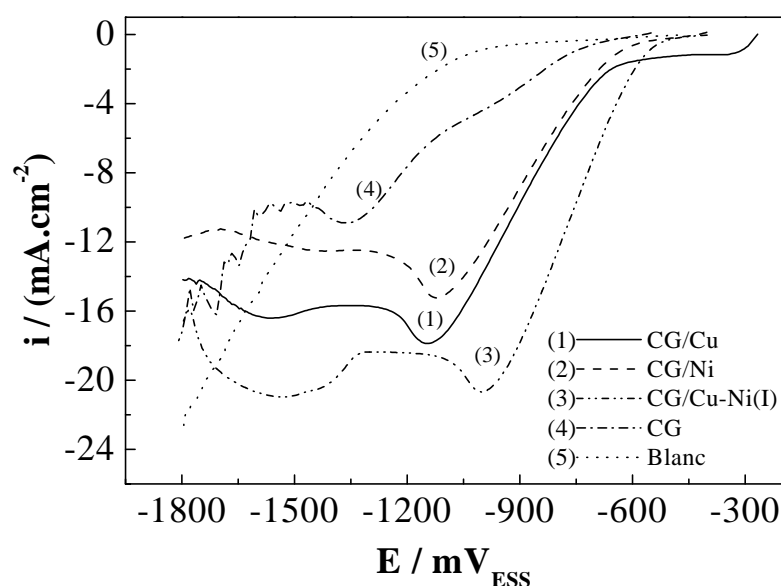


**Figure III.1:** (A) Courbes de polarisation voltampérométrique obtenue sur CG dans les solutions : (a)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,1M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (PH=2) en absence et présence de 0,5M de  $\text{CuSO}_4$ , (b)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.1M ;  $\text{H}_3\text{Bo}_4$  à 0,2M en absence et présence de 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , (c)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  à 0,2M ; en absence et présence de 0,5M  $\text{NiSO}_4$  et 0,02M  $\text{CuSO}_4$ .  $v_b = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (B) photos numériques des différents dépôts obtenus sur le CG.

### III.1.2- Comportement électrocatalytique des électrodes CG, CG/Cu, CG/Ni et CG/Cu-Ni(I) vis-à-vis de la réduction des ions nitrate en milieu acide

Le comportement électrocatalytique des différentes électrodes a été étudié par voltamétrie cyclique vis-à-vis de la réduction des ions nitrate dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M et  $\text{HClO}_4$  0,1M contenant  $4 \cdot 10^{-2}$  M de nitrates de sodium, en appliquant une vitesse de balayage de 8,33 mV/s (figure III.2). D'après les courbes enregistrées, nous notons l'apparition de deux pics de réduction sur toutes les électrodes étudiées. Cependant, nous constatons une différence notable sur l'évolution du premier pic. En effet, les voltampérogrammes de réduction des ions nitrate sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) exhibe un meilleur potentiel de réduction d'environ -0,998 mV<sub>ESS</sub> comparativement aux électrodes de CG/Cu, CG/Ni et CG qui enregistrent des pics à -1,145mV<sub>ESS</sub>, -1,125 mV<sub>ESS</sub> et -1,368 mV<sub>ESS</sub>, respectivement. Il est aussi à noter que le premier pic de réduction apparaît avant la réduction des protons.

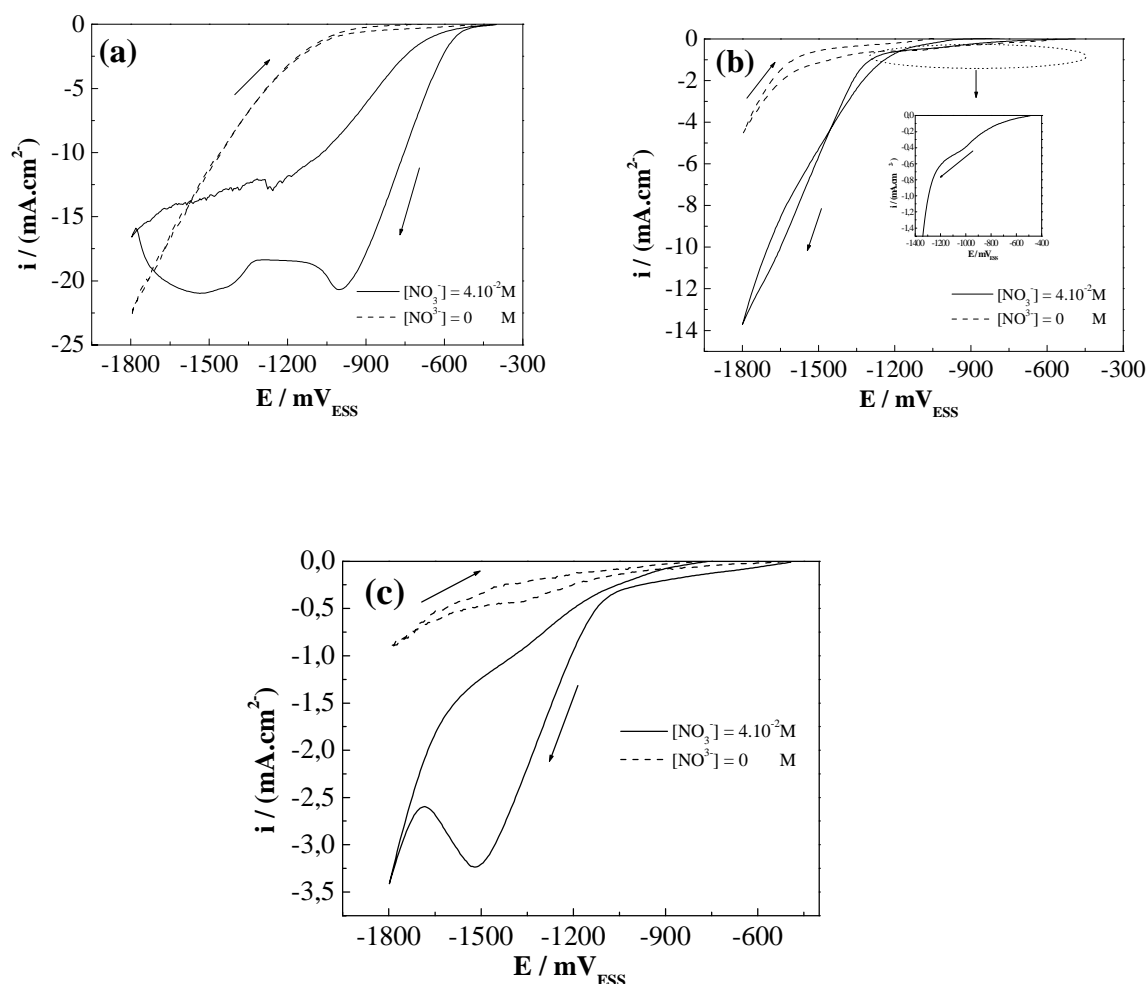
En absence de  $\text{NO}_3^-$ , seule la réaction d'évolution de l'hydrogène, débutant à -1,02 V<sub>ESS</sub> génère un courant de réduction.



**Figure III.2 :** Voltampérogrammes obtenus à des électrodes de CG, CG/Cu, CG/Ni et CG/Cu-Ni(I) dans une solution  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M en absence (blanc) et en présence de  $4 \cdot 10^{-2}$  M de nitrate.  $v$  : 8,33 mV/s.

### III.1.3- Comportement électrocatalytique de l'électrode CG/Cu-Ni(I) vis-à-vis de la réduction de $\text{NO}_3^-$ dans les milieux acide, basique et neutre non tamponné

Les figures ( III.3a, b et c ) montrent les voltampérogrammes de réduction des ions nitrates en milieu acide, basique et neutre non tamponné, obtenus en faisant un balayage en potentiel, du potentiel d'abandon vers les potentiels les plus négatifs ( $-1,8 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ). En présence de  $\text{NO}_3^-$ , une vague de réduction apparaît à des potentiels plus cathodiques  $-1,0 \text{ V}_{\text{ESS}}$  et  $-1,5 \text{ V}_{\text{ESS}}$  dans les milieux basique et neutre non tamponné. Ce résultat confirme que l'électrode CG/Cu-Ni(I) présente des caractéristiques électrocatalytiques de réduction des ions nitrate en milieux alcalin et neutre.

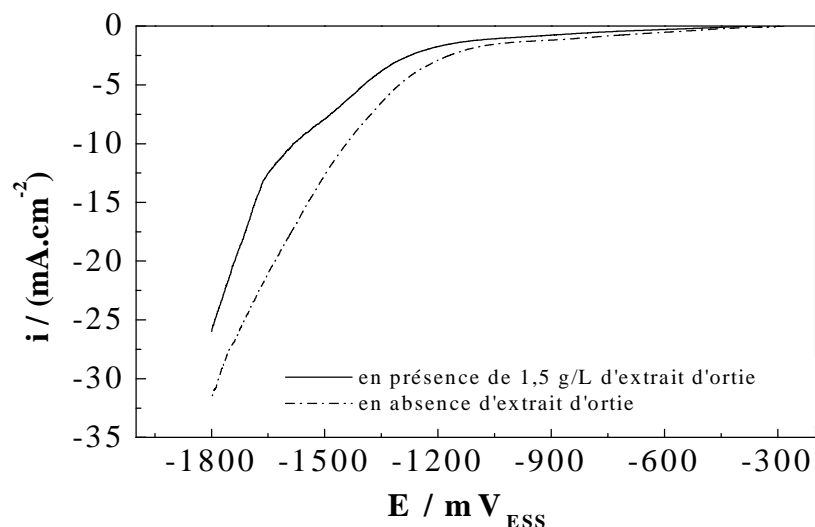


**Figure III.3 :** Voltampérogrammes obtenus à une électrode de CG/Cu-Ni(I) dans une solution : (a)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$  M, (b)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$  M, (c)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4.10^{-2}$  M.  $v = 8,33 \text{ mV/s}$ .



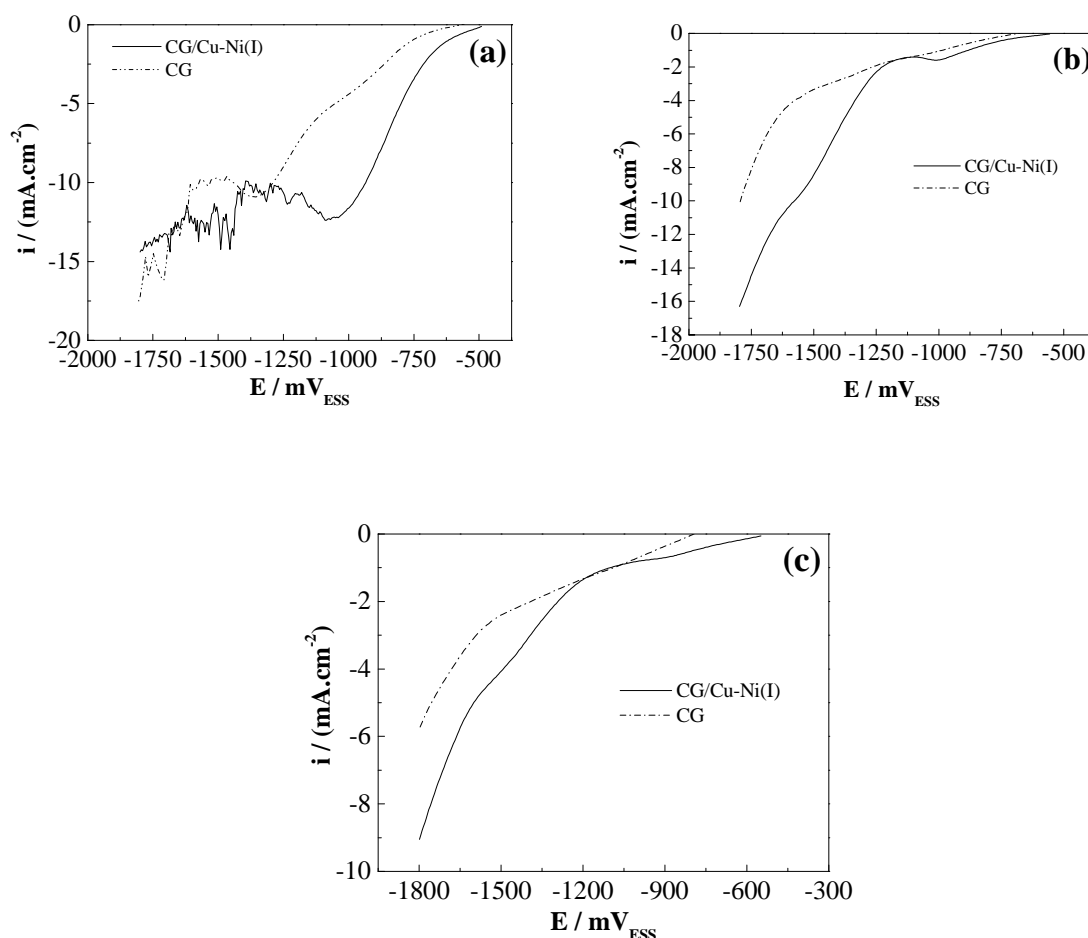
### III.1.4- Etude de l'électrodéposition par voltampérométrie de l'alliage Cu-Ni sur carbone graphite en présence de l'extrait d'ortie et de son comportement électrocatalytique

L'électrodéposition de l'alliage Cu-Ni sur la surface de carbone graphite est effectuée par un balayage de potentiel allant du potentiel d'abandon jusqu'à  $-1,8V_{ESS}$ , dans une solution de  $C_6H_5Na_3O_7$  0,2M contenant 0,02 M de  $CuSO_4$  et 0,5M de  $NiSO_4$ , en absence et en présence de 1,5g/L de l'extrait de la plante d'ortie (*L. Urtica dioica*) obtenu à reflux dans l'eau (Figure III.4). Nous remarquons que le courant enregistré diminue lorsque l'extrait d'ortie est présent dans le bain d'électrolyse, cela est probablement dû à l'inhibition de la réaction du dégagement d'hydrogène. En effet, Cet extrait de plante a été récemment testé sur la cinétique de l'évolution d'hydrogène sur le fer dans le milieu acide aéré et sur la cinétique de cémentation de cuivre sur le zinc [39, 40], il a été constaté qu'il ralentit la réaction de réduction du proton. L'avantage de ces composés est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers, renouvelables et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement, pour cette raison notre attention a été concentrée sur l'utilisation de ces produits naturels d'origine végétale en remplacement d'autres composés organiques habituellement utilisés dans l'amélioration des dépôts de métaux et d'alliages. De plus, en présence de cet extrait, un palier de réduction apparaît dans les environs de  $-1,4V_{ESS}$  à  $-1,6 V_{ESS}$ , correspondant à la réduction des ions  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ , alors que ce palier n'apparaît pas en absence de l'extrait dans la solution. Cela est donc dû à l'effet de dégagement d'hydrogène.



**Figure III.4 :** Courbes de polarisation voltampérométrique obtenue sur CG dans une solution de  $C_6H_5Na_3O_7$  0,2M contenant 0,02M de  $CuSO_4$  ; 0,5M de  $NiSO_4$  en absence et présence de 1,5 M de l'extrait d'ortie.  $V = 1mV/s$ .

Le comportement électrocatalytique, vis-à-vis de la réduction des ions nitrate, des électrodes CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de 1,5 g/L de l'extrait d'ortie et CG dans les milieux acide, basique et neutre non tamponnés a été évalué par voltamétrie cyclique (Figures III.5(a), (b) et (c)). Ces courbes de polarisation montrent que la présence de l'alliage sur l'électrode de graphite améliore la réaction de réduction des ions nitrates dans les trois milieux étudiés. Nous remarquons la présence de deux pics, le premier a lieu autour de  $-1V_{ESS}$  et le second autour de  $-1,5V_{ESS}$ , correspond à la réduction des ions nitrate par l'alliage cuivre nickel. Il est à noter que le dépôt de l'alliage obtenu en présence de l'extrait est très fin, et provoque son détachement sur la surface de CG après les testes de réduction uniquement en milieu acide. En comparaison, avec l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait (figure III.3), nous constatons que la réponse en réduction des ions nitrate en milieux basique et neutre est meilleure lorsque l'extrait d'ortie est présent dans l'alliage.



**Figure III.5 :** Voltampérommes enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) (obtenue en présence de 1,5 g/L de l'extrait d'ortie), dans une solution : (a)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M, (b)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M, (c)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M.  $v = 8,33$  mV/s.

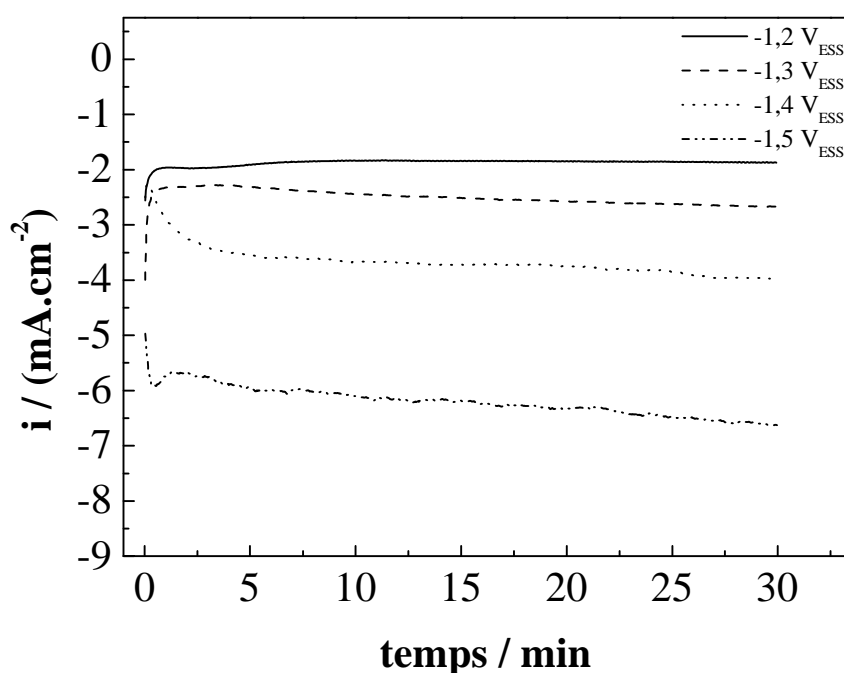
### III.2- Etude de l'électrodéposition par chronoampérométrie de l'alliage Cu-Ni sur le carbone graphite et de son comportement électrocatalytique

Dans cette partie, nous avons procédé à l'étude par chronoampérométrie, du processus d'électrodéposition de l'alliage Cu-Ni sur le graphite dans le milieu citrate en présence est en absence de l'extrait d'ortie. Nous avons également étudié l'effet du potentiel imposé sur la morphologie du dépôt et sa réponse en réduction électrocatalytique des ions nitrate et nitrite.

#### III.2.1- Effet du potentiel imposé

La Figure III.6 présente les courbes Chronoampérométrie enregistrées sur l'électrode CG dans le milieu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  0,2M contenant 0,02 M de  $\text{CuSO}_4$  et 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , en imposant

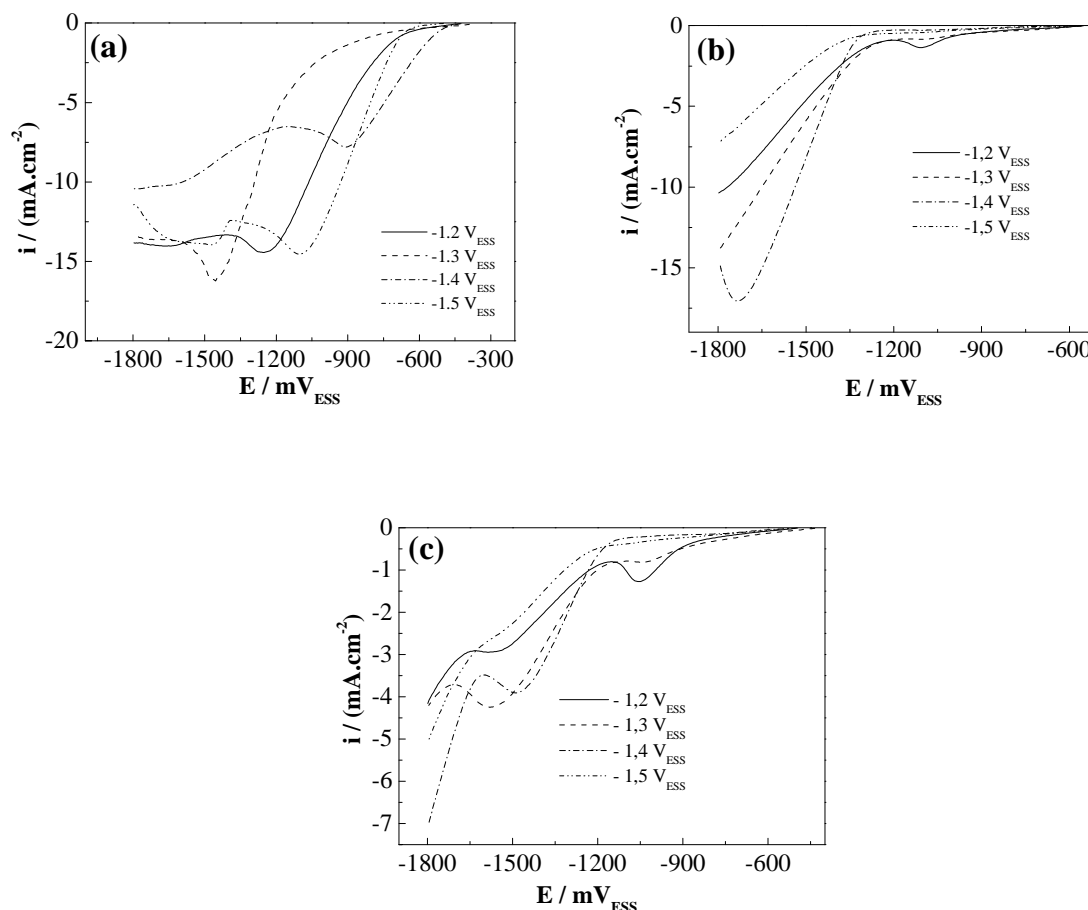
différents potentiels. Nous observons une diminution de la densité de courant des courbes du potentiel  $-1,2V_{ESS}$  jusqu'à  $-1,5 V_{ESS}$ . Un temps d'induction est toujours observé avec augmentation de la densité de courant au potentiel  $-1,4V_{ESS}$ , dû à la phase de nucléation. La stabilisation du courant indique un dépôt régulier de l'alliage sur la surface de carbone graphite. Nous remarquons aussi que toutes les courbes ont presque le même temps d'induction donc le dépôt prend le même temps de croissance des germes et leur recouvrement.



**Figure III.6 :** Courbes Chronoampérométriques obtenues, dans la solution d'électrodéposition  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  0,2M contenant 0,02 M de  $\text{CuSO}_4$  et 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , à différents potentiels imposés.

Pour ce qui est du comportement électrocatalytique de ces électrodes, la figure III.7 présente les voltampérogrammes de la réaction de réduction des ions nitrate. Il est à noter que l'allure de ces voltampérogrammes est la même pour toutes les électrodes étudiées, mais une différence notable sur le potentiel des pics de réduction des ions nitrate est observée. En effet, l'alliage obtenu au potentiel  $-1,4 V_{ESS}$ , exhibe un meilleur potentiel de réduction des ions nitrate dans les milieux acide, basique et neutre non tamponné. Dans ce cas ce potentiel ( $-1,4 V_{ESS}$ ) sera retenu pour la suite de ce travail.

Nous remarquons, qu'en milieu basique et neutre non tamponné, apparition d'un pic aux alentours de  $-1,1 \text{ V}_{\text{ESS}}$  sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue à  $-1,2 \text{ V}_{\text{ESS}}$ . Ce pic est attribué, d'après la littérature [17], à la réduction des oxydes métalliques.

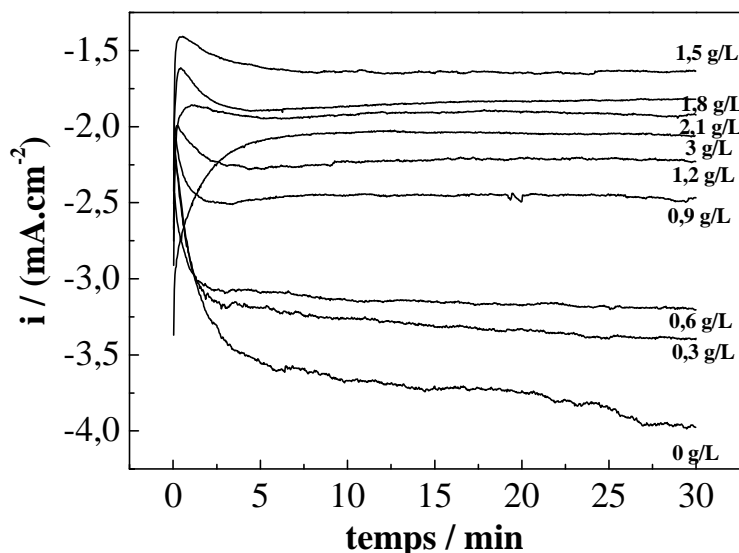


**Figure III.7 :** Voltampérogrammes enregistrés sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I), obtenues par chronoampérométrie à différents potentiels, dans une solution : (a)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M, (b)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M, (c)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M.  $v = 8,33 \text{ mV/s}$ .

### III.2.2- Effet de la concentration de l'extrait d'ortie

La Figure III.8 montre la variation de la densité de courant de dépôt de l'alliage de cuivre-nickel en fonction du temps pour plusieurs concentrations d'extrait d'ortie. Il est clair que le courant de dépôt augmente avec l'augmentation de la concentration d'extrait jusqu'à une concentration optimale en extrait d'ortie (1,5 g/L), puis le courant rechute. Cette augmentation de courant peut être expliquée par le processus d'inhibition de la réduction des protons qui s'effectue simultanément avec la réaction de réduction des espèces métalliques.

Nous remarquons, aussi, que le temps d'induction est le même pour toutes les concentrations cela veut dire que pour toutes ces concentrations, le dépôt prend le même temps d'induction.



**Figure III.8 :** Courbes Chronoampérométrie obtenues, dans la solution d'électrodéposition  $C_6H_5Na_3O_7$  0,2M contenant 0,02 M de  $CuSO_4$  et 0,5M de  $NiSO_4$ , au potentiel -1,4  $V_{ESS}$  et en présence de différentes concentrations de l'extrait d'ortie.

Dans un processus d'électrodéposition, les ions sont transférés jusqu'au substrat par migration, convection et diffusion. Ils croisent l'interface électrique lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement incorporés à la structure cristalline, l'étape finale étant la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la croissance de grains existants soit par la nucléation de nouveaux grains. Ces deux processus sont en compétition, dépendant des paramètres chimiques et électrochimiques, et influant essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts. Afin de pouvoir contrôler l'aspect morphologique des films électrodéposés, il est donc nécessaire d'identifier les mécanismes de nucléation intervenant dans une synthèse électrochimique ainsi que l'influence des différents paramètres, chimiques ou électrochimiques, sur cette nucléation.

La première interprétation de la croissance électrochimique en termes de modèle atomique considérait le substrat comme un monocristal exempt d'imperfections. Cette surface parfaite n'a pas de sites de croissance et la nucléation est la première étape du processus de déposition. Les premiers modèles de nucléation ont été décrits en 1930 par Erder-Gruz et Volmer

[53, 54]. En 1949, Frank mit en évidence que le substrat, décrit jusqu'alors comme une surface parfaite, a en réalité une multitude d'imperfections et de sites de croissance [55].

Cette considération a introduit un changement majeur dans l'interprétation théorique des processus de déposition et a induit la création de nouveaux modèles de nucléation.

Dans le cas de la croissance d'une multicouche polynucléaire, cas concernant l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque modèle de nucléation, deux types de nucléation peuvent être distingués :

- La nucléation instantanée : dans ce type de nucléation, tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition.
- La nucléation progressive : pour ce type de nucléation, le nombre de nucléi formés à la surface n'est pas à saturation et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de la déposition.

Bewick, Fleischmann et Thirsk ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans une électrodéposition multicouche polynucléaire grâce aux courbes chronoampérométriques, dans le cas d'un modèle de nucléation bidimensionnelle [56]. La relation théorique entre le courant et le temps pour la nucléation 2D est donnée par les équations suivantes :

Dans le cas d'une nucléation instantanée :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \frac{t}{t_{\max}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 - 1\right)\right] \quad (\text{III.1})$$

Dans le cas d'une nucléation progressive :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^3 - 1\right)\right] \quad (\text{III.2})$$

Avec :  $i_{\max}$  : courant maximum relevé sur la courbe  $i = f(t)$

$t_{\max}$  : temps auquel est relevé  $i_{\max}$  sur la courbe  $i = f(t)$

Scharifker et Hills ont par la suite développé, selon les travaux de Bewick et coll., la théorie des courbes chronoampérométriques appliquée à la nucléation tridimensionnelle [57]. Selon cette théorie, les relations existant entre le courant et le temps sont données par les formules suivantes :

Pour la nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_{\max}}} \left(1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right]\right)^2 \quad (\text{III.3})$$

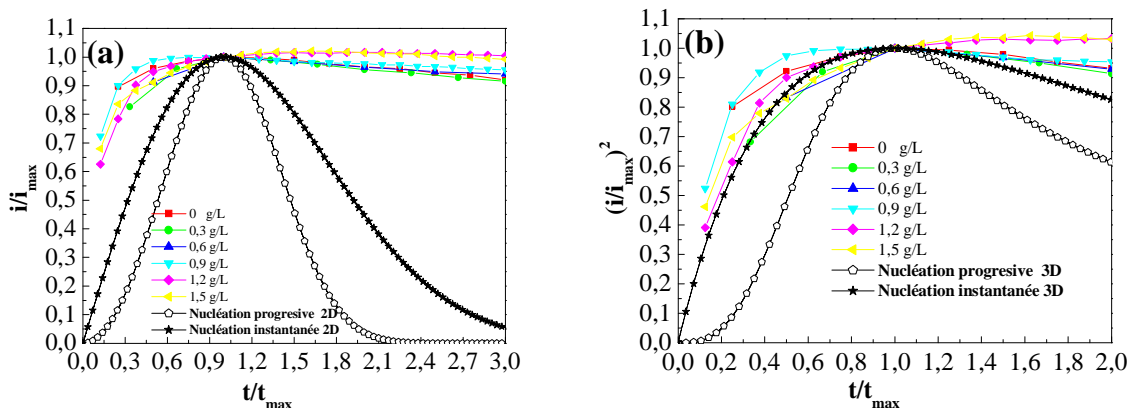
Et pour la nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t_{\max}} \left(1 - \exp\left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right]\right)^2 \quad (\text{III.4})$$

Les courbes chronoampérométriques obtenues (figure III.8) ont tout d'abord été comparées aux modèles théoriques de nucléation 2D (Figure III.9 (a)). Les tracés expérimentaux s'éloignent fortement des modèles théoriques, révélant que l'alliage Cu-Ni (I) ne fait pas intervenir une nucléation de type 2D et cela quelque soit la concentration de l'extrait d'ortie utilisée.

Une comparaison des courbes chronoampérométriques avec les modèles de nucléation 3D a donc été réalisée (Figure III.9 (b)).

Ces courbes montrent que l'électrodéposition de l'alliage Cu-Ni(I), à différentes concentrations de l'extrait d'ortie, fait intervenir une nucléation de type instantanée 3D à un potentiel de  $-1,4V_{\text{ESS}}$  et se rapproche du modèle théorique.



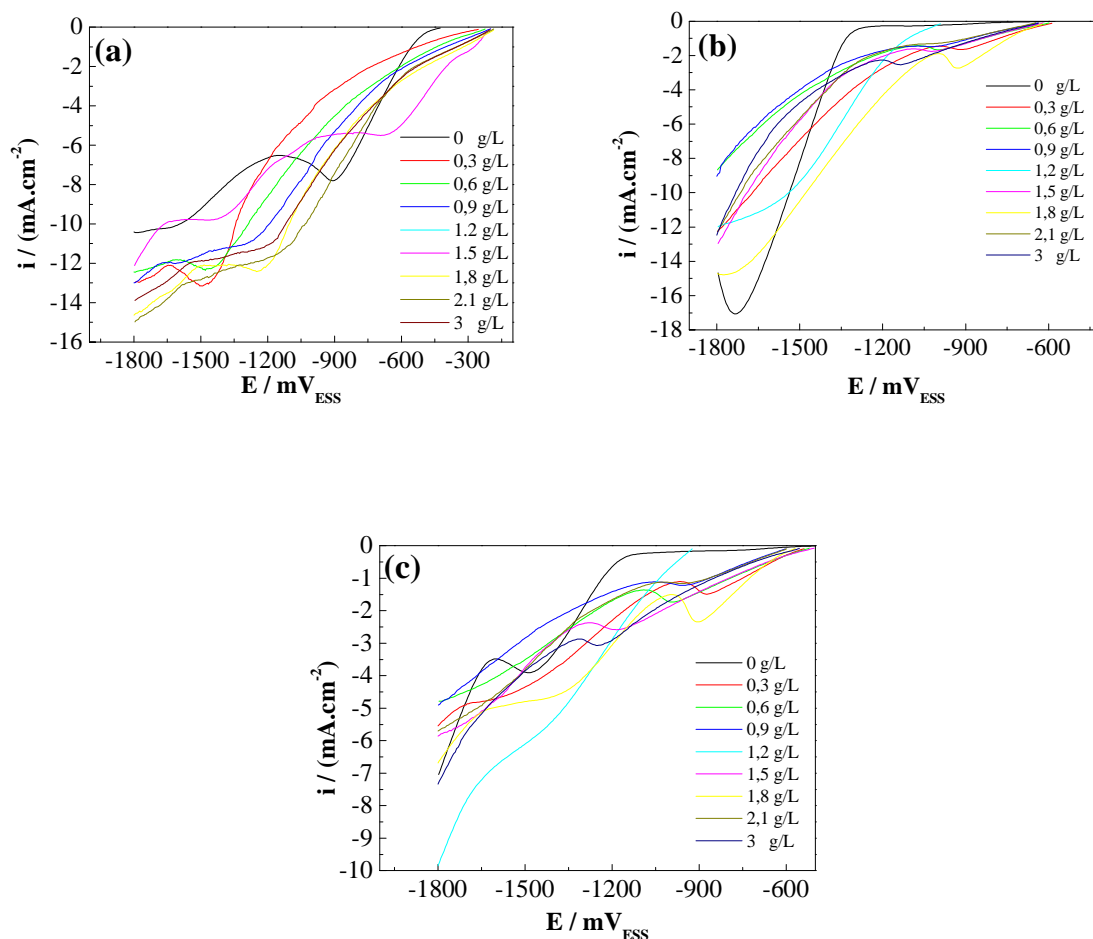
**Figure III.9 :** (a) Courbes de nucléation 2D  $i/i_{\max} = f(t/t_{\max})$ , (b) Courbes de nucléation 3D  $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$  obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur substrat carbone graphite au potentiel  $-1,4 V_{\text{ESS}}$ , dans la solution d'électrodéposition  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  0,2M contenant 0,02 M de  $\text{CuSO}_4$  et 0,5M de  $\text{NiSO}_4$ , en présence de différentes concentrations de l'extrait d'ortie.

Le Comportement électrocatalytique de ces électrodes, vis-à-vis de la réduction des ions nitrate dans les milieux acide, basique et neutre non tamponné, est également étudié.

La figure III.10 montre que la réponse de ces différentes électrodes dépend du milieu d'étude. En effet, en milieu acide (figure III.10(a)), le meilleur potentiel de réduction est enregistré sur l'alliage obtenu en présence de 1,5 g/L de l'extrait d'ortie. Cependant, le dépôt obtenu est

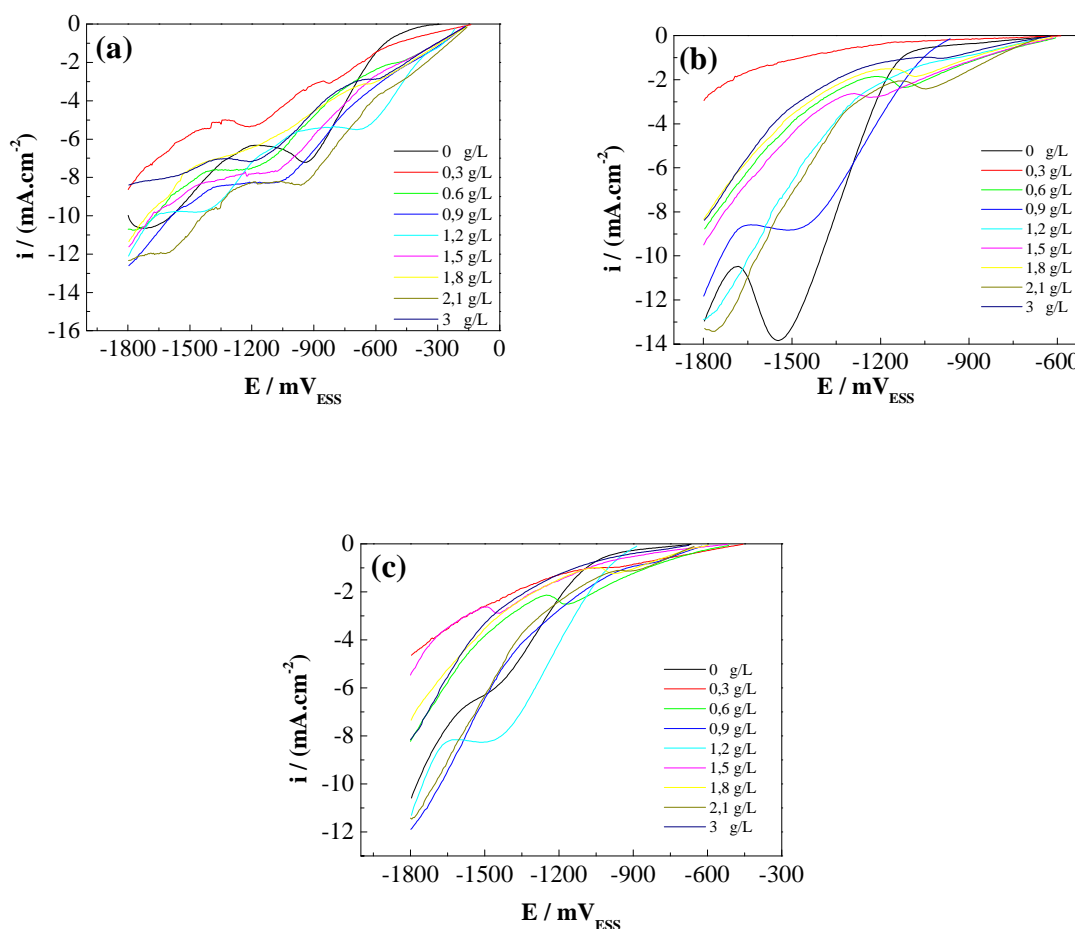


moins adhérent dans ce milieu acide, car l'épaisseur du film est très fine. Dans les milieux basique et neutre non tamponné (figure III.10(b) et (c)), un meilleur potentiel de réduction est enregistré sur l'alliage obtenu en présence de 1,2 g/L de l'extrait d'ortie. Ces concentrations seront retenues dans l'étude de la cinétique de la réduction des ions nitrate.



**Figure III.10 :** Voltampérométries enregistrées sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 V_{ESS}$  et en présence de différentes concentrations de l'extrait d'ortie), dans une solution : (a)  $NaClO_4$  0,2M +  $HClO_4$  0,1M +  $NaNO_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M, (b)  $NaClO_4$  0,2M +  $NaOH$  0,1M +  $NaNO_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M, (c)  $NaClO_4$  0,2M +  $NaNO_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M.  $v = 8,33$  mV/s.

Nous avons également vérifié le comportement électrocatalytique de ces électrodes, obtenues à différentes concentrations en extrait d'ortie, sur la réduction des ions nitrite. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.11. Dans ce cas aussi, le meilleur potentiel de réduction est enregistré sur l'alliage obtenu en présence de 1,2 g/L de l'extrait d'ortie pour les milieux acide et neutre. Cependant, en milieu basique, un meilleur résultat est enregistré quand l'alliage est obtenu en présence de 0,9 g/L de l'extrait d'ortie. Ces concentrations seront retenues dans l'étude de la cinétique de réduction des ions nitrite.



**Figure III.11** : Voltampérométries enregistreées sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$  et en présence de différentes concentrations de l'extrait d'ortie), dans une solution : (a)  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , (b)  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaOH}$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , (c)  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $v = 8,33 \text{ mV/s}$ .

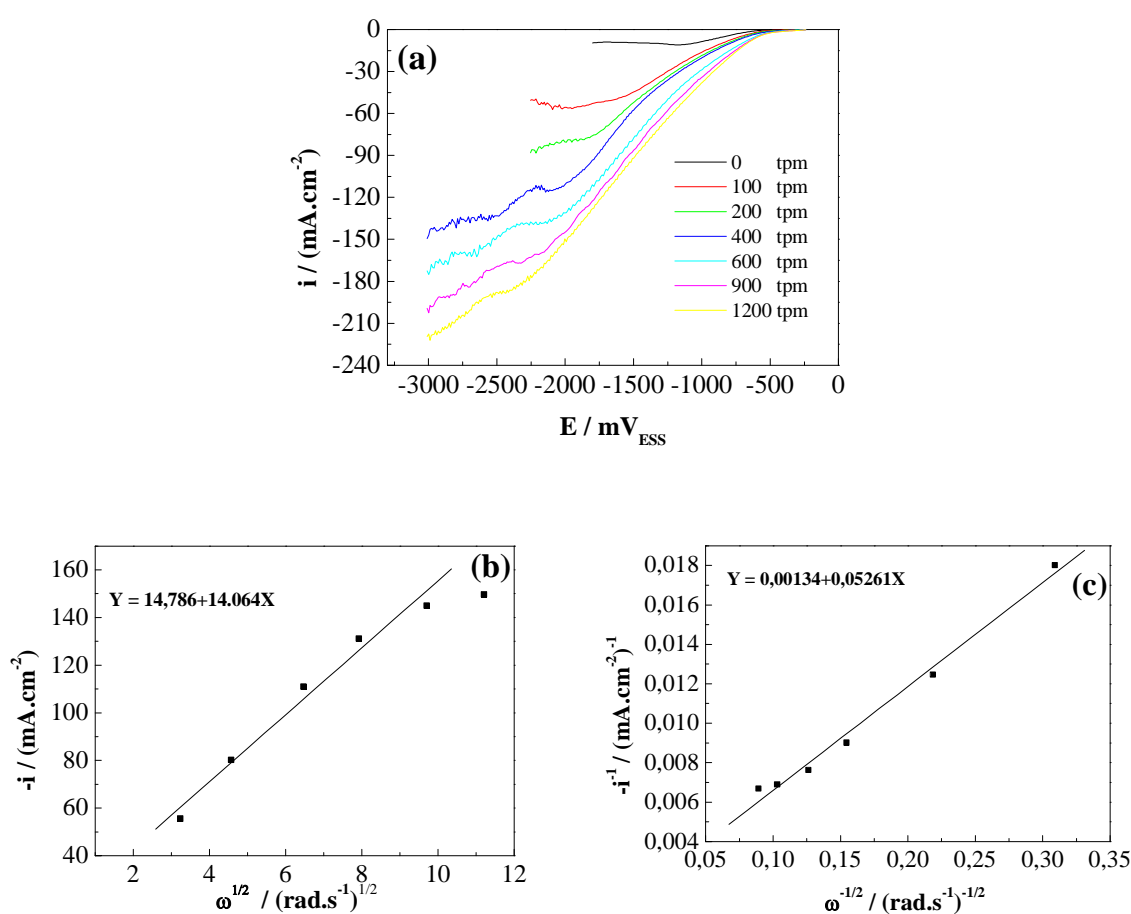
### III.2.3- Etude cinétique

#### III.2.3.1-Effet de la vitesse de rotation

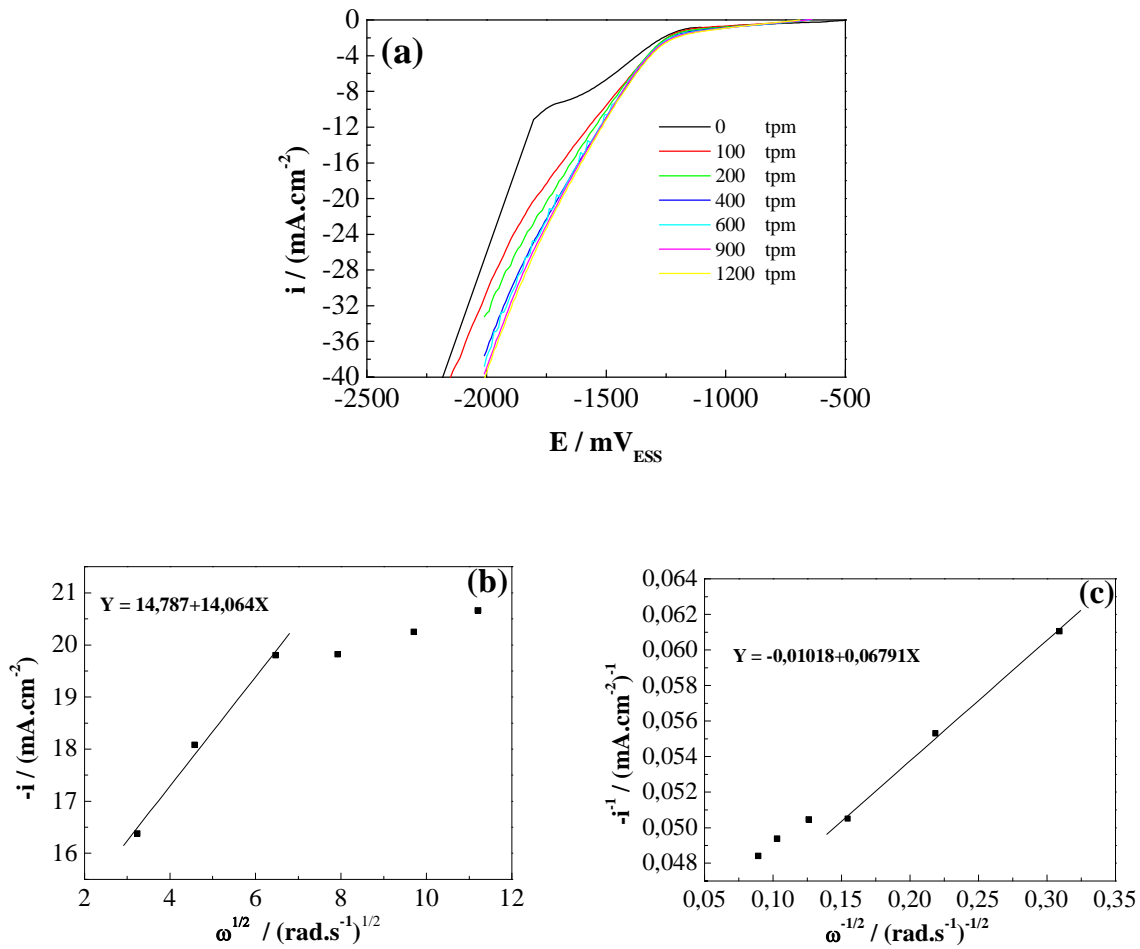
L'influence des conditions hydrodynamiques peut avoir un rôle plus ou moins déterminant dans la cinétique des processus se déroulant à l'électrode Cu-Ni(I), obtenue sur le carbone graphite par chronoampérométrie en absence ou en présence de l'extrait d'ortie. Dans cette partie, on s'est intéressé à l'étude de l'effet de la vitesse de rotation de l'électrode sur la cinétique de réduction des ions nitrate et nitrite dans les trois milieux : acide, basique et neutre non tamponné en présence de  $0,04\text{M}$  de  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{NO}_2^-$ .

### a)-Réduction des ions nitrate et nitrite sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie:

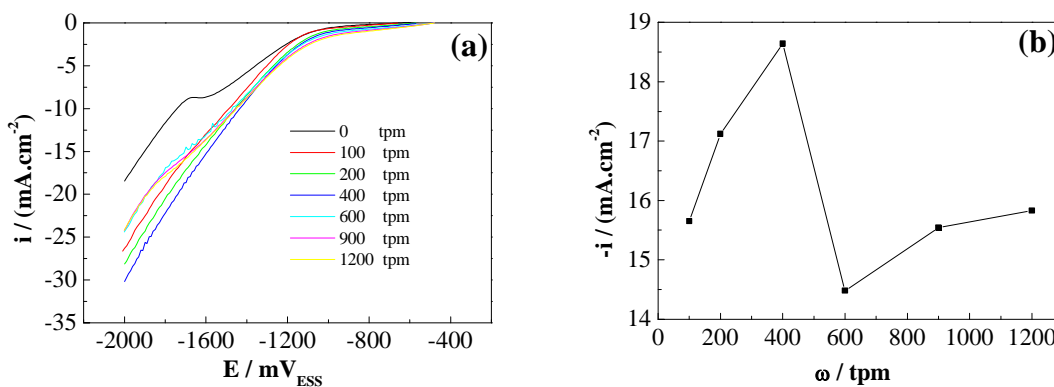
Nous avons fait varier la vitesse de rotation et analysé l'effet de cette variation sur le courant de pic. Les voltampérommes obtenus à différentes vitesses de rotation et dans les trois milieux acide, basique et neutre non tamponné, en présence de 0,04M des ions nitrate, sont respectivement regroupés sur les figures III.12(a), III.13(a) et III.14(a).



**Figure III.12 :** (a) Voltampérommes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 V_{ESS}$ ), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $HClO_4$  0,1M+  $NaNO_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M.  $v = 20$  mV/s. (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -1,7 V_{ESS}$ .



**Figure III.13 :** (a) Voltampérommes enregistés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaOH}$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $v = 20 \text{ mV/s}$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -1,7 \text{ V}_{\text{ESS}}$ .



**Figure III.14 :** (a) Voltampérommes enregistés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $v = 20 \text{ mV/s}$ . (b)  $i$  en fonction de  $\omega$  obtenues à  $-2\text{V}_{\text{ESS}}$ .

L'examen de ces voltampérogrammes montre une activation progressive de l'électrode avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Cependant, les pics attribués à la réduction des ions nitrate sont moins bien définis quand l'électrode est en mouvement. Par conséquent, l'effet de la vitesse de rotation semble défavorable pour la détection des ions nitrate dans ces conditions.

Les densités de courant enregistrées sur une électrode tournante nous renseignent sur le régime qui contrôle le processus interfacial. Le courant global peut être séparé en courant contrôlé par le régime de transport de masse (diffusion), le régime cinétique et le régime mixte. Dans le cas d'un processus purement diffusif, l'expression de Levich est appliquée:

$$i_l = 0.62nFD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_0 \quad (\text{III.5})$$

Dans cette équation,  $i_l$  est exprimé en  $\text{A cm}^{-2}$ ,  $\omega$  est la vitesse de rotation (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ),  $\nu$  est la viscosité cinématique du milieu (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive,  $n$  est le nombre d'électrons échangés et  $C_0$  est la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ). La représentation de la densité du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode est une droite qui passe par l'origine.

Dans notre cas (Figures III.12(b) et III.13(b)), on observe, une variation non linéaire de la représentation de Levich  $i_l = f(\omega^{1/2})$  obtenus à  $-1,7 \text{ V}$  et une ordonnée à l'origine non nulle. Une courbure, se manifestant aux plus fortes vitesses de rotation de l'électrode, suggère un contrôle mixte (activation + diffusion) de la réaction électrochimique. L'expression de la densité de courant de réduction des ions nitrate peut alors s'écrire sous la forme suivante (Koutecky-Levich):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{kin}}} + \frac{1}{i_l} \quad (\text{III.6})$$

$$i_{\text{kin}} = nFC_0k \quad (\text{III.7})$$

Avec  $i_{\text{kin}}$  est le courant cinétique et  $k$  la constante de vitesse pour une réaction cinétique ( $\text{cm.s}^{-1}$ ).

La représentation de Koutecky-Levich  $i^{-1} = f(\omega^{-1/2})$  reportée dans les figure III.12(c) et III.13(c) est linéaire, elle permet de calculer le coefficient de diffusion  $D$ . Ainsi, en posant un nombre d'électrons échangés égal à 8, ce qui signifie que l'étape limitante de la réaction globale est la réduction des ions nitrate en ammoniac selon la réaction :



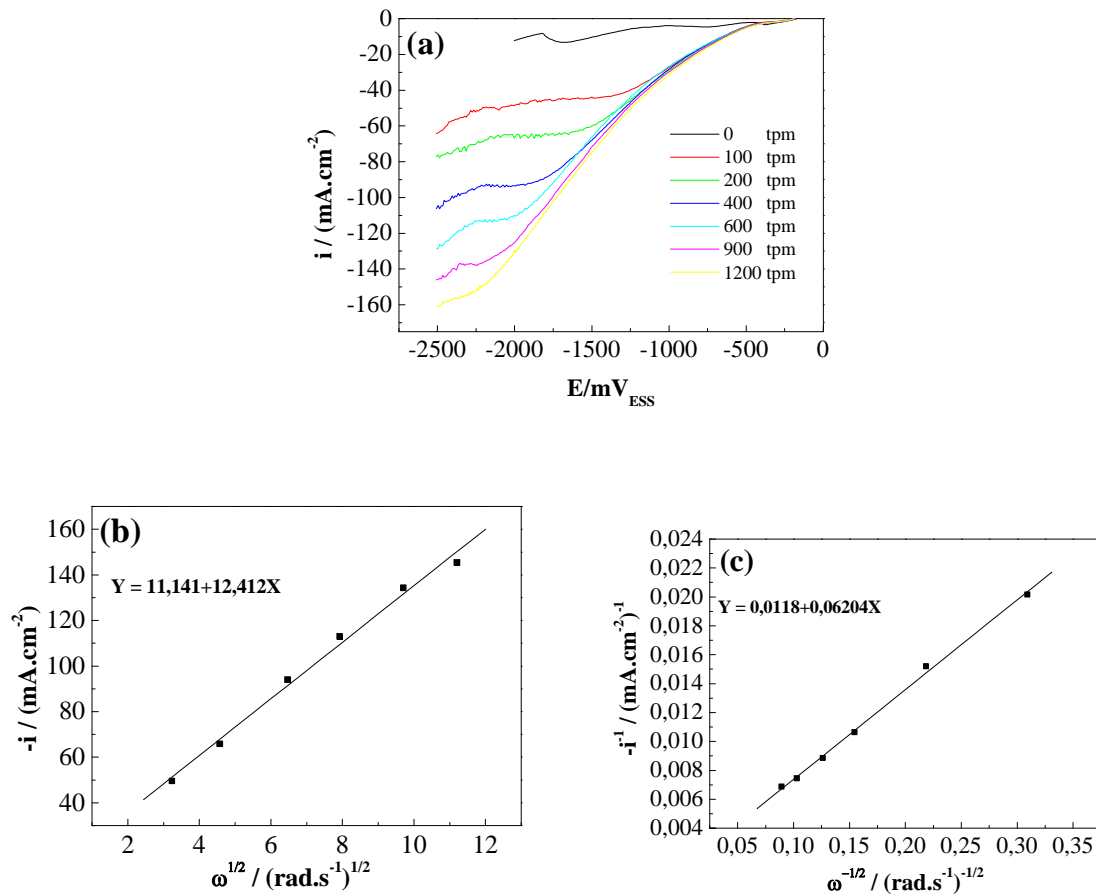
Nous obtenons une valeur de  $D_{\text{NO}_3^-}$  de  $9,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en milieu acide et de  $6,59 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en milieu basique qui concorde bien avec celles trouvés sur d'autres types d'électrodes comme l'électrode de cuivre [17].

Dans le milieu neutre non tamponné (figure III.14), Le courant de pic augmente avec la vitesse de rotation dans un premier temps puis rechute rapidement.

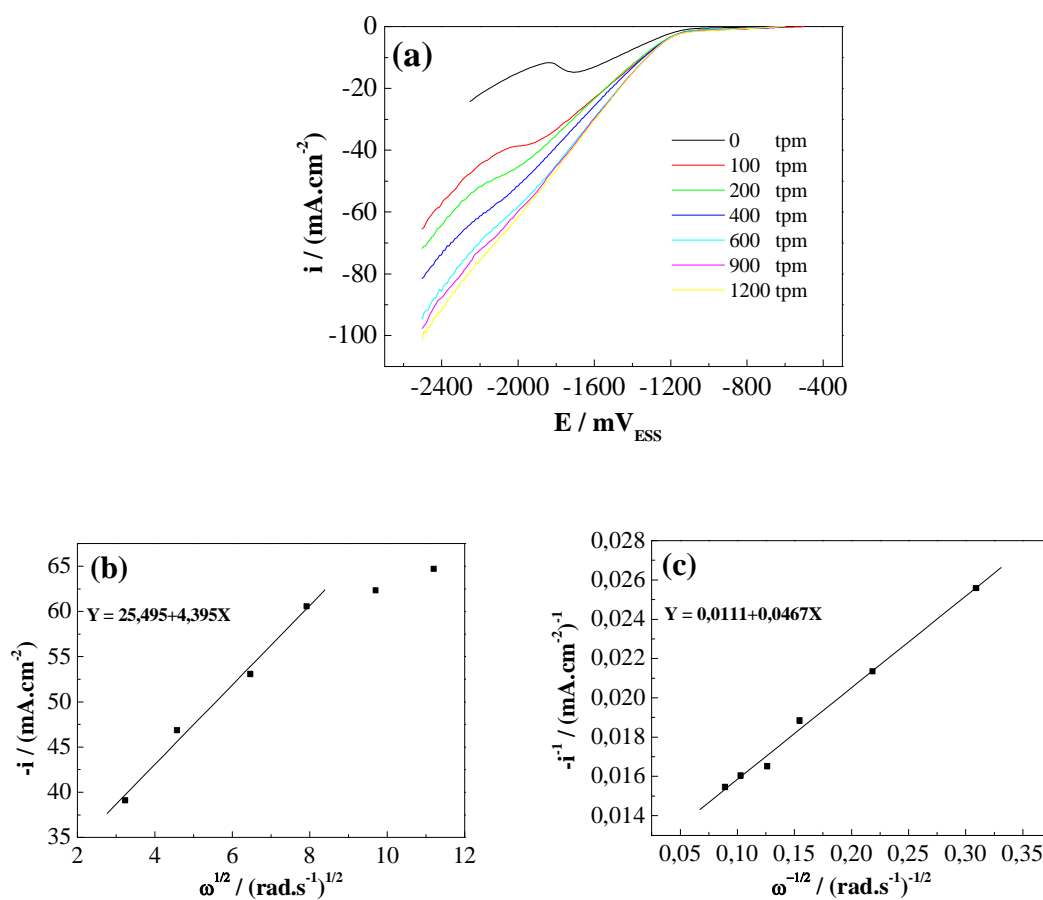
Ce comportement a également été observé par De Groot et Koper [58] lors de l'étude de la réduction des nitrates sur électrode tournante en Pt. Ils expliquent que la force centrifuge éloigne les produits intermédiaires de l'électrode et empêche ainsi la formation des espèces électroactives indispensables lors de la réduction des ions nitrate.

La réduction des ions  $\text{NO}_2^-$  est également étudiée, dans les milieux acide, basique et neutre non tamponné (figures III.15, III.16 et III.17), en faisant varier la vitesse de rotation de l'électrode de travail. Nous remarquons que le courant augmente avec la vitesse de rotation mais les pics attribués à la réduction des ions nitrite ne sont pas bien définis. Ce comportement a été observé en présence des ions nitrate. Nous confirmons, dans ce cas aussi, que l'effet de la vitesse de rotation est défavorable pour la détection des ions nitrite.

Les représentations de Levich et Koutecky-Levich obtenus à partir des figures III.15(a), III.16(a) et III.17(a) au potentiel -2,2V sont, respectivement, représentés dans les figures III.15(b) et (c), III.16(b) et (c) et III.17(b) et (c). La pente de la droite du tracé de Koutecky-Levich a permis de déterminer les coefficient de diffusion  $D_{\text{NO}_2^-}$  qui sont de l'ordre de  $7,56 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1,15 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,58 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en milieux acide, basique et neutre non tamponné, respectivement. Nous constatons que le pH de la solution n'a pas d'influence sur la cinétique de diffusion des ions  $\text{NO}_2^-$ , du fait que les valeurs de D sont très proches.

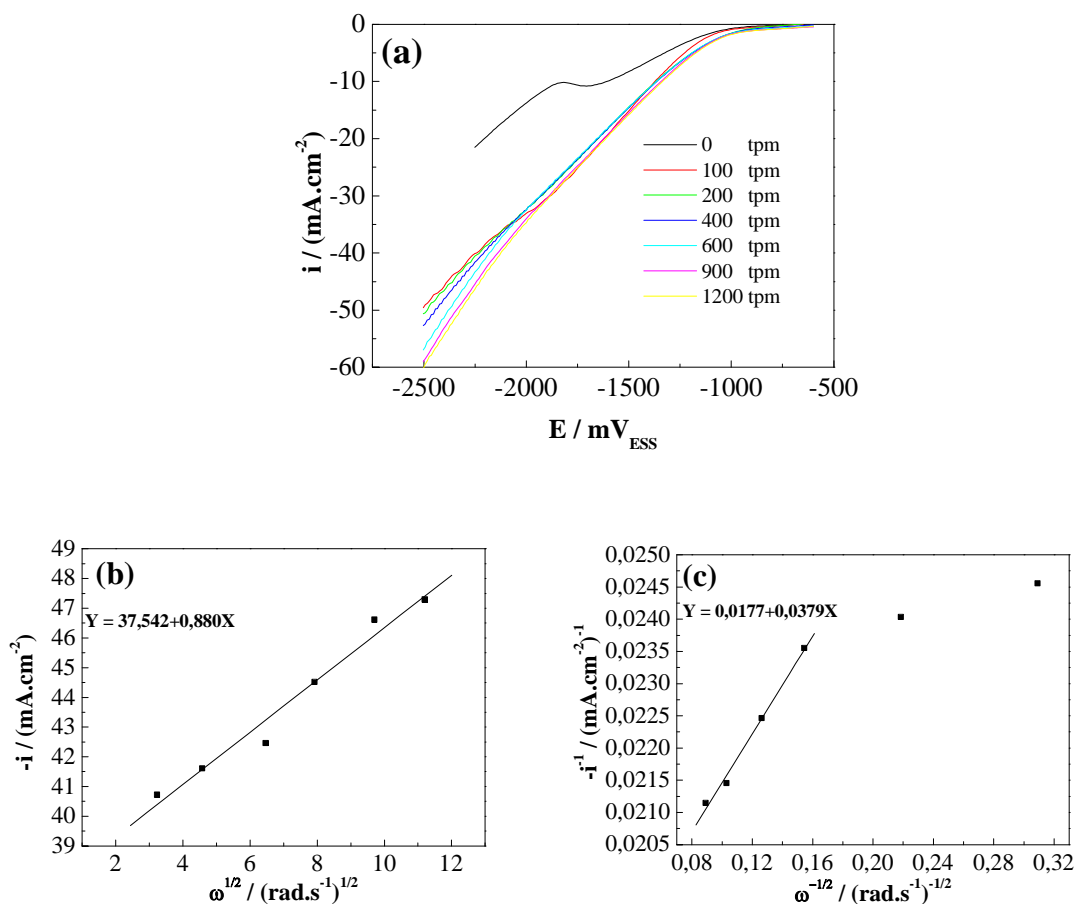


**Figure III.15** : (a) Voltampérommes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4 \text{ } 0,2\text{M} + \text{HClO}_4 \text{ } 0,1\text{M} + \text{NaNO}_2 \text{ } 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $v = 20 \text{ mV/s}$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,2 \text{ V}_{\text{ESS}}$ .



**Figure III.16** : (a) Voltampérométries enregistrées à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaOH}$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $v = 20 \text{ mV/s}$ . b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,2 \text{ V}_{\text{ESS}}$ .





**Figure III.17** : (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4$  V<sub>ESS</sub>), dans une solution de NaClO<sub>4</sub> 0,2M + NaNO<sub>2</sub>  $4.10^{-2}$  M.  $v = 20$  mV/s. (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,2$  V<sub>ESS</sub>.

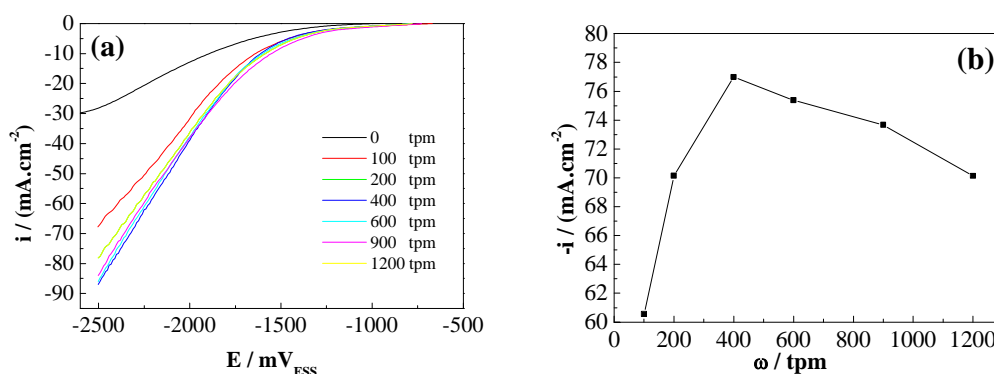
### **b)-Réduction des ions nitrate et nitrite sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie:**

A l'image des expériences menées dans les trois milieux sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie, nous avons fait varier la vitesse de rotation et analysé l'effet de l'addition de cet extrait sur la réponse de l'électrode de travail ainsi que sur le courant de pic. Dans cette partie, nous nous contentons de présenter les résultats obtenus en milieux basique et neutre non tamponné, car les films de l'alliage Cu-Ni(I) obtenus en présence de l'extrait sont très fin et ne résiste pas dans le milieu acide vu son agressivité.

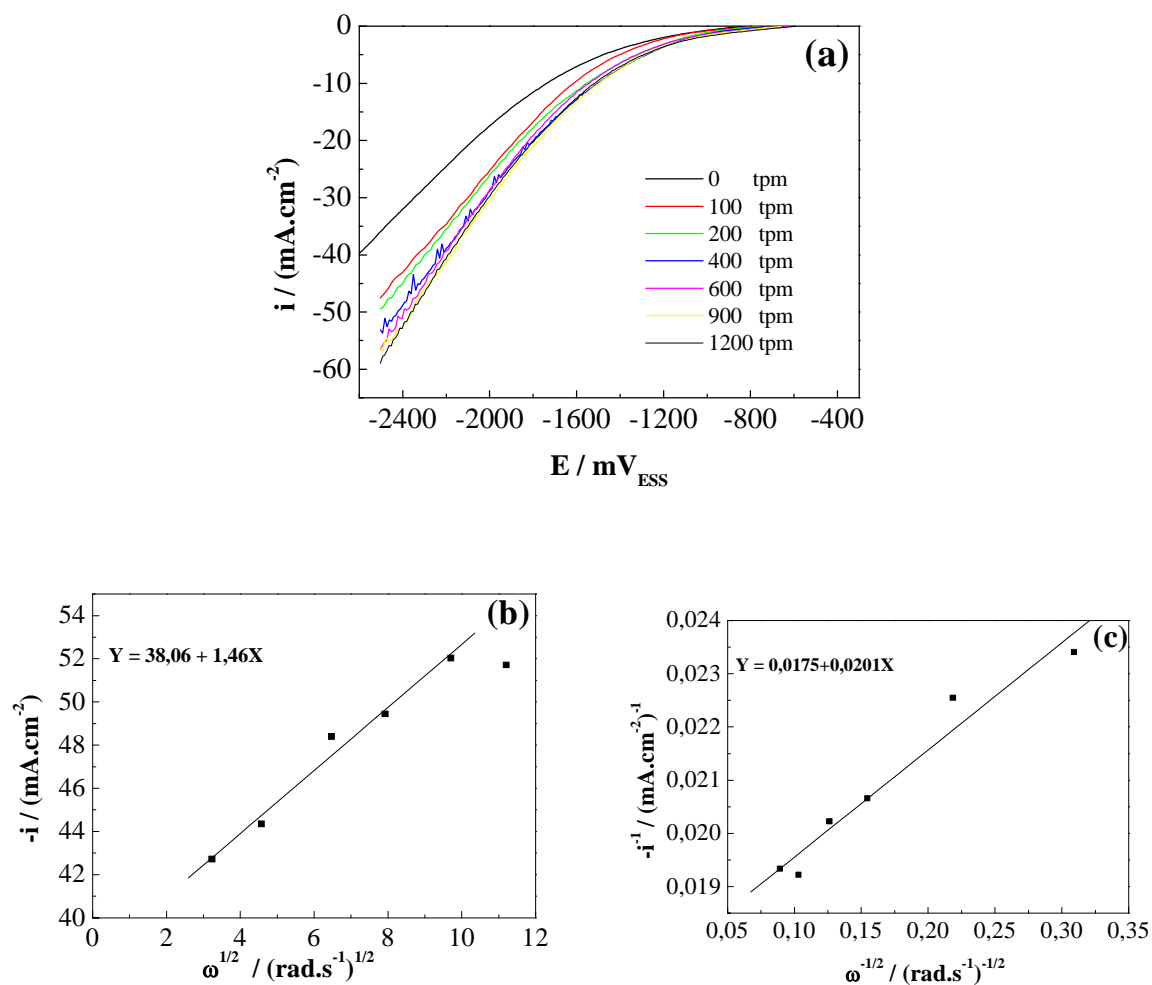
Les figures III.18(a), III.19(a), III.20(a) et III.21(a) montrent les courbes  $i$ - $E$  enregistrées à une électrode de CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie immergée en milieu

basique et neutre non tamponné en présence de 0,04 M de  $\text{NaNO}_3$  d'une part et de  $\text{NaNO}_2$  d'autre part.

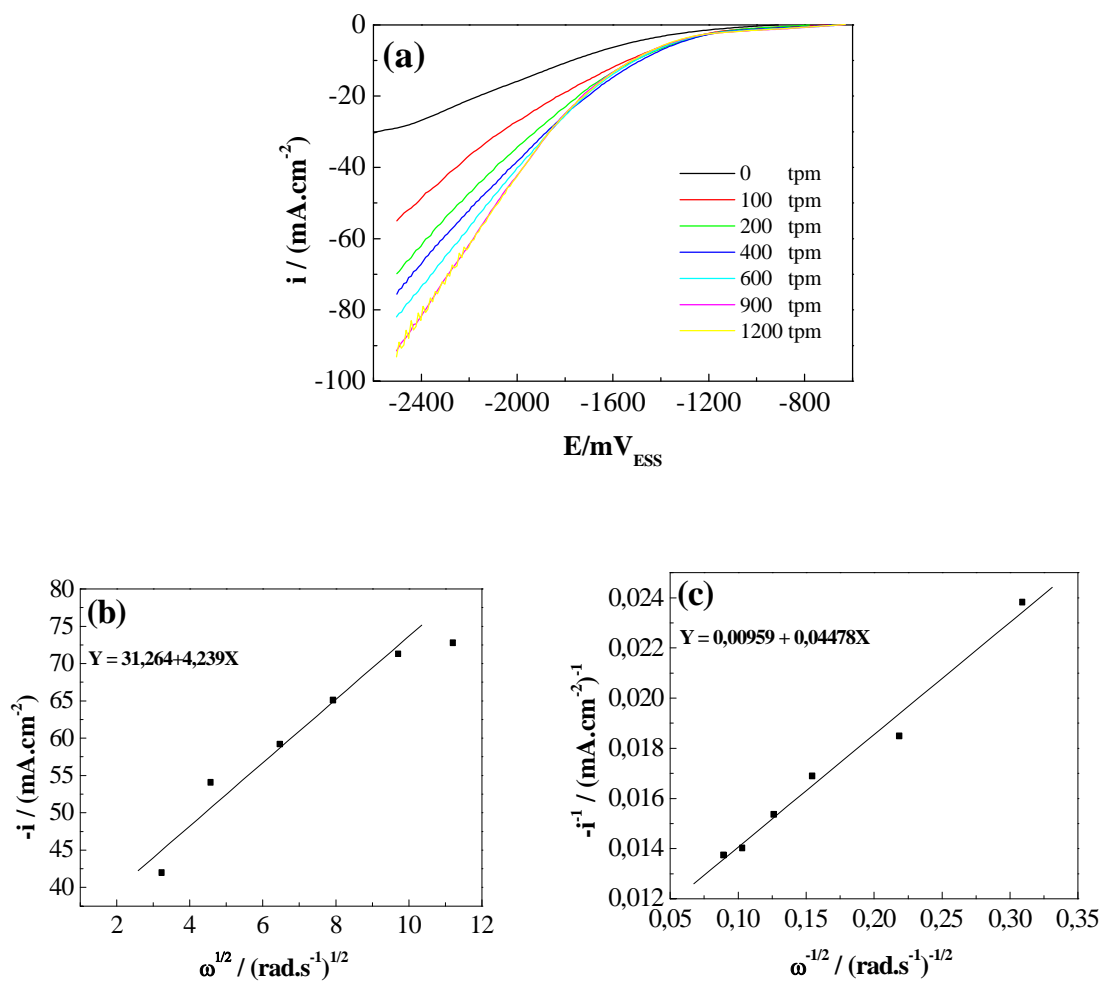
Nous remarquons que cette électrode présente un comportement similaire à celui de l'alliage Cu-Ni(I) obtenus en absence de l'extrait d'ortie. En effet, le courant augmente avec la vitesse de rotation mais les pics attribués à la réduction des ions nitrate ou nitrite ne sont pas bien définis. Ce comportement a été observé en présence des ions nitrate mais aussi des ions nitrite. De plus, ce courant augmente avec la vitesse de rotation dans un premier temps puis rechute rapidement. Dans ce cas aussi, la vitesse de rotation semble être défavorable pour la détection des ions nitrate et nitrite. Par les tracés de Koutecky-Levich (figures III.18(c), III.19(c), III.20(c) et III.21(c)), nous avons estimé les coefficients de diffusion qui sont moyennement de l'ordre de  $4,09 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les ions nitrate et de  $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les ions nitrite.



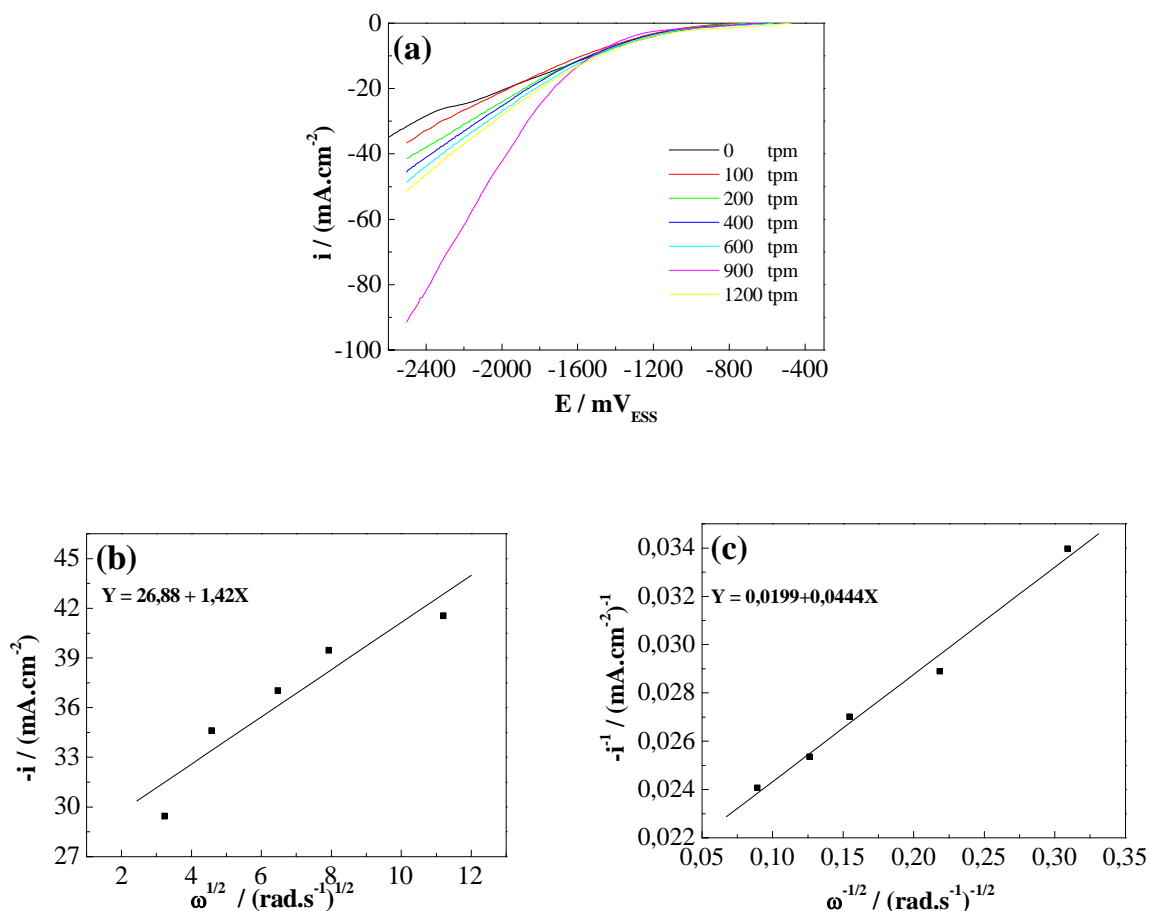
**Figure III.18 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$  en présence de 1,2 g/L de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2}$  M.  $v = 20 \text{ mV/s}$ . (b)  $i$  en fonction de  $\omega$  obtenues à  $-2,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ .



**Figure III.19** : (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4$  V<sub>ESS</sub> en présence de  $1,2$  g/L de l'extrait d'ortie), dans une solution de NaClO<sub>4</sub>  $0,2$ M + NaNO<sub>3</sub>  $4 \cdot 10^{-2}$  M.  $v = 20$  mV/s. (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,4$  V<sub>ESS</sub>.



**Figure III.20** : (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4$  V<sub>ESS</sub> en présence de  $0,9$  g/L de l'extrait d'ortie), dans une solution de NaClO<sub>4</sub>  $0,2$ M + NaOH  $0,1$ M + NaNO<sub>2</sub>  $4 \cdot 10^{-2}$  M.  $v = 20$  mV/s. (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,3$  V<sub>ESS</sub>.



**Figure III.21** : (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de rotation sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$  en présence de  $1,2 \text{ g/L}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $\text{NaClO}_4 \text{ } 0,2\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2 \text{ } 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $v = 20 \text{ mV/s}$ . (b) Représentation de Levich et (c) de Koutecky-Levich ; Valeurs obtenues à  $E = -2,3 \text{ V}_{\text{ESS}}$ .

### III.2.3.2-Effet de la vitesse de balayage

Au cours des expériences suivantes, nous avons fait varier la vitesse de balayage en potentiel et analyser l'effet de cette variation sur le potentiel de pic ainsi que sur le courant de pic en utilisant des électrodes statiques de CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence et en présence de l'extrait d'ortie.

Une relation qui lie le courant du pic à la vitesse de balayage en potentiel est à envisager pour des mécanismes avec plusieurs étapes irréversibles et à plusieurs électrons pour un processus limité par la diffusion de l'espèce électroactive :

$$i_p = (2,99 \cdot 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

avec  $i_p$  la densité de courant correspondant au maximum du pic (en A. cm<sup>2</sup>),  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction globale,  $n_a$  le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante,  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge,  $C_0$  concentration de l'espèce redox en solution (en mol cm<sup>-3</sup>),  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce redox (en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $v$  la vitesse de balayage (en V s<sup>-1</sup>).

Pour les systèmes irréversibles, le potentiel du pic  $E_p$  varie avec la vitesse du balayage en potentiel. Pour une réduction,  $E_p$  se déplace vers les potentiels cathodiques. Cette variation, donnée par la relation (III.10), permet de calculer la valeur de  $\alpha n_a$  :

$$E_p = \frac{b}{2} \log v + \text{constante} \quad (\text{III.10})$$

Où  $b$  : la pente de Tafel,  $b = \frac{2,3 RT}{\alpha n_a F}$

$v$  : Vitesse de balayage,  $R$  la constante des gaz (8,31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $F$  la constante de Faraday (96485 C par mole d'électrons) et  $T$  la température (en K).

La relation III.10 peut être reformulée comme suit :

$$\frac{dE_p}{d \log v} = \frac{29,6}{\alpha n_a} \quad (\text{III.11})$$

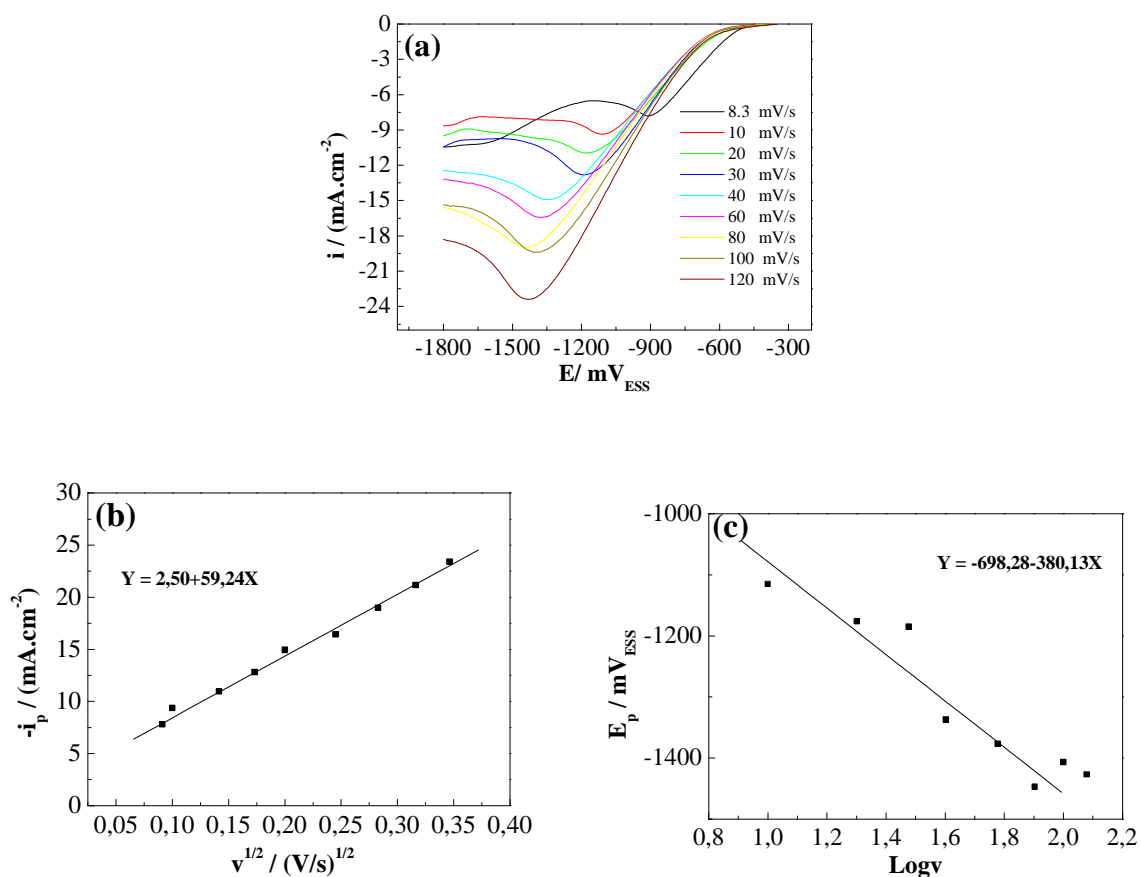
Avec  $E_p$  le potentiel correspondant au maximum du pic (en mV), et  $\frac{dE_p}{d \log v}$  est la pente de la relation linéaire entre  $E_p$  et  $\log v$ .

Cette variation, donnée par la relation (III.11), permet de calculer la valeur de  $\alpha n_a$ .

#### **a)-Réduction des ions nitrate et nitrite sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie :**

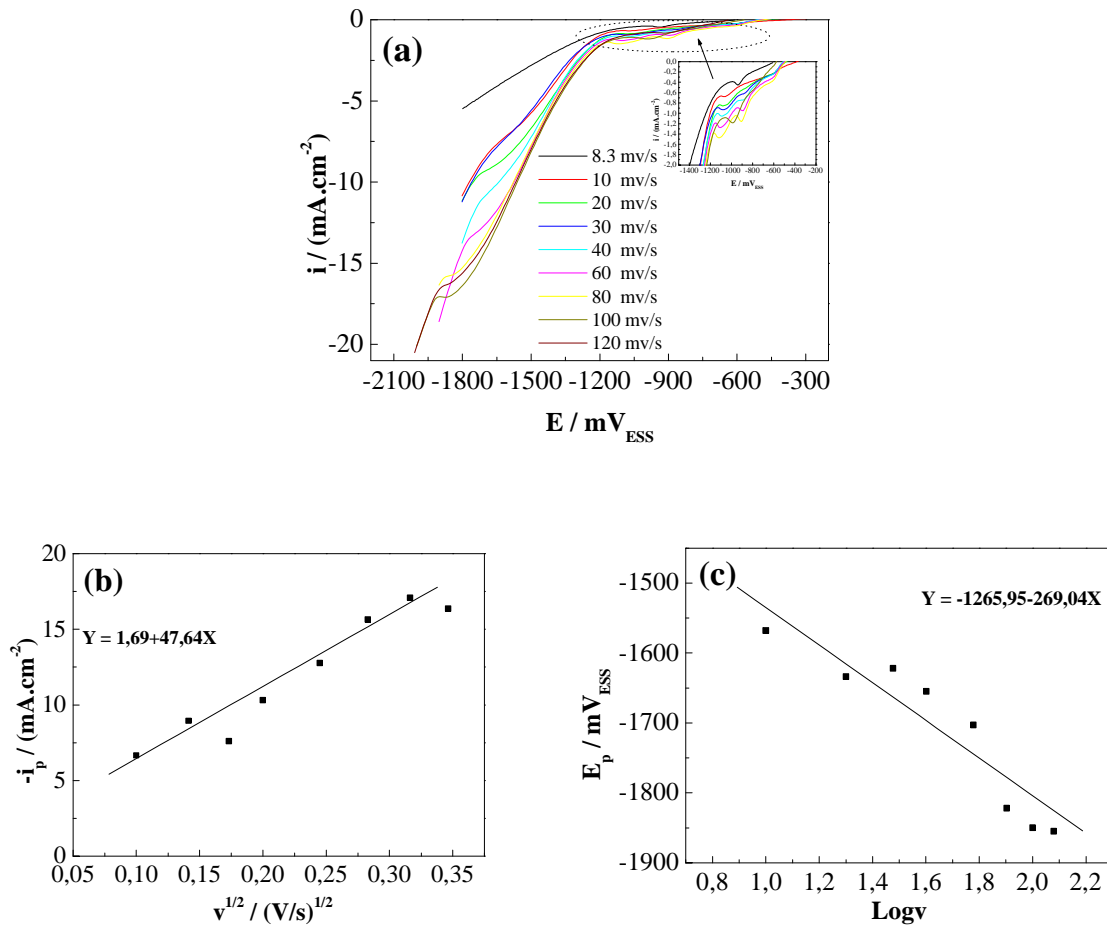
Dans le cas de la réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en milieu acide à une électrode de CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie, nous obtenons une relation linéaire entre  $i_p$  et  $v^{1/2}$  (Figure III.22). Nous en concluons que le processus est contrôlé par la diffusion des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> vers la surface de la cathode. Cette relation linéaire nous permet de calculer le nombre d'électrons échangés soit  $n = 5,71$ . Cette vague peut donc être attribuée à la réduction des ions nitrate en hydroxylamine selon [59] :





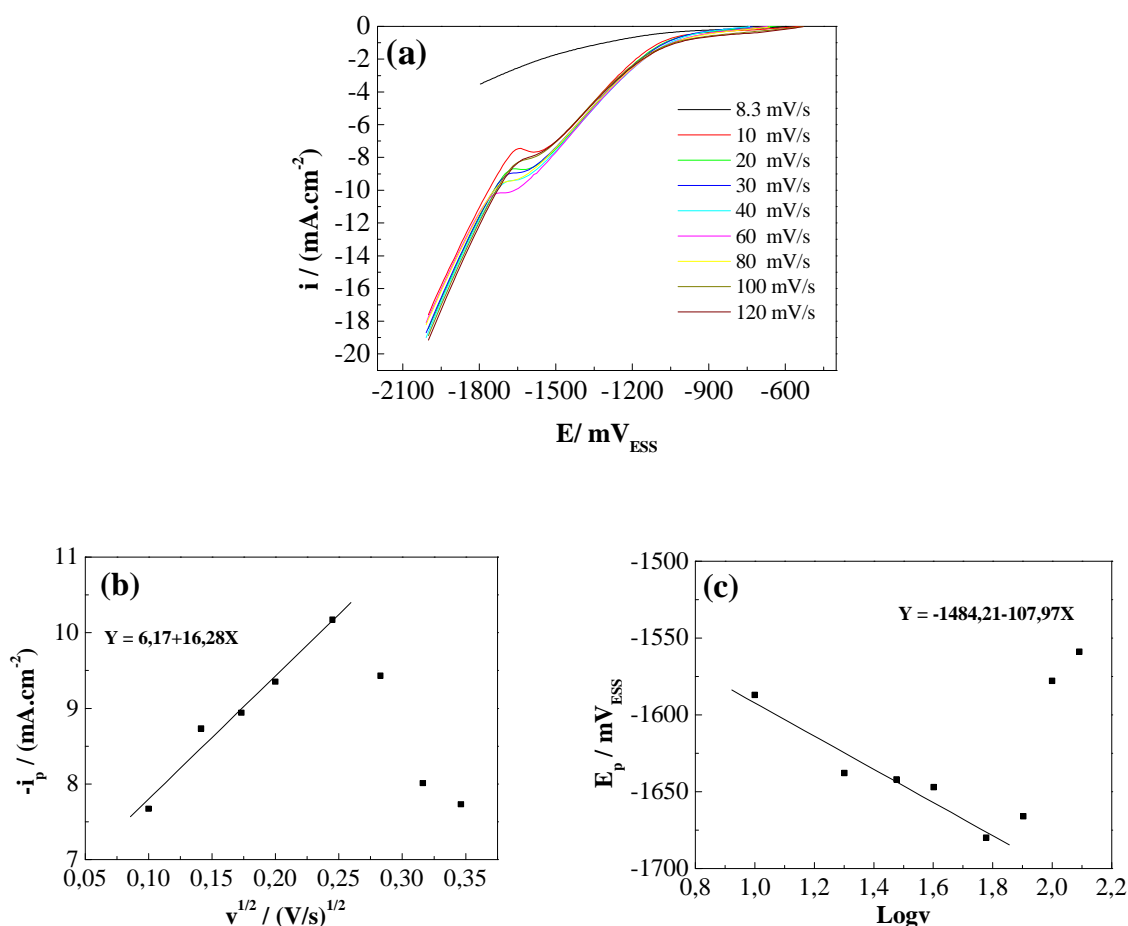
**Figure III.22 :** (a) Voltampérométries enregistrées à différentes vitesses de balayages sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . (b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log} v$ .

Pour les milieux basique et neutre non tamponné (figures III.23 et III.24), le courant du pic observé ne présente pas de relations linéaires avec la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel, ne permettant pas de calculer les nombres d'électrons associés à ces pics.



**Figure III.23 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaOH}$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $v = 20 \text{ mV/s}$ . b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log} v$ .





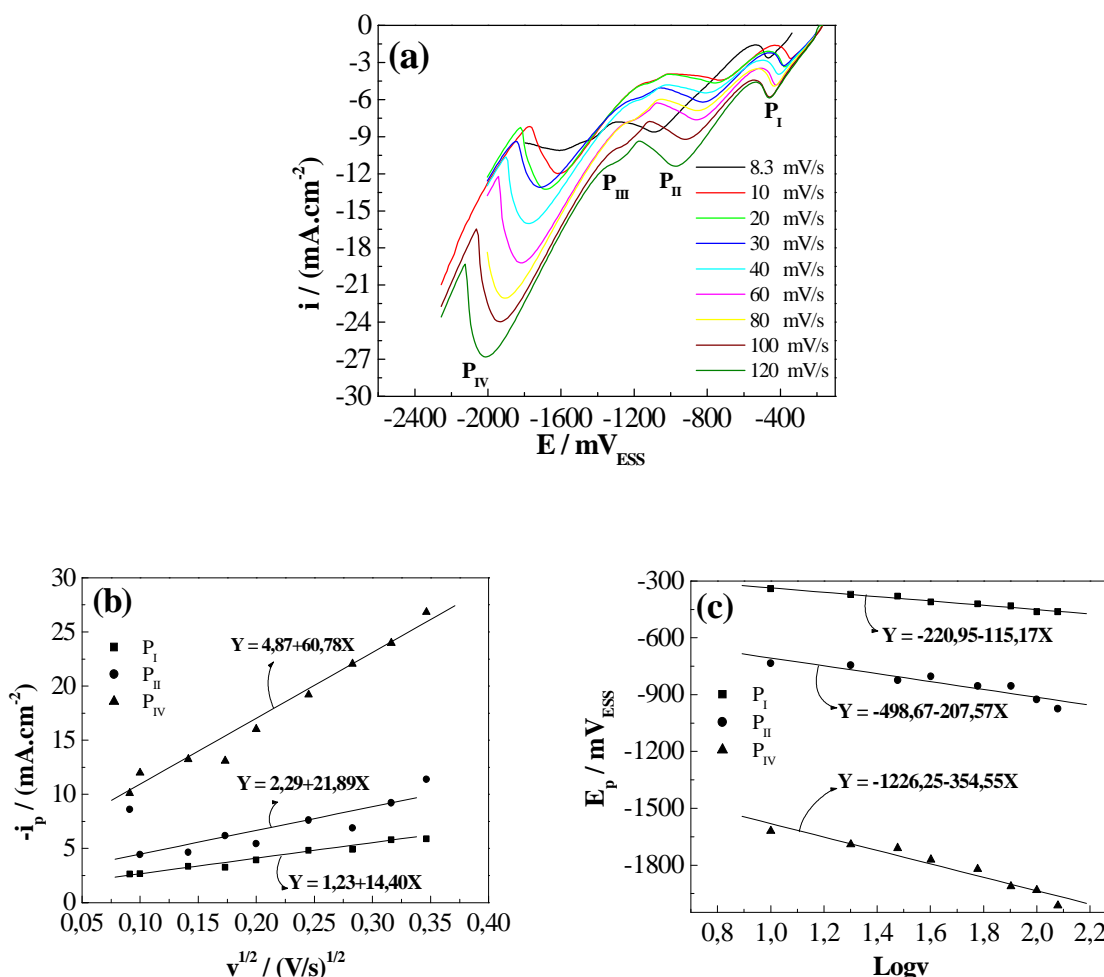
**Figure III.24 :** (a) Voltampérométries enregistrées à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4 \text{ } 0,2\text{M} + \text{NaNO}_3 \text{ } 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . (b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

En remplaçant les ions  $\text{NO}_3^-$  par les ions  $\text{NO}_2^-$ , les voltampérométries obtenus sur électrode fixe, en milieu acide (figure III.25(a)), révèlent immédiatement la complexité du mécanisme réactionnel, une vague cathodique  $P_I$  démarre vers  $-0,3 \text{ V}$ , suivie d'une seconde vague  $P_{II}$  vers  $-0,7 \text{ V}$ , d'un troisième pic, moins bien définie, présenté vers  $-1,1 \text{ V}$  et d'un quatrième pic vers  $-1,4 \text{ V}$  dépassant le mur de la réduction de l'eau. Nous obtenons une relation linéaire entre  $i_p$  et  $v^{1/2}$  pour  $P_I$ ,  $P_{II}$  et  $P_{IV}$  (figure III.25(b)). Nous en concluons que le processus est contrôlé par la diffusion des ions  $\text{NO}_2^-$  vers la surface de la cathode.

La pente de chaque droite nous permet donc de calculer le nombre d'électrons échangés ( $n$ ) ; on obtient alors  $n_1 = 0,86$  pour le premier système (vague  $P_I$ ). Cette valeur très proche de 1 est en accord avec la réduction des ions nitrite en monoxyde d'azote selon :

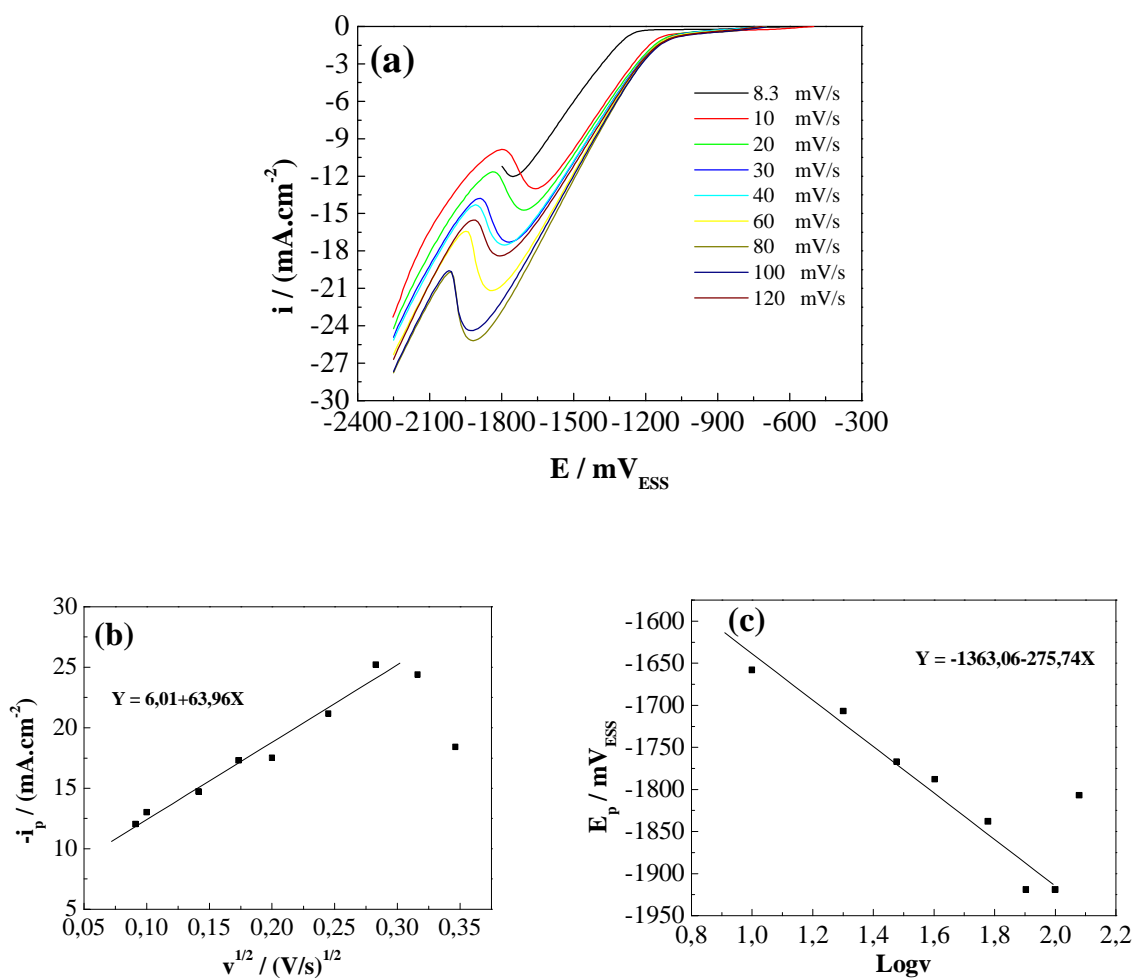


Pour le pic intermédiaire  $P_{III}$ , mal défini, l'extraction du courant du pic n'est pas simple. La quatrième vague en revanche  $n_4$  calculée égale à 6,4 ne permet pas de trancher en faveur de la production de l'hydroxylamine ou l'azote. Notons qu'un mélange de plusieurs espèces peut également être produit à ce potentiel ce qui pourrait justifier une telle valeur de  $n$ .

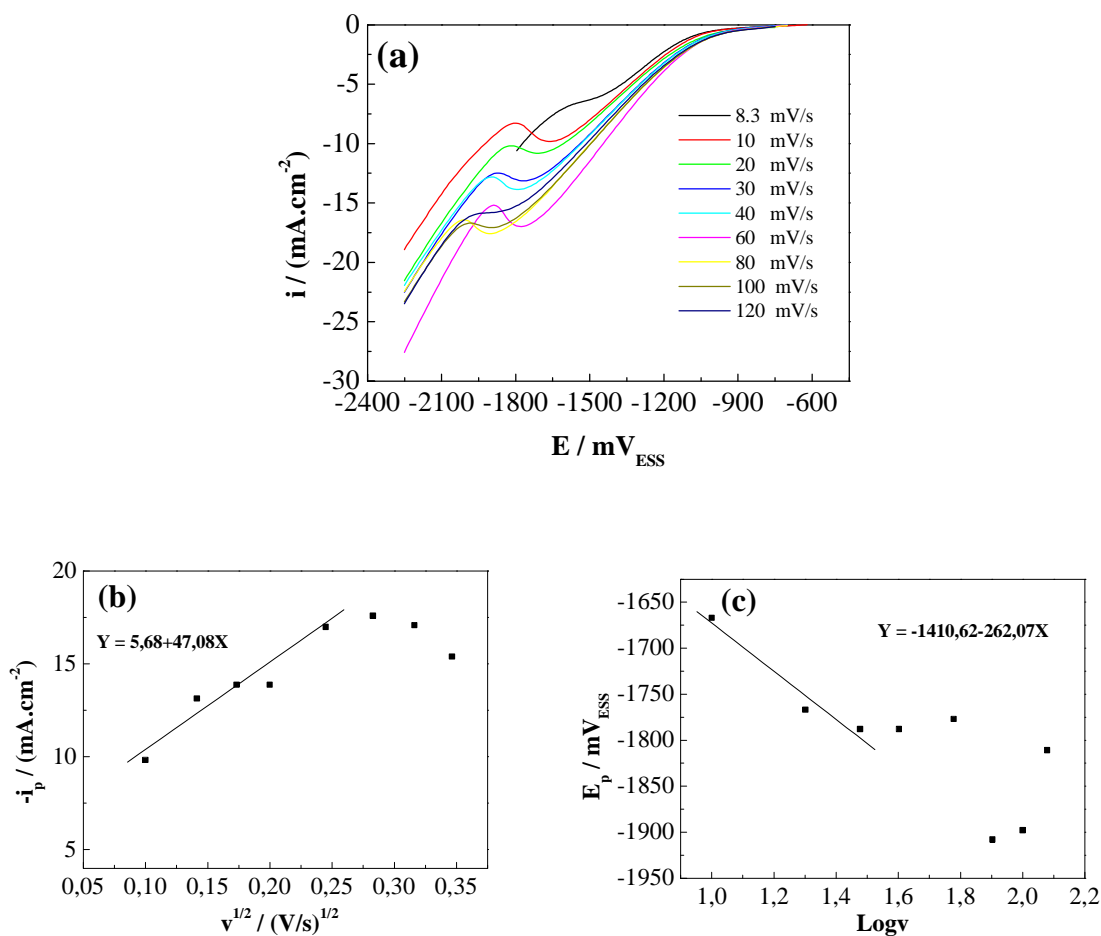


**Figure III.25 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayages sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . (b) variation de  $i_{p(I, II \text{ et } IV)}$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_{p(I, II \text{ et } IV)}$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

Comme dans le cas de la réduction des ions nitrate, pour la réduction des ions nitrite en milieux basique et neutre non tamponné (figures III.26 et III.27), le courant du pic observé ne présente pas de relations linéaires avec la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel, ne permettant pas de calculer les nombres d'électrons associés à ces pics.



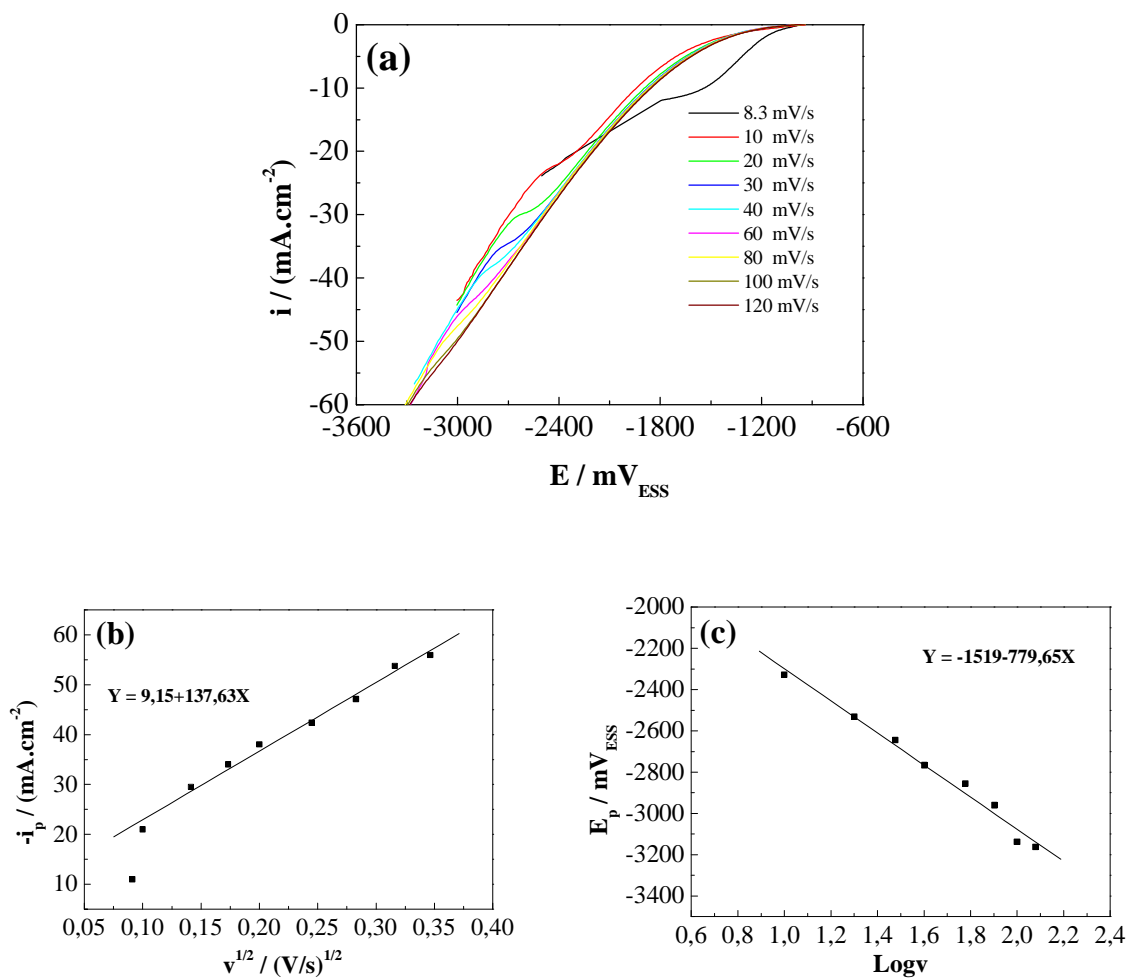
**Figure III.26 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaOH}$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $v = 20 \text{ mV/s}$ . b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log} v$ .



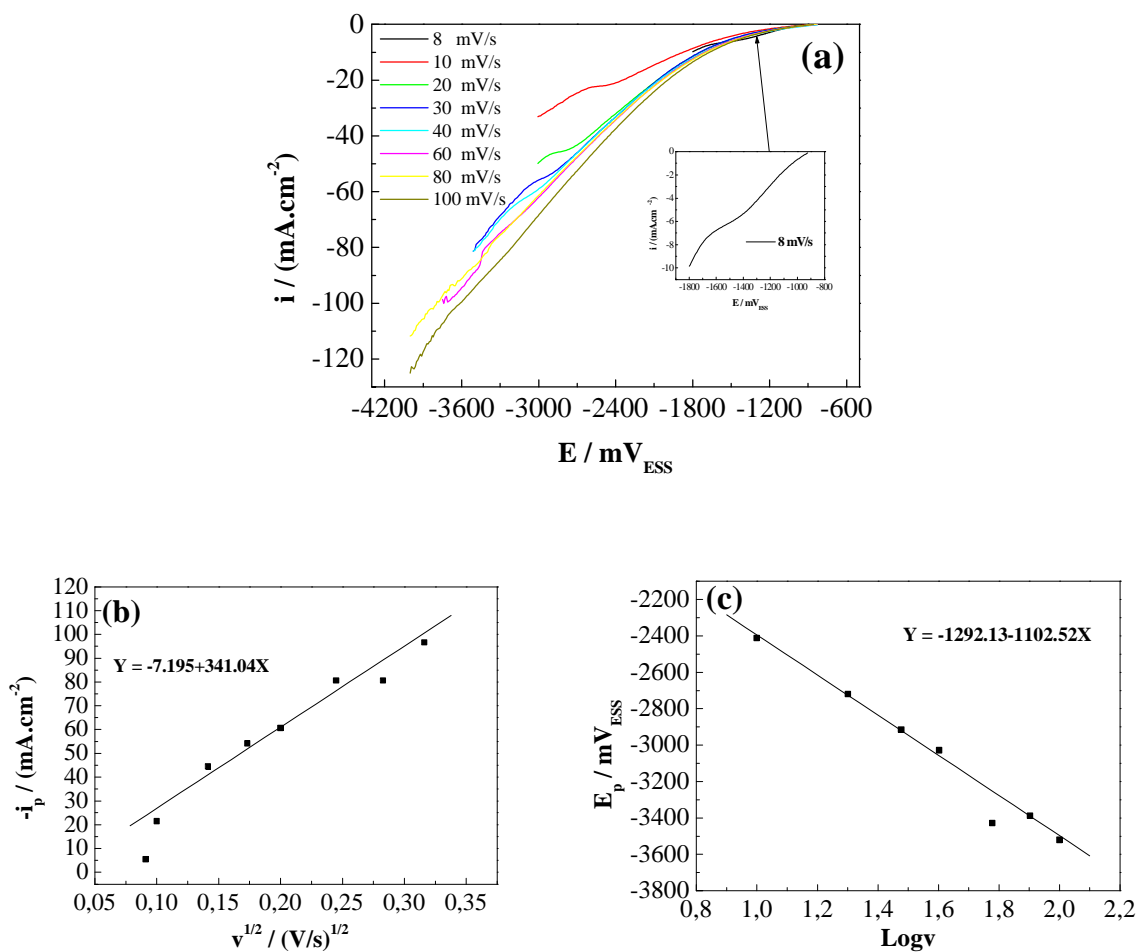
**Figure III.27 :** (a) Voltampérométries enregistrées à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . (b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log} v$ .

### b)-Réduction des ions nitrate et nitrite sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie:

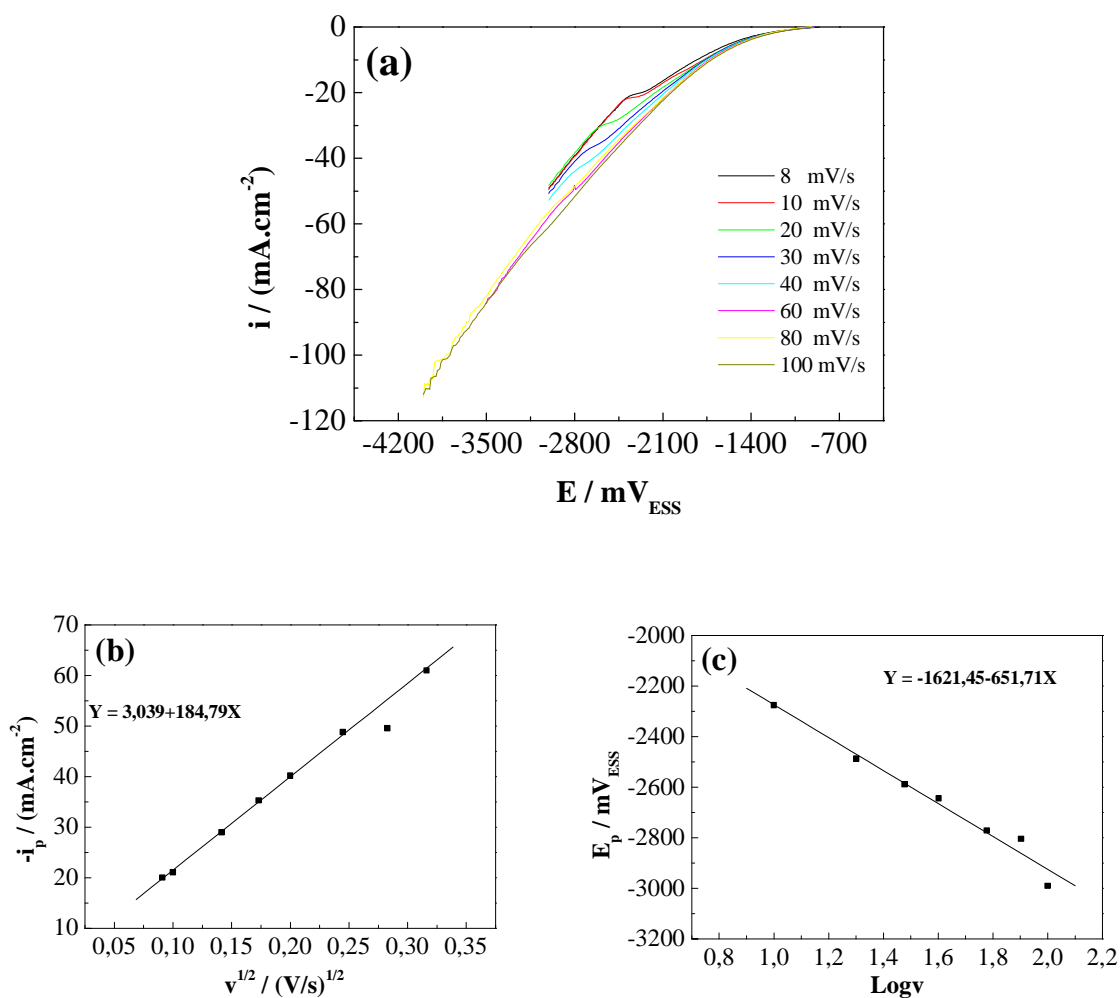
Pour l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie, menée en milieu basique et neutre non tamponné en présence des ions nitrate d'une part et des ions nitrite d'autre part (figure III.28, 29, 30 et 31), les potentiels des pics se déplacent vers des potentiels plus négatifs. L'expression de  $i_p$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel (menant à  $n > 9,24$ ), est inappropriée pour le calcul du nombre d'électrons échangés. A des potentiels proches de la réduction de l'eau, nous devons prendre en considération la contribution de cette dernière réaction au courant cathodique.



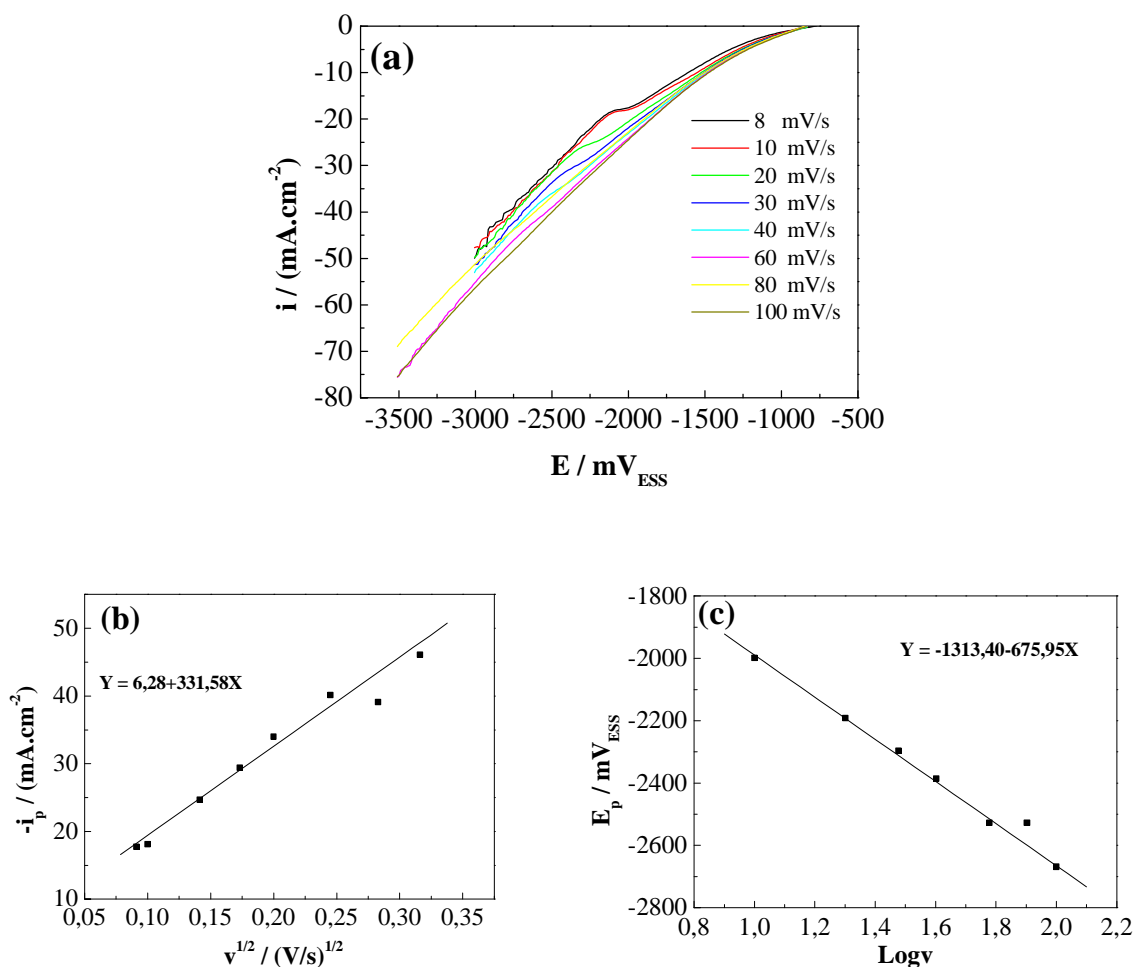
**Figure III.28 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$  en présence de  $1,2 \text{ g/L}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaOH}$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . (b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log} v$ .



**Figure III.29 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 V_{ESS}$  en présence de 1,2 g/L de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaNO_3$   $4.10^{-2}$  M. (b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log} v$ .



**Figure III.30 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$  en présence de  $0,9 \text{ g/L}$  de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,2\text{M}$  +  $\text{NaOH}$   $0,1\text{M}$  +  $\text{NaNO}_2$   $4.10^{-2} \text{ M}$ . (b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .



**Figure III.31 :** (a) Voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage sur des électrodes de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 V_{ESS}$  en présence de 1,2 g/L de l'extrait d'ortie), dans une solution de  $NaClO_4$  0,2M +  $NaNO_2$   $4.10^{-2}$  M. (b) variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  (c) variation de  $i_p$  en fonction de  $\text{Log}v$ .

### III.2.3.3-Effet de la concentration en ions nitrate

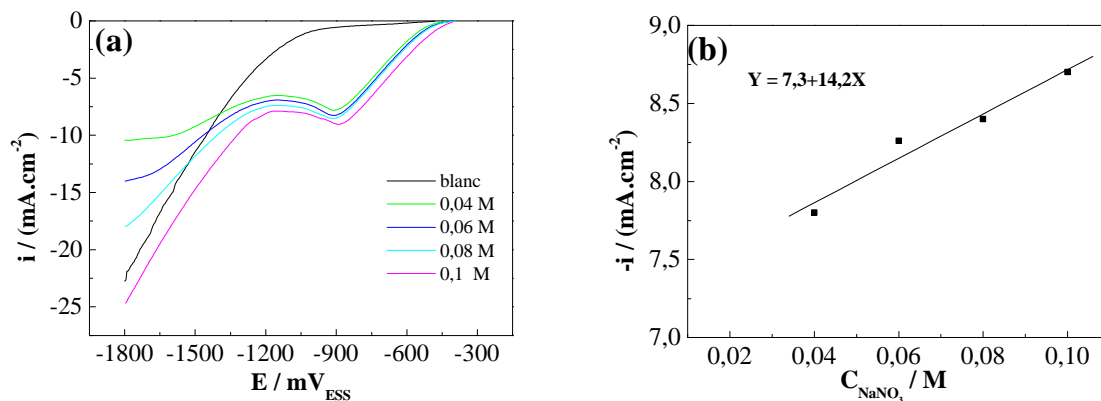
Nous avons fait varier la concentration en  $NO_3^-$ , progressivement de 0,02 M jusqu'à 0,1M, et suivi l'évolution des pics de réduction sur les électrodes CG/Cu-Ni(I) obtenues en absence et en présence de l'extrait d'ortie.

#### a)-Réduction des ions nitrate sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie:

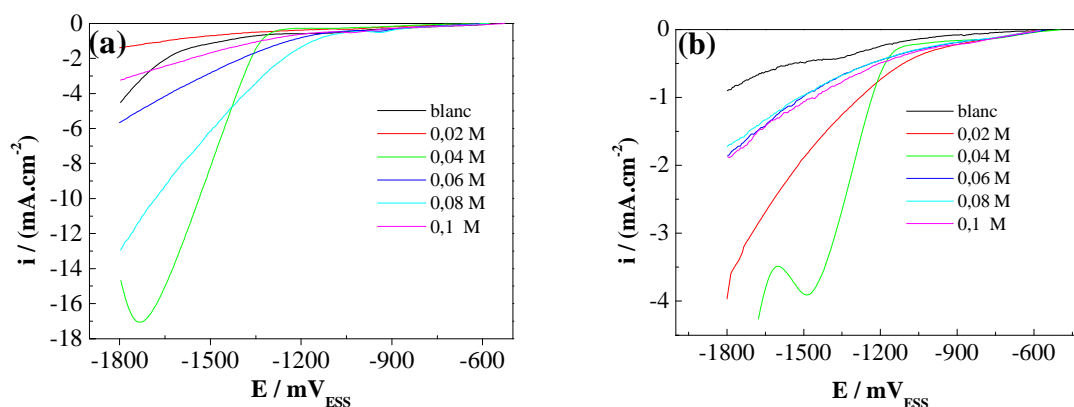
A partir des figures III.32 et III.33, nous observons qu'uniquement dans le milieu acide, avec une augmentation de la concentration des ions  $NO_3^-$  le courant du pic devient plus important et croit linéairement avec les teneurs en nitrate (figureII-26). Par contre, dans les milieux



basique et neutre non tamponné, la variation du courant ne présente pas de relation linéaire avec la concentration en ions nitrate. Dans ce cas, nous remarquons l'apparition d'un pic de réduction à une concentration de 0,04M.



**Figure III.32 :** (a) Voltampérogrammes dans  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{HClO}_4$  0,1M enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ) pour différentes teneurs en nitrate.  $v = 8.33 \text{ mV/s}$ . (b) Variation du courant de pic en fonction des teneurs en ions nitrate.



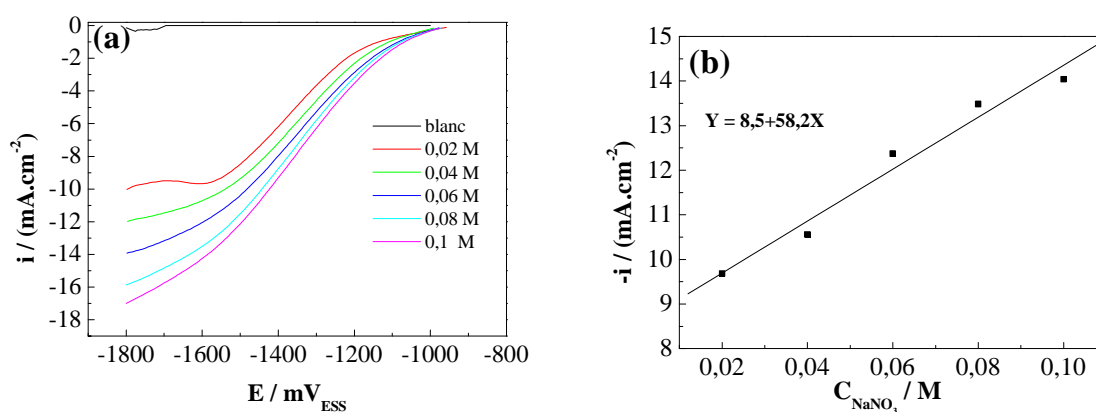
**Figure III.33 :** Voltampérogrammes dans : (a)  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M et (b)  $\text{NaClO}_4$  0,2M enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ ) pour différentes teneurs en nitrate.  $v = 8.33 \text{ mV/s}$ .

### b)-Réduction des ions nitrate sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie:

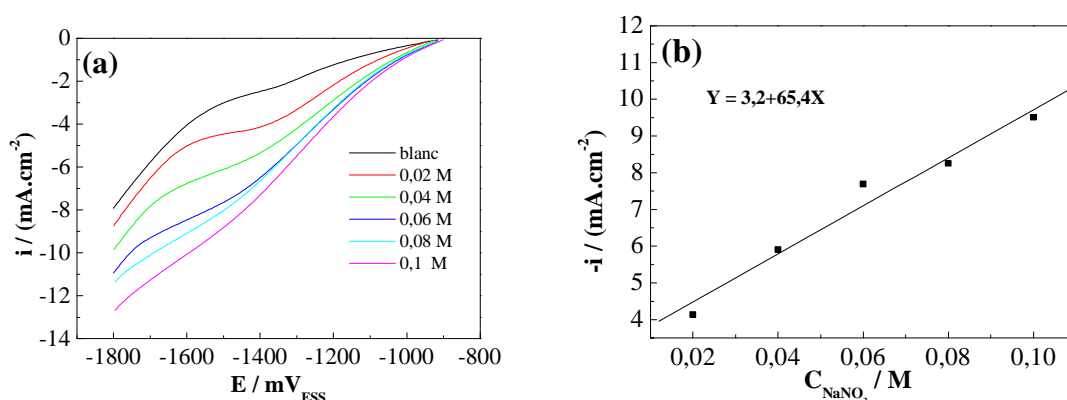
L'effet de la concentration des ions nitrate sur les réponses voltampérométriques de l'électrode de travail a été étudié en milieu basique et neutre non tamponné (figures III.34 (a)

et III.35(a)). Les résultats montrent l'apparition d'un palier de courant de réduction en présence de nitrate qui évolue proportionnellement avec sa concentration. Le tracé du courant du palier de réduction en fonction de la concentration en nitrate (figures III.34(b) et III.34(b)) donne une droite linéaire sur un intervalle de concentration de 0,02 M à 0,1 M.

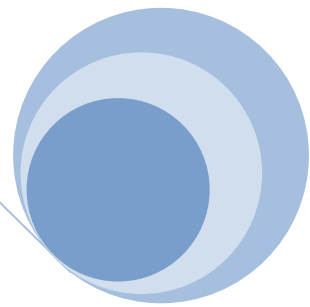
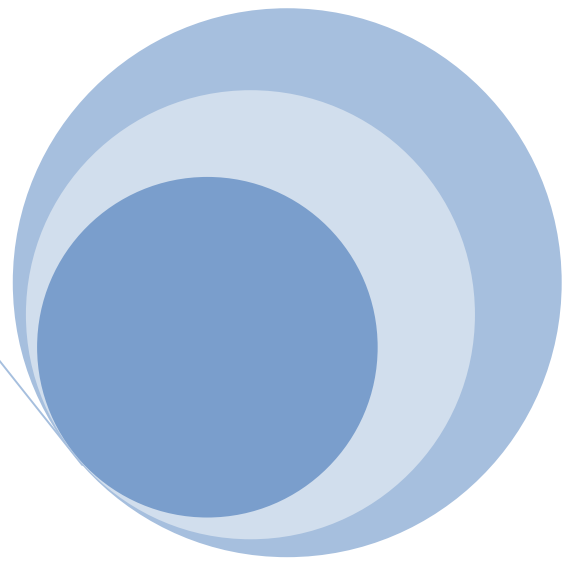
En comparant ces résultats avec ceux enregistrés sur l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie, nous concluons que la présence de cet extrait offre une meilleure réactivité à l'alliage vis-à-vis de la réduction des ions nitrate en milieux basique et neutre non tamponné.



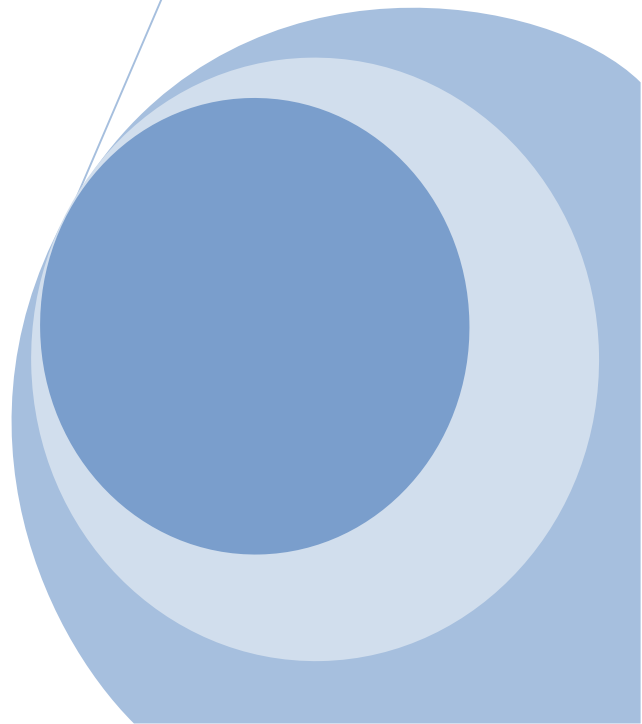
**Figure III.34 :** (a) Voltampérogrammes dans  $\text{NaClO}_4$  0,2M +  $\text{NaOH}$  0,1M enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$  en présence de 1,2 g/L de l'extrait d'ortie) pour différentes teneurs en nitrate.  $v = 8,33 \text{ mV/s}$ . (b) Variations du courant de pic en fonction des teneurs en ions nitrate. (b) Variation du courant de pic en fonction des teneurs en ions nitrate.



**Figure III.35 :** (a) Voltampérogrammes dans  $\text{NaClO}_4$  0,2M enregistrés sur une électrode de CG/Cu-Ni(I) fixes (obtenues par chronoampérométrie au potentiel  $-1,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$  en présence de 1,2 g/L de l'extrait d'ortie) pour différentes teneurs en nitrate.  $v = 8,33 \text{ mV/s}$ . (b) Variations du courant de pic en fonction des teneurs en ions nitrate.



*Conclusion générale*



## Conclusion générale

Ce travail se situe dans le contexte des études entreprises sur la pollution des milieux naturels, tout particulièrement par les nitrates. La voie électrochimique est une des possibilités de destruction de ce type de polluant. Dans ce cadre, nous avons étudié la réduction des ions nitrate et nitrite, par voltamétrie cyclique, sur une électrode de l'alliage Cu-Ni déposé sur le carbone graphite.

Dans un premier temps, l'étude de l'électrodéposition, par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie, de l'alliage Cu-Ni en absence et en présence de l'extrait d'ortie a révélé que les courants enregistrés diminuent lorsque l'extrait d'ortie est présent dans le bain d'électrolyse, cela est probablement dû à l'inhibition de la réaction du dégagement d'hydrogène. Les dépôts obtenus possèdent une structure fine lorsque l'extrait de la plante d'ortie est ajouté dans le bain d'électrolyse.

L'exploitation des courbes chronoampérométriques a permis de définir le type de nucléation intervenant dans l'électrodéposition de l'alliage Cu-Ni sur le GC en absence et en présence de l'extrait d'ortie et il a été montré que, dans les deux cas, les nucléis se développent selon une nucléation de type instantané 3D au potentiel de  $-1,4V_{ESS}$ .

Ce travail a été mené à l'étude de la réponse électrochimique de ces électrodes en présence des ions nitrate et nitrite en milieux acide, basique et neutre non tamponné. Le domaine de concentration en  $NO_3^-$  s'étend de 0,02 à 0,1 mol/L. Les résultats obtenus ont montré que la présence de cet alliage améliore la réaction de réduction des ions nitrate dans les trois milieux étudiés, par rapport à l'électrode GC seule. Aussi, les dépôts obtenus en présence de l'extrait d'ortie enregistrent de meilleurs potentiels de réduction des ions nitrate. Il a ainsi été montré que le meilleur potentiel de réduction enregistré est celui de l'alliage obtenu en présence de 1,5 g/L de l'extrait d'ortie en milieu acide et de 1,2 g/L en milieu basique et neutre non tamponné.

Nous avons également vérifié que cet alliage est également capable de réduire les ions nitrite dans les milieux acide, basique et neutre non tamponné.


L'effet de la vitesse de balayage en potentiel et/ou de la vitesse de rotation de l'électrode nous a permis de déterminer les nombres d'électrons échangés pour chacune des vagues de réduction dans les trois milieux considérés. Grâce à la détermination du coefficient de diffusion des ions nitrate par voltamétrie, en fonction de la vitesse d'agitation de l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en absence de l'extrait d'ortie, nous avons montré qu'en milieu acide la vagues de réduction correspondait 6 électrons, c'est à dire à la formation des ions d'hydroxylamine.

Cependant, concernant l'électrode CG/Cu-Ni(I) obtenue en présence de l'extrait d'ortie, les résultats enregistrés semblent inappropriés pour le calcul du nombre d'électrons échangés (menant à  $n > 9,24$ ). A des potentiels proches de la réduction de l'eau, nous devons prendre en considération la contribution de cette dernière réaction au courant cathodique.

Ce présent travail présente une tentative d'élimination des ions nitrates par voie électrochimique sur un alliage Cu-Ni obtenu en présence de l'extrait d'ortie. Nous avons pu montrer que cet alliage est capable de réduire les ions nitrate et nitrite. L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, mais en perspectives, certains points restent néanmoins à approfondir.

Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude en utilisant des techniques de caractérisation de surface telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX permettant de vérifier l'efficacité de cet extrait vis-à-vis de la structure du dépôt de l'alliage ainsi que sa composition chimique.

Il est également souhaitable d'étendre cette étude en utilisant comme substrat le carbone vitreux afin d'améliorer l'adhésion de l'alliage. A ce niveau, nous proposons l'utilisation d'autres méthodes analytiques (spectroscopies UV-visible, Spectroscopie de masse, CPG-SM,...) afin d'approfondir l'étude du mécanisme de réduction des ions nitrate.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings in different shades of blue. These circles are arranged vertically on the right side of the page. Two thin, light blue lines intersect at a point on the right edge, forming a large 'V' shape that frames the circles and the text.

*Références  
bibliographiques*

### Références Bibliographiques

- [1]. U.Presse, K.D.Vorlop, J. Moi. Catal. A : chemical 173(2001)313.
- [2]. C. Reuben, E. Galun, H. Cohen, R. Tenne, R. Kalish, Y. Muraki, K. Hashimoto, A.Fujishima, M. Butler, and C. Lévy-Clément, J. Electroanal. Chem., 396(1995) 233.
- [3]. F. Bouamrane, A. Tadjedine, R. Tenne, I. E. Butler, R. Kalish, and C. Lévy Clément, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 134.
- [4]. C. Urbaniczkyet K. Lundstrom, J. Electroanal. Chem., 167(1984)169.
- [5]. R. Solmaz, A.Döner, G.Kardas, Electrochem. Commun., 10(11)(2008)1909.
- [6]. WZ. Friend, New York :Wiley-Interscience; 1980.
- [7]. R. Solmaz, A. Döner, G. Kardas, Int. J. Hydrogen Energy, 34(94)(2009)2089.
- [8]. N. Ikhlef, S. Messrouf, «détection électrochimique des ions nitrate par une électrode de carbone graphite modifié par des particules de cuivre et du polypyrrole. Mémoire de fin de cycle», université de Bejaia, Algérie(2009).
- [9]. W. G. Hopkins, Physiologie végétale, 1<sup>er</sup> éd. Bruxelles : De Boek, XVII (2003)514.
- [10]. C.G. Beatson, Methaemoglobinaemia—Nitrates in drinking water. Environ. Health 86 : (1978) 31.
- [11]. Agriculture Canada, «Canadian fertilizer consumption, shipments and trade», 1990/1991. Direction générale des politiques, (1991), Ottawa, Canada.
- [12]. Adam, J.W.H. Health, «aspects of nitrate in drinking-water and possible means of denitrification (literature review)». Water SA, 6: 79 (1980); Egboka, B.C.E. Nitrate contamination of shallow ground waters in Ontario, Canada. Sci. Total Environ, 35: 53 (1984).
- [13]. Organisation Mondiale de la santé. «Analytical and water treatment methods for health-based guideline values». Report on a WHO consultation, Medmenham, U.K., 27–29 January. WHO Regional Office for Europe. Copenhagen (1992).
- [14]. Chantal Gascuel, «Nitrate pollution of water, the response time of groundwater». Presse info mars 2001, Office fédérale de l'agriculture (suisse). Action N moins de nitrate dans l'eau. (2003).
- [15]. L. Mammeri, «Etude de la réaction de dénitrification par l'utilisation du succinate de sodium comme source de carbone», mémoire de magister, université de Constantine, Algérie (2007).

## Références Bibliographiques

---

- [16]. B. Perroud, «Chimie de l'environnement», Air, eau, sols, déchets, De Boeck et Larcier. S.a, 3<sup>ème</sup> tirage (2004).
- [17]. A.Nizar, «Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur l'électrode de cuivre en milieu neutre : Apport à la compréhension du mécanisme réactionnel», thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, Paris, France (2009).
- [18]. K. D. Vorlop et U. Prusse, *Catalytic Science Series*, 1(1999) 195.
- [19]. J. Batista, A. Pintar et M. Ceh, *Catalysis Letters*, 43 (1997) 79.
- [20]. J. Warna, I. Turunen, T. Salmi et T. Maunula, *Chem. Engin. Sci.*, 49(1994)5763.
- [21]. F. Epron, F. Gauthard et J. Barbier, *J.Catal.*, 206(2002)363.
- [22]. A. Garron, K. Lazar et F. Epron, *Appl.Catal., B*, 59(2005) 57.
- [23]. F. Deganello, L. F. Liotta, A. Macaluso, A. M. Venezia et G. Deganello, *Appl.Catal., B*, 24, (2000) 265.
- [24]. U. Prusse et K. D. Vorlop, *J.Mol.Catal.A: Chem.*, 173(2001)313.
- [25]. C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin et B. Tribollet, *J. Appl. Electrochem.*, 27(1997)482.
- [26]. L.M.abrates, J.P.Correia, *Electrochim.Acta*, 45 (25-26) (2000)4179.
- [27]. G.E.Dima, A.C.A de Vooy, M.T.M.Koper, *J.Electroanal.chem.*, (2003)554.
- [28]. B. Talhi, «Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique». Thèse de doctorat, université de Québec, Canada, (2010).
- [29]. L. Mattarozzi, S. Cattarin, N. Comisso, P. Guerriero, M. Musiani, L. V-Gomez, E. Verlato: *Electrochim. Acta*, 89(2013)488.
- [30]. L. Babouri, «Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin», thèse de doctorat, université de Skikda, Algérie (2008).
- [31]. L. Lacourcelle, «introduction, revêtement métallique par voie électrolytique, technique de l'ingénieur». Du nord (1979).
- [32]. D. Hammiche, A/K. Sayad, « Electrodéposition de l'alliage binaire Fe-Zn sur un substrat du cuivre dans un milieu aqueux et l'étude de son comportement vis-à-vis de la corrosion », mémoire de fin de cycle, université de Bejaia, Algérie (2000).
- [33]. R.dunod, «Electrochimie, applications industrielles», tome 2, paris, France (1979).



## Références Bibliographiques

---

- [34]. M. Benaïcha, «Elaboration des les couches minces ternaires par voie électrochimique, caractérisation physico-chimique et électrique», thèse de doctorat, université de Sétif, Algérie (2010).
- [35]. Z. FEKIH, «Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux », thèse de doctorat, université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [36]. E.Budevski, G.Staikov, W.J.Lorentz, «Electrochemical phase formation and growth», ed. VCH (1996).
- [37]. F.Soto, «Electrocristallisation de revêtement zinc-manganèse comportement à la corrosion», thèse de doctorat, université de Marseille, France (1998).
- [38]. L.Monar, «effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu», thèse de doctorat, université de Sétif, Algérie, (2013).
- [39]. A. Zaabar, R. Aitout and L. Makhloufi, K. Belhamel, B. Saidani, *Pigment & Resin Technology*, 43(3)(2014)127.
- [40]. A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Alilat, S. Maziz, B. Saidani, *Hydrometallurgy* 136 (2013) 58.
- [41]. A. Zaabar, «Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*urtica dioica*) comme inhibiteur de cottsion de l'acier dans les milieux HCl 0.5Met NaCl3% », mémoire de magister, université de Bejaia, Algérie (2010).
- [42]. L.A. Johnson, E. W. Luas, «Comparison of alternative solvents for oils extraction», *JAACS*, 60(2)(1983)229.
- [43]. H. Bennar, L. Delbasse, C. Lesseq, J. Bensaid, M.Fournier, P. Vadooren, C. Caenoy, L. Guyer et W. Werquin, «Les different visions des aromes alimentaires», projet DESS QUALIMAPA (USTL-Lille) (2002).
- [44]. C. J. Guy, J. F-Ida et D. Lord, «Essential Oils and Microwave, Extracts of Cultivated Plants Perfumer and Flavorist», 17 (1992)34.
- [45]. E. Jardé, «Composition organique de boues résiduaire de stations d'épuration lorraines : caractérisation moléculaire et effet de la biodégradation», thèse de doctorat, université de Lyon, France (2002).
- [46]. R. Aitout, «Cinétique de dépôt de particules métallique (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (polyorthomethoxyaniline(POMA) et polypyrrol (ppy) : Application à l'électrocatalyse», thèse de doctorat, université de Bejaia, Algérie (2006).
- [47]. L.Chaal, «Caractérisation d'un composé tensioactifs réducteurs de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition d'érosion-corrosion de cuivre en présence d'écoulement fort», thèse de doctorat, université de Béjaia, algérie (2005).
- [48]. J. P. Hoar, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 3102.

## Références Bibliographiques

---

- [49]. M. Pourbaix, «Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C», Ed. G. Villars, Paris (1963) 28.
- [50]. R.Y. Ying, J. Electrochem. Society, 135 (1988) 2957.
- [51]. T.A. Green, A.E. Russell, S. Roy, J. Electrochem. Society, 145 (1998) 875.
- [52]. K. Ngamlerdpokin, N. Tantavichet, International Journal of hydrogen energy 39 (2014)2505.
- [53]. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik Chem. 150A (1930) 201.
- [54]. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik Chem. 157A (1931) 165.
- [55]. F.C. Frank, Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 48.
- [56]. A. Bewick, Fleischmann, H.R. Thirsk, Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 2200.
- [57]. B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta, 28 (1983) 879.
- [58]. M. T. de Groot et M. T. M. Koper, J. Electroanal. Chem., 562, (2004) 81-94.
- [59]. D. Reyter, D. Belanger et L. Roue, Electrochim. Acta, 53, (2008) 5977.

## Résumé

Les nitrates constituent une des principales sources de pollution de notre environnement. L'élimination et l'analyse de ces substances par des techniques électrochimiques offrent en effet des perspectives attrayantes. Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons de contribuer à la mise au point d'un procédé électrochimique pour la réduction des nitrates et ses dérivés dissous dans l'eau, en utilisant une électrode d'alliage cuivre-nickel électrodéposé sur le carbone graphite (CG/Cu-Ni) en présence de l'extrait de la plante d'ortie. Les dépôts obtenus possèdent une structure fine lorsque l'extrait de la plante d'ortie est ajouté dans le bain d'électrolyse. Les résultats obtenus ont montré que la présence de cet alliage améliore la réaction de réduction des ions nitrate dans les trois milieux acide, basique et neutre non tamponné, par rapport à l'électrode CG seule. Aussi, les dépôts obtenus en présence de l'extrait d'ortie enregistrent de meilleurs potentiels de réduction des ions nitrate.

**Mots clés :** Electrodeposition, alliage cuivre-nickel, extrait de la plante d'ortie, nitrate, réduction.

## Abstract

Nitrate is a major source of environmental pollution. The removal and analysis of this substance by electrochemical techniques offer attractive prospects. In this work, we propose to contribute to the development of an electrochemical method for the reduction of nitrate and its derivatives dissolved in water, using a copper-nickel alloy electrode electrodeposited on graphite carbon (GC / Cu-Ni) in the presence of the extract of the nettle plant. The deposits have a thin structure when the extract of the nettle plant is added to the electrolysis bath. The results showed that the presence of this alloy improves the reduction reaction of nitrate ions in the three environments acid, basic and neutral unbuffered. Also, the deposits obtained in the presence of nettle extract record of best potential for reducing nitrate ions.

**Key words :** Electrodeposition, copper-nickel alloy, extracts of nettle plant, nitrate, reduction.