



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955 – Skikda

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

Faculté de technologie

كلية التكنولوجيا

Département de génie des procédés

قسم هندسة الطرائق

Réf : D012124004D

## Thèse

En vue de l'obtention du diplôme

**Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle - LMD**

**En Génie des Procédés**

**Option : Génie chimique**

Présentée par :

**M<sup>me</sup> SLIMANE BEN ALI Djihane**

**Conception et mise en œuvre de matériaux organique conducteur pour  
l'élaboration d'un capteur chimique**

Soutenue le : 30/01/2024

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		Etablissement
M <sup>me</sup> AHMED CHEKkAT Fatiha	MCA	Présidente	Univ.20 août 1955, Skikda
M <sup>me</sup> KRID Ferial	MCA	Rapporteur	Univ.20 août 1955, Skikda
M <sup>me</sup> NACEF Mouna	MCA	Co-rapporteur	Univ.08 mai 1945, Guelma
M <sup>me</sup> BELGUIDOUM Karima	MCA	Examinatrice	Univ.08 mai 1945, Guelma
M <sup>me</sup> BAHLOUL Abida	MCA	Examinatrice	Univ.08 mai 1945, Guelma
M <sup>me</sup> ZOUIED Daoiya	MRA	Examinatrice	Univ.20 août 1955, Skikda

Année Universitaire 2023-2024

# *Remerciements*

*Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés au laboratoire : d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma, le halle technologie et laboratoire de polymère de départements de génie des procédés de l'université de Skikda.*

*« Louange à Allah, Seigneur de l'univers, le tout miséricordieux, le très miséricordieux »*

*Louange à Allah qui a prêté vie à ma mère pour voir ce rêve se réaliser,*

*Louange à Allah qui a permis à ce travail de voir le jour.*

## *A mon directeur de thèse*

**Madame Dr. Ferial KRID**

*Je tiens à remercier Madame Dr. Ferial KRID pour avoir encadrée mon travail de thèse et pour les connaissances qu'elle ma inculquées durant toutes les années de doctorat, la liberté qu'elle m'a accordée et les responsabilités qu'elle m'a confiées m'ont permis d'atteindre un bon niveau de maturité professionnelle.*

## *A mon co- directeur*

**Madame le Dr. Mouna NACEF**

*Je vous adresse mes vifs remerciements pour avoir supervisé mon travail. Votre disponibilité sans fin et votre rigueur, vos remises en question et doutes me font avancer au jour le jour, vos inquiétudes quotidiennes sur mes résultats, votre confiance que vous m'avez souvent accordée, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a passées à mener cette recherche de manière complète et approfondie.*

*Je tiens à remercier le docteur Mohamed Lyamine CHELAGHMIA pour ses multiples conseils et son expertis scientifique.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Pr. Abed Mohamed AFFOUNE et à Monsieur le Pr. Mohamed el hocine BENHAMZA, Directeur de laboratoire LAIGM.*

*Je remercie cordialement le Dr. AHMED CHEKKAT Fatiha qui a accepté de présider et de juger mon travail, aux membres du jury, Dr. ZOUIED Daoiyya, Dr. BELGUIDOUM Karima, Dr. Bahloul Abida, qui ont pris le temps d'évaluer mon travail de recherche, leurs suggestions et leurs avis critiques m'aideront à améliorer la qualité de ce travail.*

*Mes sincères remerciements et ma gratitude vont à Madame le Dr Radia SELAIMIA de l'université de Guelma pour leur aide dans l'acquisition des résultats par IRTF. Je salue vivement Madame Habiba TABET, enseignante de l'université de Skikda et Monsieur le Dr El Hadi BOUSSAHA enseignant de l'université de Skikda pour ses encouragements et sa précieuse contribution.*

*Je suis infiniment gré à Karim DJILANI, Amira BOUNAAMA, Djamilia BRIOUA, Samia HADED, Linda ingénieure au département de génie civile, Houda BOUKHDENA.*

*Je remercie également tous les membres du laboratoire LAIGM Amine MAKHLOUF, Dounia KHALA et tout particulièrement Imene GHOUAFRIA et Sara ABDI pour leurs courtoisies.*

*J'adresse également mes remerciements à mes amies les doctorantes de l'université de SKIKDA Ahlem Sara SAADI, Nawel BOUZNAD, Nada HAMROUCHE et Amira ATAMNIA pour toutes les heures qu'elles ont consacré à la relecture du document final.*

*Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille et plus particulièrement ma mère et mon époux pour son soutien sans failles.*

*J'oublie sûrement certaines personnes qui par un geste ou une discussion ont apporté bien plus que l'acte, qu'ils reçoivent encore une fois mes sincères remerciements.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À ma très chère mère*

*À mon père*

*À ma sœur Imen et sa fille míral*

*À mon mari*

*À mon cousin aieur*

*À toute la famille Slímane ben alí et Gueddah*

*À mes amies ahlem, nawel, nada, Amíra, hanen ,  
soumía, asma, sara, ímen.*

*Slímane ben alí djíhane*

## Abstract

### Abstract

Many industries use and reject large quantities of heavy metals, making them a real threat to the environment. These pollutants have a major toxicological impact on our resources. Unfortunately, existing conventional analytical methods have their many limitations. For this reason, this study focused for the first time on the use of a novel carbon paste electrode based on polyaniline (PANI)-modified pencil graphite powder and green synthesized copper oxide nanoparticles using *Ficus elastica* extract as a sensor for three of the most harmful heavy metal detection, namely Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup>. The elaborated electrode was characterized by spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD) and simultaneous thermal analysis (TGA/DSC). The electrochemical behavior of the sensor was evaluated using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. According to the results of cyclic voltammetry and square-wave voltammetry (SWV), the CuONPs/PANI-CPE sensor was capable of determining very low concentrations of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup>, whether in single metal or in multi-metal solution with high sensitivity. Furthermore, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Hg<sup>2+</sup> simultaneous detection on CuONPs/PANI-CPE achieved very low limits of detection (0.11, 0.16, and 0.07 µgL<sup>-1</sup>, respectively). Besides, the designed sensor displayed a good selectivity, reproducibility, and stability. Moreover, CuONPs/PANI-CPE enabled us to determine with high accuracy Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Hg<sup>2+</sup> traces in environmental matrices

**Keywords:** Sensor, heavy metals, PANI, nanoparticles, SWV, CV.

## Résumé

### Résumé

De nombreuses industries utilisent et rejettent beaucoup de métaux lourds, ce qui en fait une menace réelle pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos ressources. Malheureusement, les méthodes d'analyses classiques existants présentent beaucoup de limites. C'est pourquoi, cette étude a mis l'accent sur l'utilisation pour la première fois d'une nouvelle électrode en pâte de carbone basée sur une poudre de graphite crayon modifiée par le polyaniline (PANI) et les nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées par une méthode verte en utilisant un extrait de *Ficus elastica* comme capteur pour la détection des métaux lourds  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ . L'électrode élaborée a été caractérisée par spectroscopie (IRTF), microscopie électronique à balayage à émission de champ (FEG-SEM), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermique simultanée (TGA/DSC). Le comportement électrochimique du capteur a été évalué à l'aide des techniques de voltampérométrie cyclique (VC) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). D'après les résultats de la voltampérométrie cyclique et de la voltampérométrie à ondes carrées (SWV), le capteur CuONPs/PANI-CPE est capable de déterminer de très faibles concentrations de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , que ce soit dans une solution monométallique ou multimétallique, avec une grande sensibilité. En outre, la détection simultanée du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  sur CuONPs/PANI-CPE a permis d'atteindre des limites de détection très basses (0,11 ; 0,16 ; et 0,07  $\mu\text{gL}^{-1}$ , respectivement). De plus, le capteur conçu a fait preuve d'une bonne sélectivité, reproductibilité et stabilité. De plus, les CuONPs/PANI-CPE nous ont permis de déterminer avec une grande précision les traces de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans les matrices environnementales.

**Mots-clés :** Capteur, métaux lourds, PANI, les nanoparticules, SWV, VC.

## الملخص

### الملخص

تستخدم وترمي العديد من المصانع في صناعاتها الكثير من المعادن الثقيلة، مما يجعلها تشكل تهديداً حقيقياً للبيئة. هذه الملوثات لها تأثير سمي قوي على مواردنا. ولسوء الحظ، فإن أساليب التحليل التقليدية الحالية لها قيود. ولهذا السبب ركزت هذه الدراسة لأول مرة على استخدام قطب جديد بمعجون الكربون يعتمد على مسحوق جرافيت قلم الرصاص المعدل بواسطة البوليانيلين وجسيمات أكسيد النحاس النانوية، كما تم تصنيع أكسيد النحاس باستخدام مستخلص اللبخ المطاطي كجهاز استشعار للكشف عن المعادن الثقيلة. تم تشخيص القطب المتطور بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، والمجهر الإلكتروني لمسح الانبعاثات الميدانية (FEG-SEM)، والتحليل الطيفي (EDX)، والأشعة السينية (XRD)، والتحليل الحراري المتزامن (TGA/DSC). تم تقييم السلوك الكهروكيميائي للمستشعر باستخدام قياس الجهد الدوري (CV) وتقنيات التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS). استناداً إلى نتائج قياس الجهد الدوري وقياس جهد الموجة المربعة (SWV)، فإن المستشعر CuONPs/PANI-CPE قادر على تحديد تراكيز منخفضة جداً من  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Hg^{2+}$ ، سواء في محلول أحادي المعدن أو متعدد المعادن، بحساسية كبيرة. بالإضافة إلى ذلك، لقد أظهر هذا المستشعر فعالية كبيرة اتجاه قياس قيمة الاكتشاف المتزامن لـ  $Hg^{2+}$  و  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  على CuONPs/PANI-CPE مع القدرة على قياس قيمة التركيز الصغرى والتي تقدر ب (0.07, 0.16, 0.11 ميكروغرام<sup>-1</sup>، على التوالي).

أظهر المستشعر استقرار وانتقائية جيدة مع إمكانية تكرار النتائج. بالإضافة إلى ذلك، سمح لنا المستشعر CuONPs/PANI-CPE بتحديد آثار  $Hg^{2+}$  و  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  بدقة كبيرة في المصفوفات البيئية.

**الكلمات المفتاحية:** أجهزة الاستشعار، المعادن الثقيلة، البوليانيلين، الجسيمات النانوية، SWV، CV.

# Table des matières

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	V
Liste des abréviations et des symboles.....	VI

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques.....	3

## CHAPITRE I

### Les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement

I.1. Introduction .....	4
I.2. Les éléments traces métalliques (ETM) ou métaux lourds .....	5
I.2.1. Définitions .....	5
I.2.2. Les origines et les sources des métaux lourds .....	6
I.2.2.1. Origine naturelle .....	6
I.2.2.2. Les sources anthropiques .....	7
I.2. 3. Toxicité des métaux lourds.....	8
I.2.4. Les effets des métaux lourds .....	8
I.2.4.1. Sur l'environnement .....	8
I.2.4.2. Sur la santé humaine.....	8
I.2.5. Paramètres influençant la mobilité des ETM .....	10
I.2.5.1. Le pH .....	10
I.2.5.2. La Température.....	10
I.2.5.3. La capacité d'échange cationique (CEC).....	10
I.2.5.4. La matière organique .....	11
I.2.5.5. Le potentiel redox .....	11
I.2.6. Généralité sur les métaux lourds concernés par cette étude .....	11

I.2.6.1. Cadmium.....	12
I.2.6.2. Le plomb .....	13
I.2.6.3. Le mercure .....	16
I.3. Conclusion.....	18
Références bibliographiques.....	19

## **CHAPITRE II**

### **Les moyennes de détections des métaux lourds**

II.1. Introduction.....	25
II.2. Capteurs électrochimiques .....	25
II.2.1. Définitions.....	25
II.2.2. Paramètre métrologique d'un capteur .....	26
II.2.2.1. La courbe d'Etalonnage .....	26
II.2.2.2. La sensibilité.....	27
II.2.2.3. La Résolution.....	27
II.2.2.4. La Fidélité.....	27
II. 3. Electrodes usuelles.....	28
II.3.1. Électrodes en pâte de carbone (CPE).....	28
II.3.2. Electrodes chimiquement modifiées (ECM) .....	30
II.3.2.1. Définition.....	30
II.3.2.2. Mode de modification des CPE.....	30
II.3.2.3. Classification des modificateurs .....	31
II. 4. Choix de matériaux d'électrode .....	32
II. 5. Les nanoparticules métalliques .....	33
II.5.1. Définition .....	33
II.5.2. Synthèse des nanoparticules métalliques .....	33

II.5.3. Application des nanoparticules métalliques.....	34
II. 6. Les polymères conducteurs.....	35
II.6.1. Synthèse des polymères conducteurs.....	35
II.6.2. Electrodes modifiées par un polymère conducteurs contenant des nanoparticules métalliques.....	36
II.7. Les méthodes de détection électrochimiques.....	38
II.7.1. Voltampérométrie cyclique (VC).....	38
II.7.2. La voltamétrie à ondes carrées (Square Wave Voltammetry SWV).....	39
II.8. Conclusion.....	41
Références bibliographiques.....	42

## **CHAPITRE III**

### **Dispositif expérimental et techniques de caractérisations**

III.1. Introduction.....	51
III.2. Produit chimique et réactifs.....	51
III.3. Préparation des solutions.....	53
III.4. Dispositif expérimental.....	54
III.4.1. Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuONPs) par l'extrait de Ficus elastica.....	54
III.4.1.1. Préparation de la plante Ficus elastica.....	54
III.4.1.2 Préparation de l'extrait de la plante Ficus elastica.....	54
III.4.1.3. Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuONPs).....	55
III.4.2. Synthèse du polyaniline (PANI).....	55
III.4.3. Le Potentiostat.....	56
III.4.3.1. Cellule électrochimique.....	57

III.4.3.2. Electrode de référence .....	58
III.4.3.3. Electrode auxiliaire (contre électrode) .....	58
III.4.3.4. Construction de l'électrode de travail .....	59
III.4.4. Choix du substrat .....	60
III.5. Techniques de caractérisations .....	61
III.5.1. Techniques de caractérisations physicochimiques.....	61
III.5.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB FEG) .....	61
III.5.1.2. Diffraction de rayon X (DRX) .....	62
III.5.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	63
III.5.1.4. Analyseur thermique simultané (TGA / DSC).....	65
III.5.2. Technique de caractérisation électrochimiques .....	66
III.5.2.1. Voltampérométrie cyclique .....	66
III.5.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI) .....	68
III.6. Conclusion .....	70
Références bibliographiques.....	71

## **CHAPITRE IV**

### **Résultats et discussions**

IV.1. Introduction .....	74
IV.2. Eta de l'art .....	74
IV.3. Caractérisation des matériaux .....	76
IV.3.1. Caractérisation morphologique par (MEB-EDX).....	76
IV.3.2. Caractérisation thermique (DSC-TGA).....	79
IV.3.3. Caractérisation par DRX .....	80
IV.3.4. Caractérisation structurelle du capteur élaboré par spectroscopie Infrarouge à .....	81
transformée de Fourier (IRTF) .....	81

IV.4. Caractérisations électrochimiques.....	82
IV.5. Optimisation des paramètres expérimentaux .....	88
IV.6. Détection individuelle de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> .....	92
IV.6.1. Détection individuelle de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> Par VC.....	92
IV.6.2. Détection individuelle de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> Par SWV .....	95
IV.7. Détection simultanée de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> .....	98
IV.7.1. Détection simultanée de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> Par CV.....	98
IV.7.2. Détection simultanée de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> Par SWV .....	99
IV.8. Validation de la méthode.....	103
IV.8.1. Analyse des interférences .....	103
IV.8.2. Répétabilité, reproductibilité et stabilité.....	104
IV.8.3. Analyse d'échantillons réels.....	106
IV.9. Conclusion.....	109
Références bibliographiques.....	110
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>116</b>

# Liste des figures

## CHAPITRE I

<b>Figure I.1</b>	Articles publiés par an à partir de la base de données Science Direct.....	4
<b>Figure I.2</b>	Sources des métaux lourds.....	6

## CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b>	Schéma de principe du capteur électrochimique.....	25
<b>Figure II.2</b>	Courbe d'Etalonnage du capteur .....	26
<b>Figure II.3</b>	Le domaine des nanoparticules à l'échelle des structures chimiques et biologiques.....	33
<b>Figure II.4</b>	Evolution du nombre de travaux dédiés aux nanoparticules métalliques au cours des années. Issu de la base de données science direct. Le 10 Avril 2023.....	34
<b>Figure II.5</b>	Nombre des articles publiés dans la base de données science direct dédiés aux polymères conducteurs au cours de ces dernières sept années. Le 13 Avril 2023.....	36
<b>Figure II.6</b>	Allure générale d'un voltammogramme cyclique.....	38
<b>Figure II.7</b>	Signal d'excitation de la voltamétrie à ondes carrées.....	39
<b>Figure II.8</b>	Réponse d'un voltammogramme à onde carrée.....	40

## CHAPITRE III

<b>Figure III.1</b>	Photographie de les feuilles de <i>Ficus elastica</i> .....	54
<b>Figure III.2</b>	Photographie de CuONPs.....	55
<b>Figure III.3</b>	Procédé de préparation du PANI	56
<b>Figure III.4</b>	potentiostat (a) VersaSTAT 3 (b) 273A (Princeton Applied Research [Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)].....	57
<b>Figure III.5</b>	Cellule électrochimique à trois électrodes [LAIGM].....	57
<b>Figure III.6</b>	Photographie de l'électrode de référence (Ag/AgCl/ KCl) [LAIGM]...	58
<b>Figure III.7</b>	Electrode auxiliaire de platine [LAIGM].....	58
<b>Figure III.8</b>	Schéma des étapes de préparation de l'électrode de travail.....	59
<b>Figure III.9</b>	Photo d'une électrode en pâte de carbone .....	60

<b>Figure III.10</b>	Microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-MEB) (Quattro S) couplé d'une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	62
<b>Figure III.11</b>	La diffraction des rayons X (DRX) (Bragg-Brentano).....	63
<b>Figure III.12</b>	Spectromètre IRTF Perkin Elmer .....	64
<b>Figure III.13</b>	Analyseur thermique simultané (TGA/DSC) : TGA/DTG 3+1600 °C, Mettler Toledo.....	65
<b>Figure III.14</b>	Profil de potentiel/temps utilisé pour effectuer le balayage linéaire et la voltampérométrie.....	66
<b>Figure III.15</b>	Diagramme de Nyquist.....	69

## CHAPITRE IV

<b>Figure IV.1</b>	Micrographies MEB de L'électrode en pâte de carbone (CPE).....	76
<b>Figure IV.2</b>	Micrographies MEB de polyaniline (PANI).....	76
<b>Figure IV.3</b>	Micrographies MEB de mélange (PANI-CPE).....	77
<b>Figure IV.4</b>	Micrographies MEB de la synthèse vert de CuONPs.....	77
<b>Figure IV.5</b>	Spectre EDX de CuONPs .....	78
<b>Figure IV.6</b>	(A) Courbe DSC de PANI, (B) Analyse TGA de PANI.....	79
<b>Figure IV.7</b>	Diffractogrammes DRX des : CuONPs ; A et CPE ; B.....	80
<b>Figure IV.8.</b>	Spectres FTIR de haut en bas : le PANI synthétisé et les CuONPs synthétisés. Insérer : Le Spectre de l'extrait de <i>Ficus elastica</i> .....	81
<b>Figure IV.9</b>	VC des trois électrodes à différentes vitesses de balayage, CPE nue, PANI-CPE et CuONPs/PANI-CPE dans une 0,1M de KCl contenant de 5mM [Fe (CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> .....	84
<b>Figure IV.10</b>	(A) Tracé des courants de pointe anodiques et cathodiques en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage ; (B) Log des courants de pointe en fonction du logarithme des vitesses de balayage.....	84
<b>Figure IV.11</b>	(A) Diagramme de Laviron pour CuONPs/PANI-CPE et (B) Courants de crête en fonction des vitesses de balayage.....	85

<b>Figure IV.12</b>	Réponses VC du CPE, PANI-CPE, CuONPs/PANI-CPE dans une solution 5mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ contenant 0,1 M KCl à une vitesse de balayage de 50 $\text{mVs}^{-1}$ ..	86
<b>Figure IV.13</b>	Diagramme de Nyquist du CPE, PANI-CPE et CuONPs/PANI-CPE.....	87
<b>Figure IV.14</b>	Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance de l'électrode CuONPs/PANI-CPE .....	88
<b>Figure IV.15</b>	Courbes SWV de 100 $\mu\text{gL}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , et $\text{Hg}^{2+}$ ions sur CuONPs/PANI-CPE ; A : dans différentes solutions électrolytiques. B : Courants de pic anodiques dans HCl en fonction du pH. C : Courants de pointe anodiques dans une solution de HCl (0,01M) obtenus en utilisant différentes vitesses de balayage.....	90
<b>Figure IV.16</b>	Courants de pics anodiques sur CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ obtenus par SWV sur différentes électrodes (a) CuONPs-PANI-CPE, (b) CuONPs/PANI-CPE.....	91
<b>Figure IV.17</b>	Comparaison du SWV des trois différentes électrodes pour la détection simultanée de 4,8 $\mu\text{gL}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , et $\text{Hg}^{2+}$ dans une solution de HCl (0,01M).....	92
<b>Figure IV.18</b>	Courbes VC des CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0.01M) en absence (noir) et en présence de 2,6 $\mu\text{gL}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ (vert), $\text{Pb}^{2+}$ (rouge), et $\text{Hg}^{2+}$ (bleu) à une vitesse de balayage de 50 $\text{mVs}^{-1}$ .....	93
<b>Figure IV.19</b>	Courbes VC des CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M ) contenant une seule concentration différente de A : $\text{Cd}^{2+}$ , B : $\text{Pb}^{2+}$ , C : $\text{Hg}^{2+}$ . Inserts : les courbes d'étalonnage correspondantes.....	95
<b>Figure IV.20</b>	Voltampérométrie à onde carrée de CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) contenant différentes concentrations de A : $\text{Cd}^{2+}$ , B : $\text{Pb}^{2+}$ , C : $\text{Hg}^{2+}$ . Inserts : les courbes d'étalonnage correspondantes.....	96
<b>Figure IV.21</b>	Voltampérogrammes cycliques pour l'analyse simultanée de CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) contenant [0,2-7,8] $\mu\text{l}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ à une vitesse de balayage de 50 $\text{mVs}^{-1}$ . Inserts : les courbes d'étalonnage correspondantes.....	98

<b>Figure IV.22</b>	SWV multi-métaux de CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) contenant A : une concentration constante de Cd <sup>2+</sup> et une concentration variable de Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> , B : une concentration constante de Pb <sup>2+</sup> et une concentration variable de Cd <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> , C : une concentration constante de Hg <sup>2+</sup> et une concentration variable de Cd <sup>2+</sup> et Pb <sup>2+</sup> . D : SWV pour la détection simultanée de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , et Hg <sup>2+</sup> sur CuONPs/PANI-CPE dans une solution de HCl (0,01M). Encarts : les courbes d'étalonnage.....	100
<b>Figure IV.23</b>	Réponses des CuONPs/PANI-CPE à la détection du Cd <sup>2+</sup> , du Pb <sup>2+</sup> et du Hg <sup>2+</sup> en présence de différentes substances interférentes.....	104
<b>Figure IV.24</b>	SWV enregistré en Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> (2,6 µgL <sup>-1</sup> ) dans HCl (0,01 M) sur CuONPs/PANI-CPE pour A : expériences de répétabilité et B : stabilité du capteur pendant un mois.....	105
<b>Figure IV.25</b>	Illustration schématique de la détermination simultanée du Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Hg <sup>2+</sup> dans des applications réelles.....	108

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I

<b>Tableau I.1</b>	Principaux effets des métaux lourds sur la santé avec leurs principales sources.....	09
<b>Tableau I.2</b>	Propriétés physico-chimiques du cadmium.....	12
<b>Tableau I.3</b>	Paramètres de qualité de l'eau de boisson en présence de cadmium.....	13
<b>Tableau I.4</b>	Propriétés physico-chimiques du plomb.....	14
<b>Tableau I.5</b>	Paramètres de qualité de l'eau potable en présence du plomb.....	15
<b>Tableau I.6</b>	Propriétés physico-chimiques du mercure.....	16
<b>Tableau I.7</b>	Paramètres de qualité de l'eau potable en présence du mercure.....	17

## CHAPITRE II

<b>Tableau II.1</b>	Les différents types de matériaux d'électrode.....	29
<b>Tableau II.2</b>	Classification des modificateurs d'électrode.....	31

## CHAPITRE III

<b>Tableau III.1</b>	Les principales propriétés des produits utilisés.....	51
<b>Tableau III.2</b>	Les solutions préparées.....	53

## CHAPITRE IV

<b>Tableau IV.1</b>	Les principaux élément de CuONPs.....	78
<b>Tableau IV.2</b>	Paramètres électrochimiques des courbes VC après chaque modification....	85
<b>Tableau IV.3</b>	La limite de quantification.....	102
<b>Tableau IV.4</b>	Comparaison des performances du capteur CuONPs/PANI-CPE pour la détection des ions de métaux lourds avec d'autres électrodes mentionnées dans la littérature.	102
<b>Tableau IV.5</b>	Détection de $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ et $Hg^{2+}$ dans des eaux réelles en utilisant l'électrode CuONPs/PANI-CPE par la méthode SWV.....	107

# Listes des abréviations et des symboles

## *Abréviation*

<i>Abréviation</i>	<i>Signification</i>
CEC	capacité d'échange cationique
CPE	Electrode à pâte de carbone
VC	Voltammétrie cyclique
CuONPs	Nanoparticules d'Oxyde de cuivre
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie
Eh	Le potentiel redox
ECM	Electrodes chimiquement modifiées
ETM	Eléments Traces Métalliques
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
FAAS	spectrométrie d'absorption atomique de flamme
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ICP-MS	spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
MEB	Microscopie électronique à balayage
OMS	Organisation mondiale de la santé
PANI	polyaniline
pH	Le potentiel hydrogène
PEC	Probable Effect Concentration
Rct	Résistance de transfert de charge
SWV	La voltamétrie à ondes carrées
S	Sensibilité
SAA	spectrométrie d'absorption atomique
SIE	la spectroscopie d'impédance électrochimique
TEC	Threshold Effect Concentration

## ***Symboles***

<b><i>Symboles</i></b>	<b><i>Signification</i></b>
$E_p$	Potentiel du couple redox
R	Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Température absolue en Kelvin
$K_s$	Constante de transfert
n	Nombre d'électrons transférés
$E^0_{ox/red}$	Potentiel standard
F	Constante de Faraday $96500 \text{ C mol}^{-1}$
i	Courant
$I_p$	Courant de pic
$\alpha_s$	Coefficient de transfert
$\nu$	Vitesse de balayage
$I_0$	Densité de courant d'échange
Z <sub>ré</sub>	Composante réelle
Z <sub>im</sub>	Composante imaginaire

***INTRODUCTION***

***GENERALE***

### Introduction générale

La santé des écosystèmes aquatiques dépend fortement de la qualité de l'eau. L'accumulation de contaminants inorganiques tels que les métaux lourds dans différentes eaux de surface affectent de nombreux animaux aquatiques [1]. Au cours des dernières décennies, les effluents liquides industriels ont suscité de nombreuses préoccupations environnementales [2].

Non seulement ces métaux lourds ne peuvent pas se dégrader naturellement, mais ils sont également extrêmement toxiques pour la flore et la faune. Leur capacité à s'accumuler dans les organismes vivants a un impact avéré sur l'homme. En effet, l'homme se trouve au sommet de la chaîne alimentaire et constitue le groupe le plus vulnérable au phénomène de bioaccumulation [3].

Parmi les métaux lourds, le mercure, le cadmium et le plomb sont les polluants et les plus dangereux. Ils induisent tous des maladies qui peuvent toucher indifféremment le système nerveux, les organes cardiovasculaires, les reins ou le système gastro-intestinales. Ils sont reconnus comme espèces cancérigènes [4].

Il devient alors urgent de développer des outils de surveillance fiables, sensibles et précis. Malgré la généralisations de l'utilisation des techniques spectrométriques, l'utilisation de capteurs électrochimiques est unanimement acceptée comme une alternative efficace aux méthodes traditionnelles pour la détection et mesure d'analytes multiples avec des performances comparables aux méthodes spectrométriques, telles qu'une précision raisonnable, une simplicité, un faible coût et une meilleure sélectivité [5].

Les capteurs électrochimiques impliquent la conception d'électrodes de travail, à base de matériaux conducteurs. Cependant, les électrodes développées sont à base de matériaux coûteux tels que les métaux nobles, les électrodes en carbone vitreux et les nanocarbones [6].

L'utilisation d'électrodes en graphite pour la détection de traces de métaux lourds fait actuellement l'objet d'une augmentation spectaculaire des activités de recherche. Ces électrodes sont très intéressantes car elles sont peu coûteuses, elles présentent une excellente rigidité mécanique, un faible courant de base ainsi qu'un large domaine d'électroactivité. De plus, l'ajout d'un polymère conducteur ou d'une espèce métallique au niveau peuvent améliorer de manière spectaculaire les propriétés de l'électrode de graphite [7].

Ainsi, l'électrode en pâte de carbone apparaît comme l'électrode la plus appropriée car elle est facilement adaptable pour concevoir l'électrode souhaitée avec la contribution de chaque composé.

Les polymères conducteurs, tels que le PANI, le polypyrrole (PPy), le polythiophène(PTH) et leurs dérivés, ont un large éventail d'applications, notamment dans les capteurs et la protection contre la corrosion [8].

De nombreuses tentatives ont été faites pour créer des matériaux synthétiques en utilisant des extraits de plantes d'une manière respectueuse de l'environnement. En fait, de nombreux composés organiques présents dans les tissus végétaux, comme les polyphénols, les tanins, les terpénoïdes, les flavonoïdes et les alcaloïdes, ont été utilisés comme agents réducteurs et catalyseurs dans la synthèse des nanoparticules. Ces études et d'autres ont mis en évidence l'effet synergique des polymères conducteurs et des nanoparticules métalliques car le gain est double, à savoir l'augmentation de la surface et de la conductivité des électrodes [9,10].

Dans cette recherche, nous avons développé un nouveau capteur électrochimique pour la détermination individuel et simultanée des ions métalliques  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  en utilisant la voltampérométrie à ondes carrées (SWV) et la voltampérométrie cyclique (VC) avec une sensibilité élevée et une faible limite de détection. Le capteur est une pâte de carbone à base de poudre de mines de graphite modifiée par le PANI et les nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées via un procédé vert à l'aide d'extrait de *Ficus elastica*.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique rend compte de l'état de l'art des problématiques environnementales et sanitaires liées aux métaux lourds et leur grave impacte sur la santé.

Le deuxième chapitre présente quelques concepts généraux sur les capteurs électrochimiques et les électrodes chimiquement modifiées pour la détection des éléments trace métalliques. Dans le même contexte des rappels sur les nanoparticules et les polymères conducteurs sont exposées ainsi que les méthodes électrochimiques de détection les métaux lourds utilisées.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental et les conditions opératoires utilisés pour l'élaboration du capteur électrochimique ainsi que les différentes méthodes employées pour sa caractérisation.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus avec leurs discussions.

Une conclusion générale et des perspectives clôturent ce manuscrit.

### Références bibliographiques

- [1] M. M. Al-Sulaiti, L. Soubra and M. A. Al-Ghouti, The Causes and Effects of Mercury and Methylmercury Contamination in the Marine Environment, *Curr Pollution Rep.*, 2022, 8, 249–272.
- [2] M. Mohammad Ali, S. Rahman, M.S. Islam, M. R.J. Rakib, S. Hossen, M.Z. Rahman, T. Kormoker, A.M. Idris and K. Phoungthong, Distribution of heavy metals in water and sediment of an urban river in a *developing country*: A probabilistic risk assessment, *Int. J. Sediment Res.*, 2022, 37, 173-187.
- [3] J.Briffa, E.Sinagra and R.Blundell, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon.*, 2020, 6, 2405-8440.
- [4] H. H. Harris, I. J. Pickering and G. N. George, The Chemical Form of Mercury in Fish, *Science.*, 2003, 301, 1203.
- [5] B.Niu, B. Yao, M.Zhu, H. Guo, S. Ying, Z. Chen, Carbon paste electrode modified with fern leave-like MIL-47(as) for electrochemical simultaneous detection of Pb(II), Cu(II) and Hg(II), *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 886 (2021) 115121.
- [6] Z.Li, J.Zhang, Y.Huang, J.Zhai, G.Liao, Z.Wang, C.Ning, Development of electroactive materials-based immunosensor towards early-stage cancer detection, *Coordination Chemistry Reviews* 471 (2022) 214723.
- [7] S. Palisoc, E.M. Espique, A.M. Ribay, S. Sy, K.A. Tan, N. De Jesus, M. Noel, M. Natividad, Silver/bismuth/Nafion modified pencil graphite electrode for trace heavy metal determination, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 10355–10367.
- [8] M. H. Motaghedifard, S. M. Pourmortazavi, S. Mirsadeghi, Selective and sensitive detection of Cr(VI) -pollution in waste water via polyaniline/sulfated zirconium dioxide/multi walled carbon nanotubes nanocomposite based electrochemical sensor, *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 327(2021) 128882.
- [9] G. Alva, Y. Lin, L.Liu, G.Fang, Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review, *Energy and Buildings*. 144 (2017) 276-294.
- [10] A. A. Ganash, Electrochemical properties and mechanistic study of the green synthesis of silver nanoparticles using Bardaquash extract solution, *Materials Research Express*, 6 (2019) 065024.

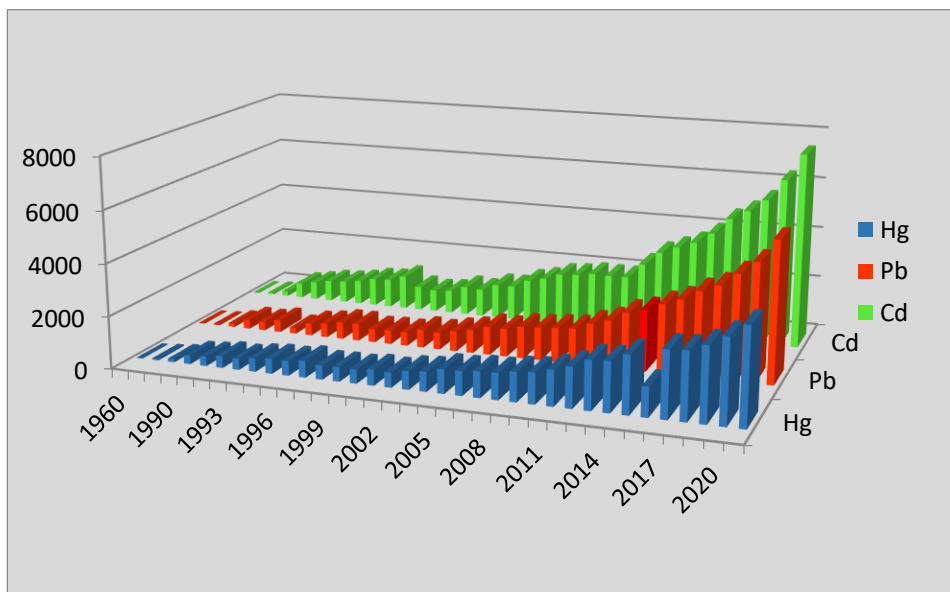
# **CHAPITRE I**

## *Les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement*

## I.1. Introduction

Les activités industrielles contribuent au développement des pays, mais elles induisent plusieurs types de pollution. De nombreuses industries utilisent et rejettent beaucoup de métaux lourds, ce qui en fait une menace réelle pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos ressources.

Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et s'accumulent dans le milieu naturel. Leur présence dans l'environnement est hautement nocif pour la faune et la flore. Ce chapitre est consacré aux concepts et aux problèmes liés aux métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement, en se concentrant sur le comportement et la biodisponibilité des éléments. Parmi les métaux lourds, le mercure, le cadmium et le plomb sont les polluants les plus dangereux ciblés dans ce travail et ont fait l'objet d'un nombre croissant d'articles connexes (Figure I.1).



**Figure I.1.**Articles publiés par an à partir de la base de données Science Direct.

### I.2. Les éléments traces métalliques (ETM) ou métaux lourds

#### I.2.1. Définitions

Les métaux lourds, communément appelés « **Eléments Traces Métalliques** » (ETM), sont définis comme des éléments naturels de poids atomique élevé et de densité élevée, cinq fois supérieure à celle de l'eau [1]. Parmi tous les polluants, les métaux lourds préoccupent beaucoup les chimistes de l'environnement en raison de leur toxicité. Les métaux lourds sont souvent présents à l'état de traces dans les eaux naturelles, mais beaucoup d'entre eux sont toxiques même à de très faibles concentrations [2]. Les métaux tels que l'arsenic, le plomb, le cadmium, le nickel, le mercure, le chrome, le cobalt, le zinc et le sélénium sont hautement toxiques, même en petites quantités. L'augmentation de la teneur en métaux lourds dans nos ressources est actuellement un problème majeur, d'autant plus qu'un grand nombre d'industries rejettent des eaux usées chargées en métaux dans l'eau douce sans aucun traitement approprié [3].

Les métaux lourds héritent des propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent des cations métalliques de charge variable en perdant des électrons. Ces cations métalliques à haute densité de charge et propriétés électrophiles peuvent former des liaisons ioniques covalentes ou intermédiaires avec des ligands et générer des complexes plus ou moins stables [4].

Les métaux lourds deviennent toxiques lorsqu'ils ne sont pas métabolisés par l'organisme et s'accumulent dans les tissus mous. Ils peuvent s'accumuler dans le corps humain après avoir été absorbés par les aliments, l'eau, l'air ou être absorbés par la peau, notamment dans des secteurs tels que le secteur agricole, manufacturier, pharmaceutique, industriel ou résidentiel. L'exposition industrielle est une voie d'exposition courante pour les adultes. L'ingestion est la voie d'exposition la plus courante chez les enfants. Les activités naturelles et humaines polluent l'environnement et ses ressources [2, 5] Figure I.2.

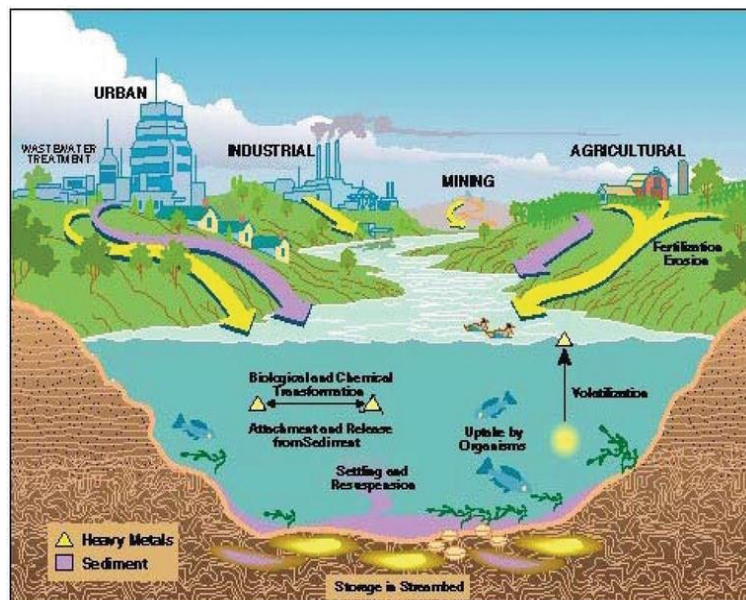


Figure I.2. Sources des métaux lourds [6].

### I.2.2. Les origines et les sources des métaux lourds

#### I.2.2.1. Origine naturelle

##### a) *Les roches magmatiques*

Les roches et les sols sont les principales sources naturelles des métaux lourds dans l'environnement. Les roches primaires, appelées roches magmatiques ou ignées, cristallisent à partir du magma après refroidissement. Le magma contient de nombreux éléments chimiques différents. Les métaux lourds sont incorporés en quantités infimes dans le réseau cristallin des minéraux primaires, qui se forment lorsque le magma se refroidit [7].

##### b) *Les roches sédimentaires*

Les roches sédimentaires sont caractérisées par deux propriétés, qui les rendent uniques et économiquement importantes. Premièrement, elles ont une structure poreuse qui peut retenir des fluides tels que l'eau, le gaz et le pétrole. Deuxièmement, elles sont perméables, ce qui leur permet de transporter des liquides. Ces deux capacités sont ce qui rend les roches sédimentaires si importantes pour l'approvisionnement en eau et en énergie. Ils peuvent également contenir de

nombreux gisements des métaux lourds s'ils sont infiltrés par des fluides hydrothermaux minéralisés [8].

### **I.2.2.2. Les sources anthropiques**

De nombreuses activités humaines libèrent des métaux lourds dans l'environnement, tels que :

- Utilisation de combustibles fossiles (centrales à charbon, chaudières industrielles, fours à ciment);
- Transport (véhicules routiers, véhicules à moteur et bateaux);
- incinération des déchets ;
- Produits (électriques, amalgames dentaires, lampes fluorescentes) ;
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères) [9].

Ils sont également utilisés dans une grande variété de produits industriels qui doivent être éliminés en tant que déchets à long terme. Le rejet des métaux lourds dans l'environnement se produit au début de la chaîne de production, lors de l'extraction du minerai. Les métaux lourds peuvent être rejetés dans l'environnement sous forme gazeuse, particulaire, aqueuse ou solide et émis par des sources diffuses ou ponctuelles [10].

#### ***a) Activités agricoles***

Une population mondiale croissante nécessite des terres intensives pour la production alimentaire, ce qui implique des engrais, des pesticides et des amendements du sol. Parmi ces éléments, les amendements du sol qui proviennent généralement des boues d'épuration, du fumier animal et des sédiments dragués des ports et des rivières peuvent contenir des métaux lourds mobilisés lors du dragage [11].

#### ***b) Activités industrielles***

Les activités industrielles les plus importantes par lesquelles les métaux lourds pénètrent dans l'environnement sont l'exploitation minière, la combustion du charbon, les flux d'eaux usées et l'élimination des déchets. Dans le passé, peu d'attention a été accordée à la prévention de ces substances toxiques et dangereuses de pénétrer dans l'environnement. Mais aujourd'hui, la charge des métaux lourds sur les écosystèmes a été considérablement réduite dans de nombreux pays grâce au renforcement de la législation sur le captage et l'élimination des polluants [12,13].

### **I.2. 3. Toxicité des métaux lourds**

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des niveaux limites. La pollution par les métaux lourds est due aux déchets domestiques (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc provenant de pesticides, etc.). Il représente 25 % de ces émissions provenant de la nature.

Il est clair que tout élément est toxique lorsqu'il est absorbé au-delà de la capacité d'assimilation de l'organisme [14].

La toxicité des métaux lourds est principalement due à :

- Leur toxicité à faible concentration.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [15].

### **I.2.4. Les effets des métaux lourds**

#### **I.2.4.1. Sur l'environnement**

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils ne se dégradent pas avec le temps ;
- Ils sont toxiques à des très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes et à se concentrer dans le processus de transfert de matière dans la chaîne trophique [16].

#### **I.2.4.2. Sur la santé humaine**

Le corps humain équivaut à un grand laboratoire de chimie. Chaque seconde, des milliers de processus chimiques ont lieu dans nos organes et nos cellules. Les métaux jouent un rôle essentiel dans ces processus biochimiques. La présence de métaux lourds perturbe profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. L'organisation mondiale de la santé (OMS) a annoncé qu'environ 80 % des maladies chroniques, telles que l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer, etc., peuvent être directement ou indirectement lié au phénomène d'empoisonnement par la pollution de l'environnement [17].

Les effets toxicologiques du cadmium, mercure et du plomb sur la santé publique ont été largement documentés dans des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du plomb au niveau du système nerveux et des reins a été mise en évidence en 1999 [18]. Le saturnisme a été la première

maladie professionnelle reconnue [19]. La toxicité du cadmium provient principalement de l'inhibition de la thiolase et de son affinité pour les groupements hydroxyle et carboxyle.

C'est également l'agent causal de la maladie, qui se manifeste par une maladie osseuse et des taux élevés de phosphatase alcaline [20, 21]. Une exposition à long terme à de faibles doses de cadmium entraîne des lésions au niveau des reins, les poumons et l'hypertension artérielle [22]. La conversion du mercure en dérivé alkylméthylmercure est à l'origine du désastre écologique de la baie de Minamata au Japon en 1956 [23].

Ainsi, les principaux risques liés aux métaux lourds peuvent être résumés comme suit [17] :

- Ils remplacent les minéraux essentiels.
- Ils ont changé notre code génétique.
- Ils génèrent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils peuvent provoquer des allergies.
- Ils détruisent les cellules nerveuses.

**Tableau I.1.** Principaux effets des métaux lourds sur la santé avec leurs principales sources [24, 25, 26]

Métaux lourds	Sources	Effets sur la santé
<b>Cd</b>	Soudage, engrais, les réacteurs nucléaire, batteries Cd-Ni, galvanoplastie.	une érosion du système gastro-intestinal et des lésions des poumons, du foie ou des reins ,cancer du poumon .
<b>Pb</b>	Plomberie, soudure, peinture, pesticides, combustion de charbon, exploitation minière, émissions automobiles.	Maladies des reins, de la vessie, du foie (néphrites, hépatites...), retard mental chez les enfants .
<b>Hg</b>	Lampes fluorescentes, produits pharmaceutiques, batteries, centrale thermique.	insuffisance rénale, des lésions cérébrales et divers troubles de la motricité, ainsi que de nombreuses maladies graves, notamment neurologiques, gastro-intestinales et anémiques.

<b>As</b>	Fibres d'amiante, poussières de bois, fonderies de métaux, Pesticides, fabrication du papier.	Bronchite, irritation de la peau, cancers (viscéraux, leucémies, broncho-pulmonaires), dermatite.
<b>Cr</b>	Pigments, exploitation minière, tannage de cuir.	Hépatiques, rein, Foie, dommages aux systèmes nerveux.

### I.2.5. Paramètres influençant la mobilité des ETM

Les formes chimiques des métaux lourds, leurs interactions et associations avec différents composants du sol (pH, argile, hydroxyde, carbonate, capacité d'échange cationique et matière organique) déterminent leur biodisponibilité pour les végétaux et leur mobilité dans les solutions du sol [27].

#### I.2.5.1. Le pH

De nombreuses recherches ont montré l'effet du pH sur la mobilité des ETM dans le sol [28]. La plupart des éléments métalliques sont plus mobile en milieu acide qu'en milieu alcalin : la diminution du pH favorise la mobilité des éléments métalliques, notamment par dissolution des sels métalliques. A l'inverse, une augmentation du pH entraîne l'immobilisation des éléments métalliques qui forment des composés insolubles [29]. Dans les sols à pH acide, la plupart des sites de liaison potentiels sont occupés par des protons, les métaux sont donc libres et mobiles [30].

#### I.2.5.2. La Température

La température a un impact direct sur la mobilité des ETM en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution-précipitation, elle est liée à l'activité biologique [31].

#### I.2.5.3. La capacité d'échange cationique (CEC)

La concentration maximale que peut contenir un sol doit être fonction de sa CEC.

Par conséquent, la CEC au sol constitue le paramètre de contrôle de l'élément métallique. À cet égard, plusieurs chercheurs ont montré que l'ETM total dans les végétaux est plus élevé dans les sols à faible capacité d'échange cationique [32,33].

### I.2.5.4. La matière organique

La matière organique joue un rôle dans la séparation des métaux lourds entre les phases solide et liquide du sol par la complexation des éléments métalliques avec la matière organique [34].

La matière organique a différents groupes fonctionnels qui peuvent complexer les métaux lourds avec de l'humus insoluble intégré dans la matrice du sol [35]. Les groupements phénoliques (-OH) ou carboxyle (-COOH) sont les plus abondants, mais les groupements moins abondants comme les groupements thiol (-SH) ou amine (-NH<sub>2</sub>) jouent un rôle important dans la complexation des métaux lourds [36]. L'ajout de matière organique au sol contribue à augmenter la mobilité du Cd et du Zn en formant des complexes dissous [37]. Cependant, une diminution de la teneur en matière organique dans le sol peut entraîner une augmentation des concentrations de métaux lourds soluble [38].

### I.2.5.5. Le potentiel redox

Le potentiel redox (Eh) peut caractériser l'échange d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, la forme oxydée prédomine à Eh élevé, tandis que des valeurs faibles favorisent l'apparition d'espèces réduites. Les valeurs de potentiel redox les plus courantes dans les sols naturels se situent entre -200 et 400 mV, ce qui recouvre les différents états d'oxydation de nombreuses espèces en solution, affectant ainsi directement ou indirectement la mobilité des métaux lourds qui composent ces espèces [39].

La solubilité de Cd, Pb et Zn est indirectement affectée par Eh et le pH, en particulier la dissolution des hydroxydes de Fe et Mn dans des conditions réductrices. À un pH stable, il a été démontré que les conditions réductrices entraînent la dissolution des oxydes de Fe-Mn, augmentant ainsi la mobilité du Cd, du Pb et du Zn [40].

### I.2.6. Généralité sur les métaux lourds concernés par cette étude

Trois métaux lourds ont été ciblés dans cette étude ; le Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> car ils sont classés comme 30 substances prioritaires par la DCE (Directive Cadre sur l'Eau, niveau européen) du point de vue des contrôles environnementaux et sanitaires [41].

## I.2.6.1. Cadmium

**Tableau I.2.** Propriétés physico-chimiques du cadmium [42]

Symbole chimique	Cd
Numéro atomique	48
Masse volumique	8,65 g/cm <sup>3</sup> à 20°C
Masse atomique	112,41g/mol
Etat d'oxydation	+2
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C

Le cadmium est un élément chimique de numéro atomique 48 et de symbole Cd [47], découvert par l'allemand Friedrich Strommel en 1817 et préparé pour la première fois. C'est un élément relativement rare que l'on trouve dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm. Il est obtenu comme sous-produit du raffinage d'autres ETM tels que le plomb, le zinc et le cuivre [44]. La bioaccumulation du cadmium se produit principalement dans les espèces végétales. Il a une demi-vie biologique dans le corps humain de 10 à 30 ans, ce qui rend la contamination plus dangereuse que son temps de vidange extrêmement long [44,45].

Les principales forme cristalline du cadmium sont : le Greenockite et l'hawleyite (CdS), l'otavite (CdCO<sub>3</sub>), le montéponite (CdO) et la cadmosélite (CdSe), Comparable aux autre Métaux lourds, le cadmium il ne possède qu'une seule forme ionique : le cation (Cd<sup>2+</sup>) [46-50].

### *a) Le cadmium dans l'eau*

Dans le milieu aquatique, l'érosion naturelle, le lessivage des sols, les eaux usées industrielles et minières ou les rejets industriels sont les principales sources de cadmium [51].

Le cadmium à l'état métallique est insoluble dans l'eau, les sels de cadmium sont plus ou moins solubles, dépendamment du contre-ion et du pH. Dans les milieux aquatiques, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [52].

### *b) Biodisponibilité du cadmium*

Le comportement des métaux dans le sol et les interfaces dépend d'un certain nombre de paramètres biogéochimiques liés aux propriétés du sol et à la formation chimique des métaux dans le sol. Le transfert aux plantes dépend principalement du pH et de la concentration en métaux dans le sol [53].

### *c) Toxicité du cadmium*

Le cadmium se trouve dans l'eau potable, les aliments et la fumée de cigarette. Il a une forte capacité à exister dans la fumée et à s'accumuler après inhalation. Le cadmium s'accumule dans la rate, le cerveau, les poumons, les muscles, le sang et d'autres organes. Il est également considéré comme cancérigène [54]. Chez les plantes, l'inhibition de la croissance peut survenir à des concentrations allant de 1 à 5 mg.kg<sup>-1</sup> [55].

Les paramètres de qualité de l'eau de boisson en présence de cadmium, sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau I.3.** Paramètres de qualité de l'eau de boisson en présence de cadmium  
[56, 57]

Valeur guide	0,003 mg L <sup>-1</sup> (3 µg L <sup>-1</sup> )
Présence	Les niveaux dans l'eau de boisson sont habituellement inférieurs à 1 µg L <sup>-1</sup>
Limite de détection	0,01 µg L <sup>-1</sup> par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ; 2 µg L <sup>-1</sup> par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS)

### **I.2.6.2. Le plomb**

Le plomb est un élément chimique avec un numéro atomique de 82 et une masse atomique de 207,2 g/mol [58]. C'est un métal gris-bleu qui constitue les principaux gisements dans les roches éruptives et métamorphiques. Il se présente principalement sous forme de sulfures. Il est redistribué dans toutes les roches par les intempéries sous forme de carbonates, de sulfates, et peut remplacer le potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Cependant, c'est un métal dont les composés ont une très faible solubilité dans l'eau et une faible mobilité géochimique [59].

**Tableau I.4.** Propriétés physico-chimiques du plomb [58]

<b>Symbole chimique</b>	<b>Pb</b>
<b>Numéro atomique</b>	82
<b>Masse volumique</b>	11,34 g/cm <sup>3</sup> à 20°C
<b>Masse atomique</b>	207,2 g/mol
<b>Etat d'oxydation</b>	+2
<b>Température de fusion</b>	327,4°C
<b>Température d'ébullition</b>	1740°C

Le plomb est principalement utilisé dans la production de batteries au plomb, de soudures et d'alliages. La présence de plomb dans l'eau du robinet est rarement due à sa dissolution à partir de sources naturelles, mais principalement à l'effet de l'eau corrosive sur les appareils de plomberie domestiques qui contiennent du plomb dans les tuyaux. La quantité de plomb dissoute dans un système de plomberie dépend de plusieurs facteurs, notamment le pH, la température, l'alcalinité, l'accumulation de tartre dans les tuyaux et le temps de séjour de l'eau, l'eau douce et les acides étant les plus susceptibles de provoquer la dissolution du plomb. Le chlore libre résiduel dans l'eau potable a tendance à former des dépôts de plomb plus insolubles, tandis que les chloramines résiduelles forment des dépôts plus solubles dans les conduites en plomb [60].

Les paramètres de qualité de l'eau potable en présence du plomb, sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau I.5.** Paramètres de qualité de l'eau potable en présence du plomb  
[60,61]

Valeur guide	0,01 mg L <sup>-1</sup> (10 µg L <sup>-1</sup> )
Présence	Les concentrations dans l'eau potable sont généralement inférieures à 5 µg/L, mais des concentrations beaucoup plus élevées (supérieures à 100 µg/L) ont été mesurées en présence de connexions électriques ou de robinets contenant du plomb.
Limite de détection	1 µg/l par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ; limite pratique de quantification entre 1 et 10 µg/l.

Le plomb peut exister sous diverses formes chimiques, à la fois sous forme minérale comme le plomb élémentaire (Pb<sup>0</sup>) et sous forme cationique (Pb<sup>2+</sup>). D'autres états d'oxydation moins courants peuvent être rencontrés dans divers composés, en particulier les cations trivalents (Pb<sup>3+</sup>) et les cations tétravalents (Pb<sup>4+</sup>) [62].

### *a) Le plomb dans l'eau*

La plupart des composés de plomb inorganiques sont peu solubles ou insolubles dans l'eau (PbS, PbCO<sub>3</sub>, PbSO<sub>4</sub>), et les composés d'halogénés du plomb (chlorure, bromure) ou l'acétate de plomb sont plus solubles [59]. Dans les milieux aquatiques, le plomb a tendance à être éliminé de la colonne d'eau en s'adsorbant sur la matière organique et en migrant dans les sédiments par précipitation sous forme de sels insolubles et en réagissant avec les ions de l'eau et les oxydes de manganèse, mais la quantité de plomb reste en solution en fonction du pH. [63]. Cette quantité sous forme dissoute peut former des complexes avec des ligands tels que HCO<sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, (OH)<sub>3</sub><sup>-3</sup> en eau de mer avec des anions comme Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Cl<sub>3</sub><sup>3-</sup>. Il peut également se complexer avec des sulfates [64].

### *b) Biodisponibilité du plomb*

Les concentrations naturelles de plomb dans les plantes varient de 0,5 à 5 ppm [65]. Le plomb est l'un des métaux les moins facilement transférés dans les parties aériennes des plantes [66].

### *c) Toxicité du plomb*

Par effets cumulatifs, le plomb est un élément chimique toxique pour l'homme, la faune et la flore [67]. Chez les plantes, le plomb affecte les membranes cellulaires et certains systèmes enzymatiques, perturbant le flux d'électrons dans les chaînes de transport [68]. La présence de plomb dans l'organisme peut provoquer des maladies telles que le saturnisme, des convulsions et même des troubles neurologiques et mentaux. Pour les plus exposées, il existe un risque d'avortement spontané, ainsi qu'une augmentation du nombre de cancers pulmonaires ou gastro-intestinaux [67].

### **I.2.6.3. Le mercure**

Le mercure est un élément chimique de numéro atomique 80 et de masse atomique 200,59 g/mol [69].

**Tableau I.6.** Propriétés physico-chimiques du mercure [69]

Symbole chimique	Hg
Numéro atomique	80
Masse volumique	13,546 g/cm <sup>3</sup> à 20°C
Masse atomique	200,59g/mol
Etat d'oxydation	+2
Température de fusion	-38,83°C
Température d'ébullition	1740°C

La méthylation du mercure inorganique se produit à la fois dans l'eau douce et dans l'eau de mer, bien que presque tout le mercure présent dans l'eau potable non contaminée soit probablement sous la forme Hg<sup>2+</sup>. Par conséquent, il peut y avoir peu de risque immédiat lié à l'ingestion de composés organomercuriels. Le méthylmercure est converti en mercure inorganique [70,71].

**Tableau I.7.** Paramètres de qualité de l'eau potable en présence du mercure [70,71]

Valeur guide	0,006 mg L <sup>-1</sup> (6 µg L <sup>-1</sup> )
Présence	Le mercure est présent dans les eaux de surface sous forme inorganique, Les concentrations dans les eaux souterraines sont généralement inférieures à 0,5 µg L <sup>-1</sup> , bien que des dépôts minéraux locaux puissent provoquer des niveaux haute nappe phréatique
Limite de détection	0,05 µg L <sup>-1</sup> par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) en vapeur froide ; 0,6 µg L <sup>-1</sup> par (ICP) à plasma à couplage inductif ; 5 µg L <sup>-1</sup> par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS)

### *a) Le mercure dans l'eau*

Le mercure élémentaire est pratiquement insoluble dans l'eau ( $56,7 \cdot 10^{-3}$  mg L<sup>-1</sup> à 20 °C) [72]. La solubilité des composés inorganiques du mercure varie considérablement car le chlorure mercurique est soluble (69 g L<sup>-1</sup> à 20 °C pour HgCl<sub>2</sub> 6 g L<sup>-1</sup> à 25 °C pour CH<sub>3</sub>HgCl) [73].

### *a) Biodisponibilité du mercure*

On distingue trois principaux types de mercure provenant de diverses sources : le méthylmercure (MeHg), que l'on trouve généralement dans la consommation de poisson, et les vapeurs de mercure (Hg<sup>0</sup>), qui peut être inhalée, le mercure présent dans les amalgames dentaires (Hg<sup>0</sup>) et l'éthylmercure (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Hg<sup>+</sup>), qui est produit par l'ingestion de certains vaccins contenant du mercure [74].

### *b) Toxicité du mercure*

Les effets nocifs du mercure sur la santé et les organes humains sont très préoccupants. Le mercure peut induire une insuffisance rénale, des lésions cérébrales et divers problèmes de mobilité.

De nombreuses maladies graves, y compris des maladies neurologiques, gastro-intestinales, des maladies de l'estomac, et des maladies de l'intestin, sont neurologiques, gastro-intestinales et anémiques [75].

### **I.3. Conclusion**

L'objet de ce chapitre était d'effectuer quelques rappels bibliographiques sur les métaux lourds et leurs propriétés structurelles exceptionnelles. Après avoir examiné la dangerosité associée aux ETM et leur grave impacte sur la santé ainsi que la dispersion de plus en plus importante dans l'environnement. Il est devenu clair l'intérêt de concevoir des capteurs capables de détecter les traces des cations métalliques aussi dangereux que le plomb, cadmium et mercure.

### Références bibliographiques

- [1] G.Banfalvi, Heavy Metals, Trace Elements and Their Cellular Effects, Cellular Effects of Heavy Metals.Netherlands, London, New York: Springer. (2011) 3-28.
- [2] N.Herawati, S.Suzuki, K.Hayashi,I.F. Rivai, H.Koyoma, Cadmium, copper and zinc levels in rice and soil of Japan, Indonesia and China by soil type. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 64 (2000) 33-39.
- [3] U.Förstner, W.Salomons, P.Made, Heavy Metals: Problems and Solutions .Berlin, Germany: Springer-Verlag.1995.
- [4] P.Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration : mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant Thèse de doctorat de L'INSA.Lyon, France. (1996).
- [5] L.H.Zhenli, X.E.Yang, P.J.Stoffella, Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 19 (2005) 125-140.
- [6] J.R.Garbarino, H.C.Hayes, D.A.Roth, R.C.Antweiler, T.I.Brinton, H.E.Taylor, Contaminants in the Mississippi River: Heavy metals in the Mississippi River. Reston, Virginia:U.S. GEOLOGICAL SURVEY CIRCULAR. (1995).PP. 1133.
- [7] F. Press, R. Sievers, Fundamentals of Geology, Freeman and Company, New York.(1994).
- [8] H. B. Bradl, Sources and Origins of Heavy Metals, Elsevier, Chapter 1, Birkenfeld, Germany.(2005).
- [9] D.Weiss, W.Shotyk, O.Kempf, Archives of Atmospheric Lead Pollution, the science of nature. (1999) 262-275.
- [10] H.B. Bradl, chapter 1 sources and origins of heavy metals, Heavy Metals in the Environment, Interface Science and Technology,6(2005)1-27.
- [11] D.A. Darby, D.D. Adams, W.T. Nivens, Early Sediment Changes and Element Mobilization in a Man-made Estuarine Marsh, Sediment and Water Interaction (1986) 343-351.
- [12] L. D. Lacerda, O. Malm, J. R. D. Guimarães, W. Salomons, R. D. Wilken, Mercury and the New Gold Rush in the South, Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments.(1995) 213-245.

- [13] S.Roy, S. K.Gupta, J. Prakash, G.Habib, P. Kumar, A global perspective of the current state of heavy metal contamination in road dust, *Environment science and pollution research* .29 (2022) 33230–33251.
- [14] C.Gadras, «Influence des conditions physico-chimique sur la mobilité du Plomb et du Zinc dans le sol et un sédiment en domaine routier», Thèse de doctorat de l'université de Pau et des pays de L'Adour – France. (2000).
- [15] M.Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds : situation actuelle et perspectives de développement, *Turbune de l'eau*. 46 (1993) 3-19.
- [16] F.Belaib, « Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption»,Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie. (2006).
- [17] E.Bekaert, « Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicate », Thèse de doctorat de l'université de Lille, France. (2004).
- [18] C.P.Roony, R.G.McLaren, R.J. Cresswel, Distribution and phytoavailability of lead in soil contaminated with lead shot. *Water Air and Soil Pollution* . 116 (1999) 535-48.
- [19] R.Derache, Toxicologie et sécurité des aliments, Paris: Tech Doc-Lavoisier. (1989) 159-78.
- [20] K.Nomiyama, Toxicity of cadmium mechanism and diagnosis. *Proceeding of the international conference Health*. Nashville (Tennessee) Pergamon Press, 15-23. (1973).
- [21] Durves,Trace element contamination of the environment. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier. (1977) 170-82.
- [22] S.Bertouille, «Absorption et localisation du cadmium chez le soja». Mémoire de licenciés en sciences botaniques, Université catholique de Louvain, 68 p. (1978).
- [23] J.Ui, S.Kitamura, Mercury in the Adriatic. *Marine Pollution Bulletin*. 2 (1971) 56-58.
- [24] R.Singh, N.Gautam, A.Mishra, R.Gupta,Heavy metals and living systems: An overview,*Indian J Pharmacol*.43 (2011) 246-253.
- [25] D.Malik, S.Singh, J.Thakur, R.K.Singh, A.Kaur, S.Nijhawan, Heavy Metal Pollution of the Yamuna River: An Introspection, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*.10 (2014) 856-863.
- [26] M.A.Barakat,New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*.4 (2011) 361-377.

- [27] V.ntoniadis, J.S.Robinson, B.J.Alloway, Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field, *Chemosphere*. 71 (2008) 759-764.
- [28] K.L.Zhao, X.M.Liu, J.M.Xu, H.M.Selim, Heavy metal contaminations in a soil-rice system: identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields, *J. Hazard. Mater.*181 (2010) 778-787.
- [29] G.Du Laing, D.R.J.Vanthuyne, B.Vandecasteele, F.M.G.Tack., M.G.Verloo, Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. *Environmental Pollution*. 147 (2007) 615-625.
- [30] D.Peakall, J.Berger, Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotox Environ. Safe*. 56 (2011) 110-121.
- [31] D.S.Mustin, S.R.Debet, C.Mustin, P.Henner, C.M.Lamy, C.Colle, J.Berthelin, J.G.Laplace, C.Leyval, Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces (influence des micro-organismes du sol), *Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces (influence des micro-organismes du sol)*. TEC and DOC, Paris (2003 ); XX, 282 p .
- [32] Ch.Srinivasarao, B.Venkateswarlu, R.Lal, A.K.Singh, S.Kundu, Chapter Five - Sustainable Management of Soils of Dryland Ecosystems of India for Enhancing Agronomic Productivity and Sequestering Carbon, *Advances in Agronomy*.121 (2013) 253-329.
- [33] M.D.Webber, S.S.Singh, Towards sustainable agriculture in Canada. In: Acton DF, Gregorich LG (eds) *The health of our soils*. Center For Land and Biological Research, Agri. Agrifood. 1906 (1999) 87-96 .
- [34] J.H.Park, D.Lamb, P.Paneerselvam, G.Choppala, N.N.Bolan, J.W.Chung, Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 549-574.
- [35] P.Madejón, A.Pérez-de-Mora, P.Burgos, F.Cabrera, N.W.Lepp, E.Madejón, Do amended, polluted soils require re-treatment for sustainable risk reduction? Evidence from field experiments, *Geoderma*. 159 (2010) 174-181.
- [36] A.R.Zimmerman, Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar), *Environ. Sci. Technol.*44 (2010) 1295-1301.

- [37] A.R.Almas, B.Salbu, B.R.Singh, Changes in partitioning of Cadmium-109 and Zinc-65 in soil as affected by organic matter addition and temperature, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 64 (2000) 1951-1958.
- [38] L.X.Zhou, J.W.C.Wong, Behavior of heavy metals in soil: effect of dissolved organic matter. In: *Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils*, Eds Selim HM, Kingery WL, CRC Press, Boca Raton. (2003) 245- 270.
- [39] G.Lespagnol, Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sol contaminés sur des sites de traitement du bois, thèse :Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, université Jean Monnet. (2003).
- [40] T. Frohne, J.Rinklebe, R.A.Diaz-Bone, G. Du Laing, Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony, *Geoderma*. 160 (2011) 414–424.
- [41] L.Pujol, Mise au point d'un dispositif électroanalytique intégrant une étape de minéralisation et une étape de détection pour le dosage des métaux lourds, thèse de doctorat, Ecole doctorale, université de Toulouse .(2016).
- [42] Lenntech, Propriétés chimiques-Effets du plomb sur la santé-Effets du plomb sur l'environnement. (2007a) - Plomb (Pb).
- [43] M. M. S. Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers : approches géochimique, minéralogique et hydrochimiques, thèse de doctorat, université de Toulouse III .(2008).
- [44] INERIS, Cadmium et ses dérivés. Version N°3.2-septembre 2011. (2014).
- [45] V. Praveen Chakravarthi, J.A. Pradeep Kiran, M. Bhaskar, cadmium toxicity- a health hazard and a serious environmental problem -an overview, *Int.J.Pharm.Biolog.Sci.* 2 (2012) 235-246.
- [46] F.U. Rahman, M. Bibi, A.A. Altaf, M.N. Tahir, F. Ullah, E Khan Zia-Ur-Rehman Zn, Cd and Hg complexes with unsymmetric thiourea derivatives; syntheses, free radical scavenging and enzyme inhibition essay, *J. Mol. Struct.*, (2020) 1211 .
- [47] J. Choi, J. Chung, W. Lee, J.O. Kim, Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater, *J. Ind. Eng. Chem.*, 34 (2016), pp. 198-203.
- [48] R. Cappelletti, M. Ceppi, J. Claudatus, V. Gennaro, Health status of male steel workers at an electric arc furnace (EAF) in Trentino, Italy, *J. Occup. Med. Toxicol.*, 11 (2016) 7.

- [49] Y. Chen, J. Qu, S. Sun, Q. Shi, H. Feng, Y. Zhang, S. Cao, Health risk assessment of total exposure from cadmium in South China, *Chemosphere*, 269 (2021)28673.
- [50] M. M. SalvarredyAranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers : approches géochimique, minéralogique et hydrochimiques, Thèse de doctorat de l'université Toulouse III (2008).
- [51] B.Nazima, V.Manoharan, S.M.Prabu, Cadmium toxicity: oxidative stress and organ dysfunction *J.Toxicol.*4 (2014) 14-31.
- [52] HSDB, Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine.(2001).
- [53] A. KRIKA, Etude de la distribution des métaux lourds dans les ripisylves de l'oued Rhumel. Thèse de doctorat, Université Constantine 1. (2014).
- [54] P.H, Bourrelier, J.Berthelin, Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42, Académie des Sciences. (Ed). Lavoisier, (1998)300p.
- [55] M.P. Waalkes, Cadmium carcinogenesis in review, *J. Inorg. Biochem.* 79 (2000) 241- 244.
- [56] World Health Organization, Food and Agriculture Organization of the United Nations & Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting (74th: 2011 : Rome, Italy). Evaluation of certain food additives and contaminants. (2011). <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44788>
- [57] contaminants OMS, Cadmium in drinking-water . (2003).
- [58] Lenntech, Propriétés chimiques-Effets du plomb sur la santé Effets du plomb sur l'environnement. (2007b)- Cadmium (Cd).
- [59] I. Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt, *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).
- [60] FAO/OMS, Evaluation of certain food additives and contaminants. (2011) .
- [61] OMS, Lead in drinking-water. (2011, révision 2016).
- [62] INERIS, Mercure et ses dérivés, (Version N°4-septembre 2010).
- [63] INERIS, plomb et ses dérivés, (Version N°2-1/ 2003).
- [64] HSDB, plomb , Hazardous substances Data Bank , National library of medicine. (2000).
- [65] J.Bonte, L. Cormis, Etude bibliographique des risques de contamination des plantes par le plomb du sol et de l'atmosphère, qu'il soit naturel ou d'origine anthropique. *Rev. Pollut .Atmos.* 81 (1979) 9-14.

- [66] D. Baize, Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris: INRA.(1997) 401p.
- [67] C.Chassard-Bouchaud, L'écotoxicologie, Paris: PUF. 128p.(1995).
- [68]C.D.Miles, J.R. Brandle, D.J. Daniel, O. Chuder, P.D. Schanare, DJ Uklik, Inhibition of photosystem II in isolated chloroplasts by lead plants. *Plant. Physio.* (1972) 49: 820p.
- [69] J. Rimjhim, S.S. Kumar, A. Uma, K. Saurabh, S. Neha, Mercury toxicity and its management. *Int. Res. J. Pharma.* 4 (2013) 38-41.
- [70] IPCS, Elemental mercury and inorganic mercury compounds. (2003).
- [71] OMS, Mercury in drinking-water. (2005).
- [72] L.G.Hepler, G.Olofsson,Mercury. Thermodynamic properties, chemical equilibriums, and standard potentials, *Chem Rev.*75 (5) (1975) 585-602.
- [73] W.H.Schroeder, G.Yarwood, H.Niki,Transformation processes involving mercury species in the atmosphere-results from a literature survey , *Water Air Soil Pollut* .53 (1991) 653-666.
- [74] V. Branco, S. Caito, M. Farina, J. B.Teixeira da Rocha, M. Aschner, and C. Carvalho, Biomarkers of mercury toxicity: Past, present and future trends,*Journal of Toxicology and Environmental Health.* 20 (2017) 119-154.
- [75] H. H. Harris, I. J. Pickering, G. N. George, The Chemical Form of Mercury in Fish, *Science.* 301 (2003) 1203.

**CHAPITRE II**  
*LES*  
*MOYENNES*  
*DE*  
*DETECTIONS*  
*DES Métaux*  
*LOURDS*

### II.1. Introduction

En plus d'être toxiques, les métaux lourds ne sont pas biodégradables et ils peuvent s'accumuler dans l'environnement, notamment dans les milieux aquatiques naturels, ce qui nous pose un problème écologique majeur et donc un problème environnemental et sanitaire. Ce chapitre présente quelques concepts généraux sur les capteurs électrochimiques et les électrodes chimiquement modifiées pour la détection des ETM. Dans le même contexte des rappels sur les nanoparticules et les polymères conducteurs sont exposés. Enfin, les méthodes de détection électrochimique pour déterminer les performances analytiques des capteurs élaborés.

### II.2. Capteurs électrochimiques

#### II.2.1. Définitions

Les capteurs électrochimiques sont des dispositifs qui détectent quantitativement et qualitativement la présence d'espèces chimiques ou biologiques en transformant des informations chimiques ou biochimiques en signaux électriques interprétable [1]. Ils sont généralement constitués d'une partie sélectifs (couches sensibles), qui peuvent être des enzymes, des produits chimiques électroactifs, des groupes fonctionnels, etc... [2].

La couche sensible constitue l'élément de base du capteur, elle est responsable du processus d'identification de l'espèce cible et détermine ainsi les performances de détection. Cette mise en correspondance entre l'élément transducteur et la couche capteur électroactive va permettre d'obtenir une réponse sensible. Le choix du transducteur dépend du type de modification chimique ou biochimique qui se produit au niveau de la couche sensible en présence de l'espèce cible [3]. Le principe de fonctionnement d'un capteur électrochimiques couplé à un transducteur est représenté ci- dessous (Figure II.1).

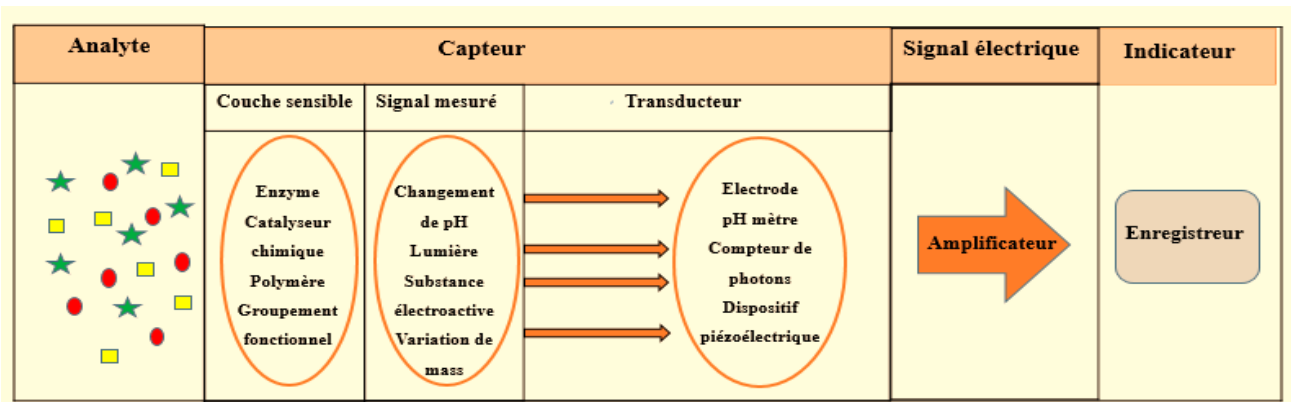


Figure II.1. Schéma de principe du capteur électrochimique.

### II.2.2. Paramètre métrologique d'un capteur

#### II.2.2.1. La courbe d'Etalonnage

Pour déterminer la relation entre le mesurande  $m$  et le signal de sortie  $S$  sous forme graphique  $S=f(m)$ , (Figure II.2). A partir de cette courbe on peut définir [3] :

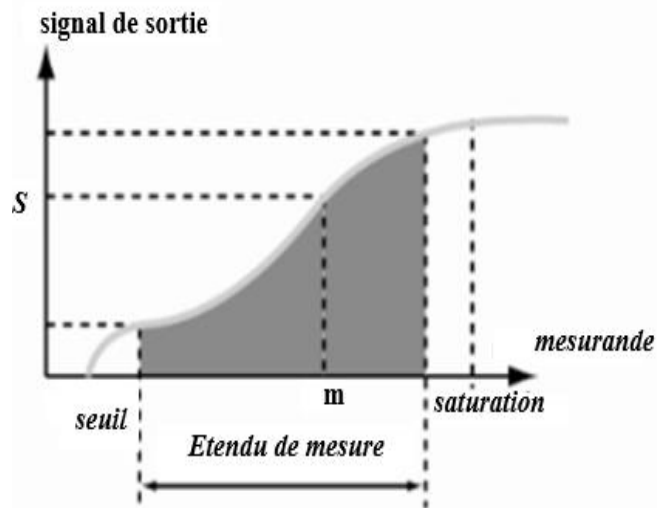


Figure II.2. Courbe d'Etalonnage du capteur [3].

#### a) La saturation

Lorsque le volume de sortie ne peut pas dépasser la valeur maximale, on dit saturé  $S_{\max}$ , quelle que soit la valeur mesurée : pour  $m > m_{\max}$ ,  $S = S_{\max}$ . Par conséquent nous ne pouvons les quantités supérieures à  $m_{\max}$  ne sont pas mesurées correctement. L'origine de ce phénomène peut être est-il mécanique (arrêt, etc.) ou électrique (limitation de courant ou de tension, etc.). La saturation est courant, mais pas systématique, et peut atteindre des zones de détérioration et le capteur n'est pas saturé [3].

#### b) Le seuil

Le seuil correspond à la valeur minimale de la valeur mesurée nécessaire pour obtenir des grandeurs de sortie non nulles :  $S = 0$  pour  $m < m_0$ . Cet effet de seuil peut provenir du frottement solide.

En résumé, seuls les mesurandes entre  $m_0$  et  $m_{\max}$  peuvent être mesurés correctement. Cet intervalle ne doit pas être confondu avec la partie linéaire de l'entité, qui est le priori est encore plus petit [4].

### c) *Limite de détection*

La plus petite concentration détectable, Elle décrit mathématiquement par plusieurs méthode Si SD et p sont l'écart type de la réponse et la pente, LOD est donnée par [4] :

$$\text{LOD} = 3 * \frac{\text{SD}}{P} \quad (\text{II.1})$$

### d) *Etendu de mesure*

Défini comme la zone entre les valeurs extrêmes à mesurer sur la courbe d'étalonnage (Figure II.2). A noter que le capteur peut souvent fonctionner en dehors de cette plage, mais dans ce cas il ne bénéficie plus de la garantie constructrice sur ses performances de mesure [3].

### e) *Domaine de linéarité*

Dans ce domaine, la variation de la grandeur de sortie est directement proportionnelle à la variation du mesurande [4].

#### **II.2.2.2. La sensibilité**

Définie comme la variation du signal de sortie (S) par rapport à la variation de la mesurande (m) [5].

$$s = \frac{\Delta S}{\Delta m} \quad (\text{II.2})$$

#### **II.2.2.3. La Résolution**

C'est la plus petite variation de mesurande détectable [5].

#### **II.2.2.4. La Fidélité**

Exprimé en mesurant la répétabilité et la reproductibilité.

- ❖ La répétabilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesure d'une même grandeur effectuée dans les mêmes conditions autrement dit selon la même technique, avec le même appareillage, par le même operateur, dans le même laboratoire et à des intervalles de temps assez courts. Une bonne répétabilité ne signifie que le capteur est satisfaisant mais que le processus est répétitif.
- ❖ La reproductibilité indique la fidélité de la méthode entre laboratoires, type : Différents dosages, différents équipements, différentes sources de réactifs, analyse réalisée sur plusieurs jours, etc [5].

### II. 3. Electrodes usuelles

Les performances analytiques des capteurs électrochimiques sont étroitement liées aux matériaux des électrodes de travail, qui sont généralement constituées de matériaux conducteurs et ont des caractéristiques de polarisation particulières sur une large plage du potentiel. Le choix de ces matériaux dépend de nombreux facteurs, à savoir le comportement électrochimique du matériau en présence de l'espèce à analyser, la plage du potentiel accessible, la conductivité électrique, la stabilité mécanique, le courant résiduel, le coût, la disponibilité, la toxicité, etc.

Les principales classes de matériaux qui présentent a priori de telles qualités sont : le mercure, formes allotropiques du carbone (graphite, carbone vitreux, fibres de carbone), et les métaux nobles, notamment l'or, le platine et l'argent. D'autres métaux tels que le nickel et le cuivre sont également utilisés dans certaines applications [6].

#### II.3.1. Électrodes en pâte de carbone (CPE)

Les électrodes à pâte de carbone ont été développées par Adams, en 1958 [13,14], ces électrodes sont constituées d'un mélange d'une ou plusieurs phases carbonées tel que ; le graphite [15], les nanotubes de carbone [16], le graphène [17] et le graphite crayon [18], avec de différents liants organiques comme le Nujol [19] et huile de paraffine [20]. Ces électrodes composites ont été particulièrement appréciées pour leur simplicité d'élaboration, leur faible courant résiduelle, leur large gamme de modifiants chimique, leur utilisation est particulièrement facile en laboratoire. Ont été largement étudiés pour la détection des polluants métallique (ETM) [21,22].

**Tableau II.1.** Les différents types de matériaux d'électrode

Nature de l'électrode	Electrode métalliques			Electrode carbonées			
	mercure	Or	Platine	Carbone Vitreux	Graphite (CPE, PGE)	Graphène (SPE, GCE)	Nanotube et nanofibre de carbone
<b>Avantages</b>	-bonne sensibilité, reproductibilité -large electro-activité	-Inerte chimiquement -transfert de charge rapide	-Inerte -transfert de charge rapide	-Bonne résistance mécanique -régénération facile par polissage	-Faible coût Régénérat ion facile -faible courant résiduelle	-conductivité important -surface Spécifique élever	Conductivité important -surface Spécifique élever
<b>Inconvénients</b>	-Instabilité mécanique -Toxique	-Domaine d'électro-activité limite -coût élever	- Domaine d'électro-activité limité -coût élever	- transfert de charge très dépendant de l'État de surface -coût élever	-présence d'un liant affecter la cinétique de Transfert de charge	-coût élever	-coût élever
<b>Domaine d'électro-activité</b>	[-1,25 ; +0,25] [7]	[-0,1 ; +1,30] en 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [8]	[-0,25;+1,25] en 0.1M HCl [9]	[-1,00 ;+2,00] en 0.1M HNO <sub>3</sub> [8]	[-1,2 ; +1,4] en 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [10]	[-1,8 ; +1,5] en 50 mM PBS [11]	[-1,35 ;+1,15] en 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [12]

### II.3.2. Electrodes chimiquement modifiées (ECM)

#### II.3.2.1. Définition

On désigne par Le terme général d'électrode modifiée chimiquement toute électrode sur laquelle des espèces chimiques (molécules organiques ou inorganiques simples, assemblages moléculaires, catalyseurs, films polymères, matériaux hybrides inorganiques-organiques, etc.) présentent de nouvelles propriétés chimiques, électriques, optiques, magnétiques, électrochimiques, ou pour améliorer leurs propriétés existantes [23, 24].

#### II.3.2.2. Mode de modification des CPE

La méthode la plus simple et la plus utile est la modification de masse, qui consiste à mélanger un modificateur dans une masse de pâte de carbone, et cela peut être fait dans n'importe quel laboratoire. Typiquement, le pourcentage de modificateur dans la pâte de carbone varie de 10 % à 20 % (m/m).

D'autres méthodes de modification du CPE ont été utilisées, à savoir :

- ❖ Dissolution de certains modificateurs dans le liquide de collage.
- ❖ Imprégnation par trempage de poudre de graphite dans une solution contenant des modificateurs dissous.
- ❖ Le collage de surface dans laquelle le modificateur présence uniquement à la surface de l'électrode.
- ❖ Activation électrolytique et électropolymérisation où, en appliquant un cycle voltamétrique entre deux valeurs de potentiel, des molécules de monomères en solution polymériser à la surface de l'électrode [25].

Dans ce travail, les modifications de nos électrodes sont la modification en masse et le collage.

### II.3.2.3. Classification des modificateurs

Plusieurs types de modificateurs sont regroupé dans le tableaux suivants (Tableau II.2) :

**Tableau II.2.** Classification des modificateurs d'électrode

<b>Modificateurs chimique</b>	<b>Film métalliques</b>	Mercure [26], bismuth [27]
	<b>Argiles</b>	Les smectites, les bontonites, montmorillonite [28]
	<b>Oxydes métallique</b>	Tel que : ZnO, CuO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> , MgO [29],...etc.
	<b>Composé macrocycliques</b>	Cyclodextrines [30], éthers couronnes [31], ...etc.
	<b>Complexes organométalliques</b>	L'hydroxy-méthyl-ferrocène, phtalocyanine de cobalt, complexes de base de Schiff [32].
	<b>tensioactifs</b>	Modificateurs amphiphiles et lipophiles [33].
	<b>Polymères organiques et macromolécules</b>	Résines chélatantes, échangeurs d'ions, la chitine, chitosane [34], ...etc.
	<b>Polymères conducteurs</b>	Polypyrrole, polyaniline [35], ...etc.
<b>Modificateurs biologique</b>	<b>Enzymes</b>	Glucose oxydase, tyrosinase [36], ...etc.
	<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique [37].
	<b>Bactéries</b>	Bactéries lactiques, Love-wave [38], ...etc.
<b>Modificateurs à nouvelle génération</b>	<b>Nanomatériaux</b>	Les nanoparticules métallique :NPsCuO [39], NPsAg, [40]...etc.
	<b>Matériaux hybrides</b>	Fragments organique, des argiles modifiées par molécules organiques, des alkyl à longue chaine greffée [41].

### II. 4. Choix de matériaux d'électrode

Les électrodes de travail utilisées, sont souvent constituées de matériaux conducteurs avec propriétés liées à la polarisation sur une large gamme de potentiels [42]. Dans ce contexte, le matériau électrode doit être non toxique, chimiquement inerte et mécaniquement robuste [43]. Cependant, dans plusieurs études, les électrodes développées impliquent des matériaux coûteux tels que les métaux nobles [44], les électrodes en carbone vitreux [45] et les nanotubes de carbones [46].

L'utilisation des électrodes de crayon graphite pour la détection des traces de métaux lourds fait désormais l'objet d'une augmentation spectaculaire de l'activité de recherche [47-56]. Ces électrodes sont assez intéressantes car elles sont en fait de faible coût [47]. De plus, ils ont une excellente rigidité mécanique, une faible courant fondamental, une large potentiel et un pourcentage élevé de graphite [48]. Le crayon graphite nu était rarement utilisé sans modification car ses performances pouvaient être considérablement amélioré par l'ajout d'un polymère conducteur ou d'espèces métalliques à l'échelle nano ou micrométrique [48].

Par conséquent, l'électrode en pâte de carbone apparaît comme l'électrode la plus appropriée puisqu'elle est facilement a réalisée.

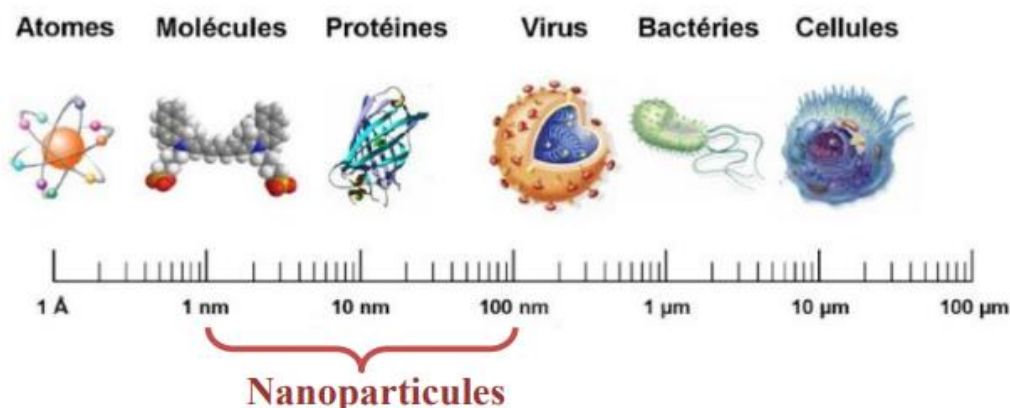
Les polymères, tels que le PANI, le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTH) et leurs dérivés, ont une large gamme d'applications, y compris les capteurs [56,57] et la protection contre la corrosion [58]. La Polymérisation est généralement effectuée par une méthode de polymérisation in situ qui n'est pas bonne pour le l'environnement [59]. Ainsi, de nombreuses tentatives ont été faites pour créer des matériaux synthétiques à base des extraits verte d'une manière respectueuse de l'environnement [60-63]. En effet, de nombreux composés organiques trouvés dans les tissus végétaux [64-66].

### II. 5. Les nanoparticules métalliques

#### II.5.1. Définition

Une nanoparticule est un agrégat de centaines à des milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100nm) Ce sont donc de petits agrégats molécules ou atomes [67].

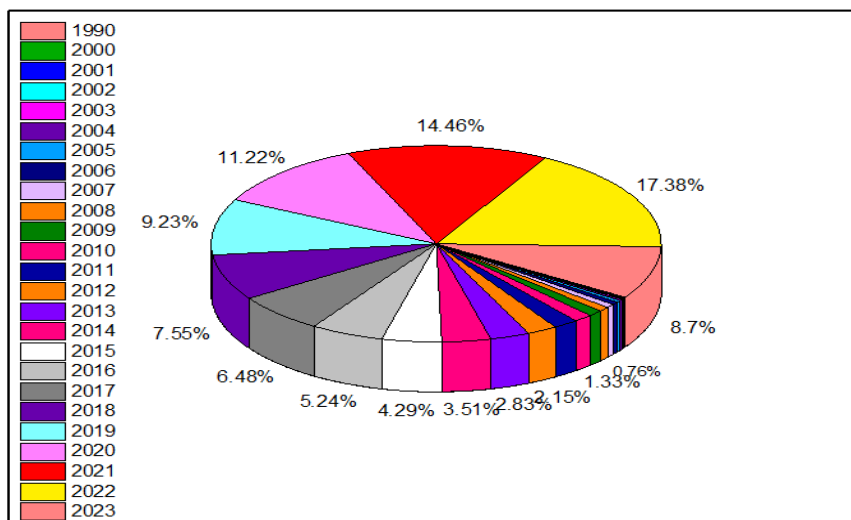
Pour désigner les composants, les termes colloïdes et clusters sont souvent appelés dans la littérature. Les nano clusters présentent une distribution de taille étroite à l'état solide (1-10nm) et le diamètre moyen du colloïde dans la solution est supérieur à 10nm et large distribution de taille.



**Figure II.3.** Le domaine des nanoparticules à l'échelle des structures chimiques et biologiques [68].

#### II.5.2. Synthèse des nanoparticules métalliques

Depuis les années (1990), la synthèse de nanoparticules métalliques a connu une croissance considérable. Ils peuvent être produits par une variété de méthodes. Ensuite, nous mettrons en évidence certaines méthodes de synthèse telles que : Par réduction chimique, électrochimique et biologique.



**Figure II.4.** Evolution du nombre de travaux dédiés aux nanoparticules métalliques au cours des années. Issu de la base de données science direct. Le 10 Avril 2023.

La synthèse de nanoparticules métalliques est généralement réalisée par différents procédés. Les produits chimiques utilisés dans ces synthèses sont généralement toxiques et non écologiques. Pour résoudre ce problème, la synthèse de nanoparticules a récemment été étudiée. Utilisez des produits naturels et biologiques comme les plantes. Ces produits sont utilisés sous forme d'extrait ou d'huile essentielle. L'intérêt pour ce domaine de Recherche est synthétisé des matériaux à base d'extrait des plantes d'une manière respectueuse de l'environnement, peu coûteux et non toxique pour le manipulateur [40]. En effet, de nombreux composés organiques trouvés dans les tissus végétaux, comme les polyphénols, les tanins, les flavonoïdes et les alcaloïdes, ont été utilisés comme agents réducteurs et agents stabilisants dans la synthèse des nanoparticules [65].

### II.5.3. Application des nanoparticules métalliques

Les particules métalliques nanométriques attirent une attention considérable en raison de leur petite taille, qui leur confère des propriétés intéressantes. L'utilisation des nanoparticules pour la détection [69] et l'électrocatalyse [70] des substances a ouvert une nouvelle voie de recherche dans de multiples domaines tels que les capteurs [71], les catalyseurs [72], utilisées en tant que membrane nanostructure [73] ou nanoadsorbants [74].

### II. 6. Les polymères conducteurs

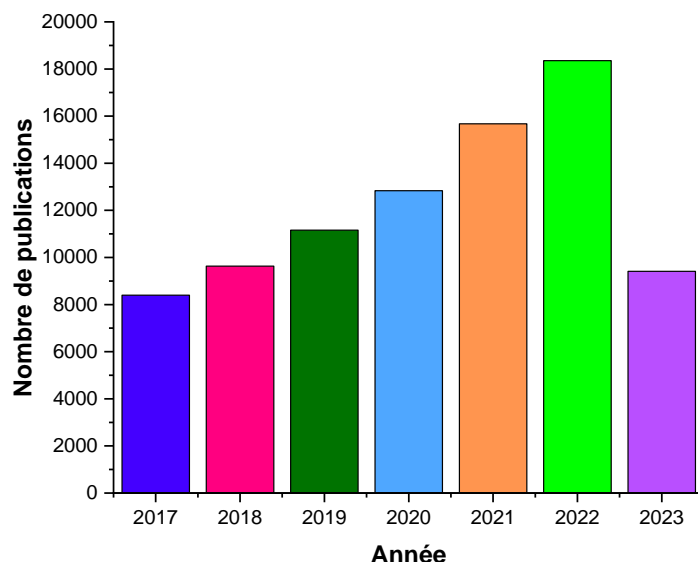
Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges et ils spécifient de grandes molécules avec des caractéristiques de charge de transport. Leur particularité est qu'ils ont une structure commune qui permet aux électrons de migrer le long du squelette macromoléculaire. Le système  $\pi$ -conjugué se reflète dans l'alternance de liaisons simples et doubles, qui a la rigidité significative de la chaîne d'induction. Cette caractéristique intègre l'intégration de ces polymères dans le progrès technologique. Cependant, ces dernières années, la recherche a augmenté le degré de solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les caractéristiques du transport électronique [75]

Les polymères conducteurs électroniques sont généralement classés comme polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et intrinsèques (PCI). Cependant, le premier ne semble pas être très approprié, car il décrit un système composite basé sur le polymère d'isolation contenant des charges conductrices (graphite, noir de carbone, poudre conductrice, ...etc.), et le PCI est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés [76].

#### II.6.1. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par voie chimique ou électrochimique, Selon la nature du polymère à synthétiser et leurs applications en choisi la méthode de synthèse Dans ce travaille la méthode utilisé pour la synthèse de polymère conducteur est par voie chimique Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse [77]. Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole et dérivés, la polyaniline, le polythiophène,... etc Sont généralement synthétisés par voie chimique [78].

Ce domaine, à l'interface de la chimie, s'est développé de façon croissante au cours de ces dernières années jusqu'à l'année 2023 décroissante (Figure II.5). L'ensemble de ces travaux permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques tel que : les capteurs [79,80] et à la protection contre la corrosion [81].



**Figure II.5.** Nombre des articles publiés dans la base de données science direct dédiés aux polymères conducteurs au cours de ces dernières sept années. Le 13 Avril 2023.

### II.6.2. Electrodes modifiées par un polymère conducteurs contenant des nanoparticules métalliques

De nombreux travaux de recherche permet d'améliorer la sélectivité et la sensibilité de plusieurs capteurs électrochimiques [82] et biologique [83]

**Aisha A. Ganash *et al*** [84] ont été fabriquées à partir d'extraits des feuilles d'*Artemisia* des nanoparticules d'argent (AgNP) et utilisées comme couche modifiée d'une électrode en pâte de carbone (CPE) et polyaniline (PANI). Le PANI a été synthétisé par polymérisation interrassiale et a été mélangé à une CPE. L'électrode élaboré AgNP/PANI-CPE a été utilisée pour la détection électrochimique des ions  $Pb^{2+}$  dans une solution tampon d'acétate avec une excellente sélectivité, reproductibilité et stabilité.

**Enyioma C. Okpara *et al*** [85] ont utilisés NPs (les nanoparticules métalliques) synthétisés à l'aide d'extraits d'écorces d'orange (OE) et d'extraits d'écorces de citron (LE) et de polyaniline (PANI) pour modifier la surface de l'électrode de carbone (SPCE). L'intégration d'oxydes bimétalliques NPs  $Cu_2O/ZnO$  NPs avec PANI sur surface SPCE a augmenté les propriétés de transport d'électrons des capteurs. Les performances analytiques du SPCE traité avec OE/ $Cu_2O$ /Composite ZnONPs/PANI, (OE/ZnO/ $Cu_2O$ ONPs/PANI/SPCE) et leur homologue

LE/Cu<sub>2</sub>O/ZnONPs/PANI composite (LE/ZnO/Cu<sub>2</sub>ONPs/PANI/SPCE), sur des ions Cd<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> dans un électrolyte HCl 0,1 M.

**Mahdi Malmir *et al*** [86] ont été fabriquée, une électrode DYS14 aptamère/polyaniline–oxyde de graphène réduit–nanoparticules d'or/or (Apt/PANI–RGO–G\*NPs/Au) pour détecter la séquence d'ADN DYS14 du chromosome Y dans l'ADNcff dans le plasma sanguin de femmes enceintes et utilisé sur des échantillons réels et de laboratoire avec un taux de réussite élevé. Le biocapteur E-ADN présentait une sélectivité et une sensibilité élevées, une efficacité élevée et une répétabilité acceptable. Pour la détection du sexe fœtal. Les résultats ont indiqué que le biocapteur Apt/PANI–RGO–G\*NPs/Au E-DNA fabriqué était approprié pour la détermination du sexe fœtal chez les femmes enceintes entre la 7e et la 9e semaine de gestation. Notamment, cette méthode peut être utilisée comme modèle pour l'étude d'agents pathogènes comme les bactéries et les virus.

**Anja Korent *et al*** [87] ont utilisé une plate-forme sensorielle ampérométrique pour détecter le NH<sub>3</sub>. la synthèse électrochimique de PANI et du comportement redox dans des milieux acides et neutres a été utilisée pour déterminer le mécanisme de détection de NH<sub>3</sub>. La limite de détection de la plate-forme sensorielle, basée sur du PANI pur synthétisé électrochimiquement (PANIEL) (24,64 μM), a été réduite de 17 fois (1,44 μM) avec l'ajout de nanoparticules Au de 20 nm. Cette plate-forme sensorielle PANIEL décorée d'au a montré une excellente réversibilité et une réutilisabilité.

**Hanan A. Matar *et al*** [88] ont été synthétisés Des échantillons de nanocomposite d'oxyde de graphène, de ZnO, de PANI et de PANI-ZnO-rGO pour détecter l'acide aminé en utilisant différentes techniques de préparation telles que la méthode de Hummer, la méthode de précipitation, la méthode de polymérisation oxydative chimique et la sonication par sonde, respectivement. Les résultats obtenus confirment que les nanocomposites PANI-ZnO-rGO modifient fortement les propriétés optiques de la L-Arginine, indiquant que le nanocomposite PANI-ZnO-rGO est un candidat pour les biocapteurs.

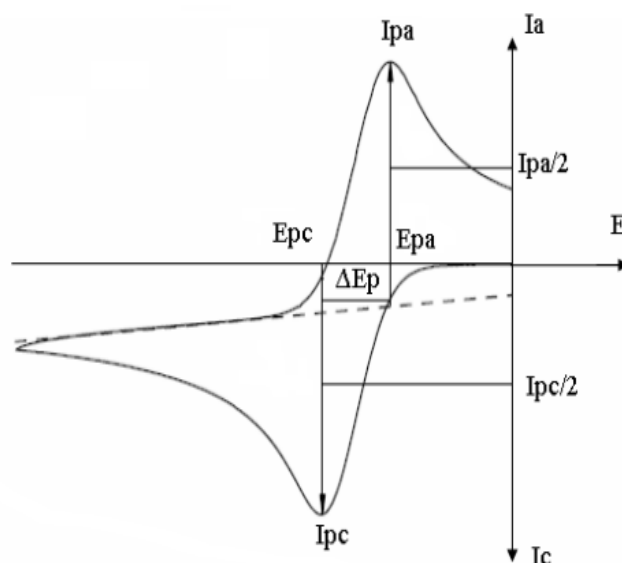
### II.7. Les méthodes de détection électrochimiques

Les techniques électrochimiques utilisées dans ce travail de recherche pour la détection des métaux lourds comprennent la voltamétrie cyclique (VC) et la voltamétrie à ondes carées (Square Wave Voltammetry (SWV)).

#### II.7.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

La technique voltampérométrie est basée sur l'étude de la relation entre le potentiel  $E$  de la contre-électrode et le courant  $I$  traversant la cellule électrochimique lors de l'application de ce potentiel [89]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux types de balayages linéaires, le premier appelé " aller " et le second " retour ", en sens inverse, en revenant à la position de départ après le cycle [90].

Le potentiel appliqué est une fonction linéaire du temps à vitesse constante (la vitesse de balayage), et dans la même expérience, il est d'abord varié dans une direction (généralement vers un potentiel négatif) puis dans la direction opposée. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels, permettant l'identification de différentes espèces électroactives. La voltamétrie cyclique est généralement applicable à tous les types d'électrodes et d'électrolytes [89].



**Figure II.6.** Allure générale d'un voltammogramme cyclique. [90]

La figure II.6 représente la forme générale d'un voltammogramme tel que :

- $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$  : Courant de pic cathodique et anodique,
- $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$  : Potentiel de pic cathodique et anodique,
- $E_{pc}/2$ ,  $E_{pa}/2$  : Potentiel à mi-hauteur,
- $\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ .

La voltamétrie n'atteint sa véritable performance que lorsqu'on utilise le mode cyclique, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel initial  $E_i$ , tel que [90]:

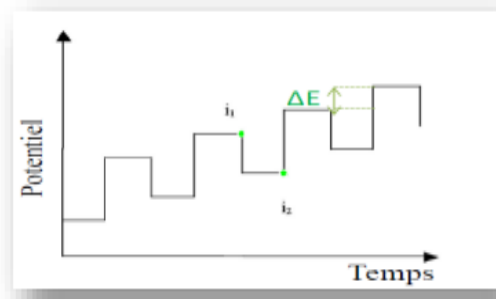
$$E = E_i \pm v \cdot t \quad (\text{II.3})$$

Où

- $E_i$ : Potentiel initial,
- $v$ : la vitesse de balayage,
- le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs,
- le signe – correspond à un balayage vers les potentiels négatifs

### II.7.2. La voltamétrie à ondes carrées (Square Wave Voltammetry SWV)

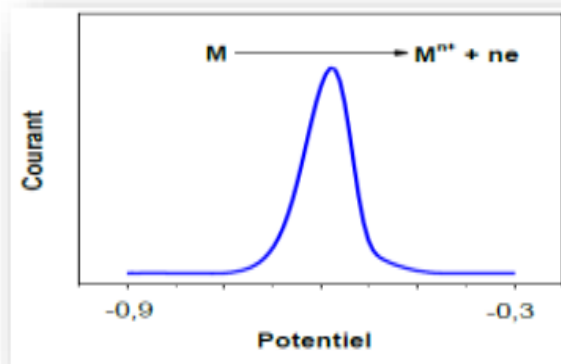
Cette technique est largement utilisée pour la mesure des traces de substances organiques et inorganiques [91]. La voltamétrie à onde carrée (SWV) a été développée en combinant une onde carrée de haute amplitude et une haute fréquence avec une forme d'onde en escalier. La figure II.7 montre le potentiel-temps de cette méthode



**Figure II.7.** Signal d'excitation de la voltamétrie à ondes carrées [91]

Le courant a été mesuré à la fin de chaque impulsion et la différence entre les courants mesurés sur deux impulsions consécutives a été enregistrée comme réponse nette. le courant exprimé en fonction du potentiel correspondant au pas de forme d'onde [91].

Le courant est mesuré pendant la dernière microseconde de chaque impulsion et la différence entre les courants mesurés sur deux impulsions consécutives est enregistrée comme réponse nette ( $\Delta I = I_1 - I_2$ ), qui est tracé pour le potentiel "en escalier". La courbe intensité-potentiel qui en résulte ressemble à une courbe gaussienne, comme le montre la figure II.8.



**Figure II.8.** Réponse d'un voltamogramme à onde carrée [91].

Le potentiel de pic ( $E_p$ ) correspond au potentiel demi-onde observé en voltamétrie classique. La différence de potentiel  $\Delta E_p$ , la période  $\tau$  et l'amplitude d'impulsion  $|\Delta E_s|$  sont trois paramètres qui peuvent affecter la largeur et la hauteur du pic, ainsi que la résolution et la sensibilité de la méthode [92].

### **II.8. Conclusion**

Ce chapitre a permis de faire un bilan sur les capteurs électrochimiques et les Electrodes usuelles tant au niveau du choix des modificateurs que des bonne performances électrocatalytique. tel que les nanoparticules et les polymères conducteurs. Une revue de la littérature montre que, parmi les supports carbonés, Le graphite (PGE) peut être considéré comme une électrode prometteuse en raison de sa Excellentes propriétés électrochimiques, mécaniques et économiques.

De plus, nous avons mis au point les méthodes électrochimiques de détection les métaux lourds cible pour déterminer les performances analytiques des capteurs élaborés. Ces techniques multiples sont sources d'informations utiles sur les capteurs des ETM à élaborer.

### Références bibliographiques

- [1] S. E. Sansaloni, Electrochemical surface modification of single walled carbon nanotubes and graphene-based electrodes for (bio) sensing applications, Thèse de doctorat en Chimie-Physique, Université de Bordeaux, (2014).
- [2] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, chemical sensors definitions and classifications, *Pur App. Chem. (IUPAC)*. 63 (1991) 1247-1250.
- [3] I. Hafaid, Études physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Thèse de doctorat en Electronique, Electrotechnique et Automatique, Université Claude Bernard-Lyon, (2009).
- [4] F. Baudoin, M. Lavabre, Capteurs : principes et utilisations, Éd. Casteilla, (2007).
- [5] A. Defix, Élément de métrologie générale et de métrologie légale, École nationale supérieure du pétrole et des moteurs, édition Technip, (1985).
- [6] A. Walcarius, M. Etienne, G. Herzog, V. Urbanova, N. Vilà, Electrode Materials (Bulk Materials and Modification), *Sensors and Biosensors*. (2014).
- [7] J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias, B. Ogorevc, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218-3222.
- [8] J. D. Benck, B. A. Pinaud, Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, Substrate Selection for Fundamental Studies of Electrocatalysts and Photoelectrodes: Inert Potential Windows in Acidic, Neutral, and Basic Electrolyte, *PLoS ONE*. 9(10) (2014).
- [9] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. (1980).
- [10] R. L. McCreery, Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646-2687.
- [11] I. Svancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras, *Electroanalysis with carbon paste Electrodes*, CEC Press. (2012).
- [12] A. Ambrosi, C. K. Chuat, N. M. Latiff, A. H. Loo, C. H. An Wong, A. Y. S. Eng, A. Bonanni, M. Pumera, Graphene and its electrochemistry – an update, *Chem. Soc. Rev.* 45(9) (2016) 2458-2493.
- [13] W. E. Van der Linden, J. W. Dieker, Glassy carbon as electrode material in electro-analytical chemistry, *Analytica Chimica Acta*. 119 (1980) 1-24.

- [14] R. N. Adams, Carbon Paste Electrodes, *Analytical Chemistry* 30 (1958) 1576-1576.
- [15] J. J. Ghasemabadi, S.Sadeghi, Facile fabrication of an electrochemical sensor for the determination of two sulfonamide antibiotics in milk, honey and water samples using effective modification of carbon paste electrode with graphitic carbon nitride and manganese oxide nanostructures, *Journal of Food Composition and Analysis*. (2023) 105294.
- [16] K.P. A.Kumar , K.Ghosh , O.Alduhaish, M.Pumera, Dip-coating of MXene and transition metal dichalcogenides on 3D-printed nanocarbon electrodes for the hydrogen evolution reaction, *Electrochemistry Communications*.122 (2021) 106890.
- [17] N.Ebrahimi, J.B.Raouf, R. Ojani, M. Ebrahimi , Electrochemical aptasensor based on carboxylated graphene oxide modified carbon paste electrode for strontium ultrasensitive detection, *Analytical Biochemistry*. (2023) 115081.
- [18] M.Nacef, M.L.Chelaghmia, A.M.Affoune, M.Pontié, Electrochemical Investigation of Glucose on a Highly Sensitive Nickel-Copper Modified Pencil Graphite Electrode, *Electroanalysis*. 31(2019) 113-120.
- [19] A. N. Ejhieh, A. Esmailian, Application of surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) towards potentiometric determination of sulfate, *Microporous and Mesoporous Materials*.147(2022) 302-309.
- [20] A. Fatoni, W. Widanarto, M. D. Anggraeni, D.W. Dwiasi, Glucose biosensor based on activated carbon – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles composite modified carbon paste electrode, *Results in Chemistry*.4(2022) 100433.
- [21] P. K. Q. Nguyen, S. K. Lunsford, Electrochemical response of carbon paste electrode modified with mixture of titanium dioxide/zirconium dioxide in the detection of heavy metals: Lead and cadmium, *Talanta*.101(2012) 110-121.
- [22]J. Estrada-Aldrete , J.M. Hernández-López , A.M. García-León , J.M. Peralta-Hernández , F.J. Cerino-Córdova, Electroanalytical determination of heavy metals in aqueous solutions by using a carbon paste electrode modified with spent coffee grounds, *Journal of Electroanalytical Chemistry*.857(2020)113663.
- [23] J. L. Anderson, L. A. Coury, J. Leddy, *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*, *Analytical Chemistry*. 72 (2000) 4497-4520.

- [24] R. A. Durst, A. J. Baumner, R. W. Murray, R. P. Buck, C. P. Andrieux, Chemically Modified Electrodes: Recommended Terminology and Definitions, *Pure and Applied Chemistry* 69 (1997) 1317-1323.
- [25] I.Svancara, K.Vytras, K.Kalcher, A.Walcarius, J.Wang, Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis, *Electroanalysis*.21(1)(2009) 7-28.
- [26] M. Tefera, M.Tessema, S.Admassie, A.Guadie, Electrochemical determination of endosulfan in vegetable samples using mercury film modified glassy carbon electrode, *Sensing and Bio-Sensing Research*. 33(2021) 100431
- [27] T.Zidarič, N. I. Hrastnik, E.Šest, J. Kovač, V. Jovanovski, S. B. Hočeva, A novel bismuth imidazolate-based sensor for detection of trace lead(II), *Sensors and Actuators B: Chemical*.291(2019) 354-361.
- [28] C.Yıldız, D. E.Bayraktepe, Z. Yazan, M.Önal, Bismuth nanoparticles decorated on Nanomontmorillonite-multiwall carbon nanotube for simultaneous determination of heavy metal ions-electrochemical methods, *Journal of Electroanalytical Chemistry*.910(2022) 116205.
- [29] A.K. Assaifan, F.A. Alqahtani, A.Mohamed El-Toni, H.Albrithen, N.A.Alshehri, Coffee-ring effect-driven TiO<sub>2</sub> microstructures as sensing layer for redox-free impedimetric detection of Hg(II) in tap water, *Surfaces and Interfaces*.33(2022) 102201.
- [30] M. Hasanzadeh, M.Feyziazar, E.Solhi, A.Mokhtarzadeh, J.Soleymani, N.Shadjou, A Jouyban, S. Mahboob, Ultrasensitive immunoassay of breast cancer type 1 susceptibility protein (BRCA1) using poly (dopamine-*beta* cyclodextrine-Cetyl trimethylammonium bromide) doped with silver nanoparticles: A new platform in early stage diagnosis of breast cancer and efficient management, *Microchemical Journal*. (2019) 778-783.
- [31] Y. Huang, W. Zhou, Y.Wang, Y. Zhang, Crown ether-like structure in graphene quantum dots: Ultra-sensitive photoluminescence sensor for Ca<sup>2+</sup> *in vitro*, *Synthetic Metals*.270(2020)116581.
- [32] H.Kucukbasmaci, D.Aydin, Optical and quantitative sensing capability of phenolphthalein derived Schiff base chromo-fluorogenic sensor for Cu<sup>2+</sup>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.437(2023) 114460.

- [33] A. Munir , A. Shah , J.Nisar , M.N.Ashiq , M.S. Akhter, A.H.Shah , Selective and simultaneous detection of  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  using surfactant modified electrochemical sensors. *Electrochimica Acta*. 323(2019) 134592.
- [34]N.M.H. El-Wakeel, S.M. Tawfik , A.A. Abd-Elaal , Y.M. Moustafa , M.M.H. Khalil, Chitosan-based fluorescein amphiphile macromolecular sensor for  $Hg^{2+}$  detection, *Journal of Molecular Liquids*. 380(2023) 121744.
- [35] M.A.S. Salem , A.M.Khan , Y.K.Manea , M.T.A. Qashqoosh, F. A.M. Alahdal, Highly efficient iodine capture and ultrafast fluorescent detection of heavy metals using PANI/LDH@CNT nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials*. 447(2023) 130732.
- [36] M.R. Guascito, C. Malitesta, E. Mazzotta, A.Turco, Inhibitive determination of metal ions by an amperometric glucose oxidase biosensor: Study of the effect of hydrogen peroxide decomposition, *Sensors and Actuators B: Chemical*.131(2008) 394-402.
- [37] A. Köse, A fluorene based imine compound: Structural characterization, DNA binding properties and fluorescence sensor properties towards metal ions, *Journal of Molecular Structure*.1280(2023) 135097.
- [38] I. Gammoudi , H. Tarbague , A. Othmane , D. Moynet , D. Rebière , R. Kalfat , C. Dejous, Love-wave bacteria-based sensor for the detection of heavy metal toxicity in liquid medium, *Biosensors and Bioelectronics*. 26(2010) 1723-172.
- [39] Z. Alhalili, Green synthesis of copper oxide nanoparticles CuO NPs from Eucalyptus Globoulus leaf extract: Adsorption and design of experiments, *Arabian Journal of Chemistry*.15 (2022) 103739.<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103739>.
- [40] A. A. Ganash, Electrochemical properties and mechanistic study of the green synthesis of silver nanoparticles using Bardaqush extract solution, *Materials Research Express*, 6 (2019) 065024.
- [41] D. Faye, J. P. Lefevre, J. A. Delaire, I. Leray, A selective lead sensor based on a fluorescent molecular probe grafted on a PDMS microfluidic chip, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.234(2012) 115-122.
- [42] B.Sapotta, M. Schwotzer, M.Franzreb, Practical Insights into the Impedance Response of Interdigitated Electrodes: Extraction of Relative Static Permittivity and Electrolytic Conductivity,*ELECTROANALYSIS*.34 (2022) 1-13.

- [43] E.Cevik, S.M. M. Asiri, T.F.Qahtan, A.Bozkurta, Fabrication of high mechanical stability electrodes and bio-electrolytes for high-performance supercapacitor application, *Journal of Alloys and Compounds*.913 (2022) 165230.
- [44] Z.Li, J.Zhang, YHuang, J.Zhai, G.Liao, Z.Wang, C.Ning, Development of electroactive materials-based immune sensor towards early-stage cancer detection, *Coordination Chemistry Reviews* 471 (2022) 214723.
- [45] D.Mao, P. Duan, Y.Piao, Acid phosphate-activated glassy carbon electrode for simultaneous detection of cadmium and lead, *Journal of Electroanalytical Chemistry*,925 (2022) 116898.
- [46] K.P. A.Kumar , K.Ghosh , O.Alduhaish, M.Pumera, Dip-coating of MXene and transition metal dichalcogenides on 3D-printed nanocarbon electrodes for the hydrogen evolution reaction, *Electrochemistry Communications*.122 (2021) 106890.
- [47] S. Palisoc, E.M. Espique, A.M. Ribay, S. Sy, K.A. Tan, N. De Jesus, M. Noel, M. Natividad, Silver/bismuth/Nafion modified pencil graphite electrode for trace heavy metal determination, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 10355–10367.
- [48] J. Kariuki, E. Ervin, C. Olafson, Development of a novel, low-cost, disposable wooden pencil graphite electrode for use in the determination of antioxidants and other biological compounds, *Sensors* 15 (8) (2015) 18887–18900.
- [49] R.T. Yogeeshwari, R. Hari Krishna , S.P . Adarakatti , S. G. Kumar, A. Siddaramanna, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified pencil graphite electrode for mercury(II) detection, *Applied Surface Science Advances*, 18(2023)100475.
- [50] C.W. Foster, D.A.C. Brownson, A.P.R.D. Souza, E. Bernalte, J. Iniesta, M. Bertotti, C.E. Banks, Pencil it in: pencil drawn electrochemical sensing platforms, *Analyst* 141 (13) (2016) 4055–4064.
- [51] N. Jadon, R. Jain, A. Pandey, Electrochemical analysis of amlodipine in some pharmaceutical formulations and biological fluid using disposable pencil graphite electrode, *J. Electroanal. Chem.* 788 (2017) 7–13.
- [52] M. Dehghanzade, E. Alipour, Voltammetric determination of diazepam using a bismuth modified pencil graphite electrode, *Anal. Methods* 8 (9) (2016) 1995– 2004.
- [53] C.Boukharouba, M. Nacef, M. L.Chelaghmia, R. Kihal, W.Drissi, H.Fisli, A.M.Affoune ,M.Pontié , Dendritic Cu(OH)<sub>2</sub> nanostructures decorated pencil graphite electrode as a highly

sensitive and selective impedimetric non-enzymatic glucose sensor in real human serum blood samples, *J. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*.153 (2022) 171- 181.

[54] G. Pierini, M. Pistonesi, M. Di Nezio, M. Centurión, A pencil-lead bismuth film electrode and chemometric tools for simultaneous determination of heavy metals in propolis samples, *J. Microchem.* 125 (2016) 266–272.

[55] M.Nacef, M.L.Chelaghmia , O. Khelifi , M.Pontie , M.Djelaibia , R.Guerfa , V. Bertagna, C.Vautrin-UI , A. Fares , A.M. Affoune, Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electro oxidation in alkaline media, *J.HYDROGEN ENERGY*.46 (2021) 37670- 37678.

[56] M. Majidi, A. Saadatirad, E. Alipour, Pencil Lead electrode modified with hemoglobin film as a novel biosensor for nitrite determination, *J. Electroanalysis* 25 (7) (2013) 1742– 1750.

[57] M. H. Motaghedifard, S. M. Pourmortazavi, S. Mirsadeghi, Selective and sensitive detection of Cr(VI) pollution in waste water via polyaniline/sulfated zirconium dioxide/multi walled carbon nanotubes nanocomposite based electrochemical sensor, *Sensors and Actuators: B. Chemical*.327(2021) 128882.

[58] M. Fuseini, M. Mahmoud, Y . Zaghloul, Investigation of Electrophoretic Deposition of PANI Nano fibers as a Manufacturing Technology for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*. 171 (2022) 107015.

[59] G. Alva, Y. Lin, L.Liu, G.Fang, Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review, *Energy and Buildings*.144 (2017) 276-294.

[60] S. Ahmed, A. M. Saifullah, B. L. Swami, S. Ikram, Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 9 (2016) I-7,

[61] M. N. Khan, T. A. Khan, Z. Khan, S. A. AL-Thabaiti, Green synthesis of biogenic silver nanomaterials using *Raphanus sativus* extract, effects of stabilizers on the morphology, and their antimicrobial activities, *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 38 (2015) 2397- 2416.

[62] M. M. H. Khalil, E. H. Ismail, K. Z. El-Baghdady, D. Mohamed, Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity, *Arabian Journal of Chemistry*.7 (2014) 1131-1139.

- [63] H. M. M. Ibrahim, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganisms, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*.8 (2015) 265-275.
- [64] A. Aghajanyan, L. Gabrielyan, R. Schubert, A. Trchounian, Silver ion bioreduction in nanoparticles using *Artemisia annua* L. extract: characterization and application as antibacterial agents, *AMB Express*. 10 (2020) 66.
- [65] F.E. Ettadili , S. Aghris, F. Laghrib, A. Farahi , S. Saqrane, M. Bakasse, S. Lahrach , M.A. El Mhammedi, Recent advances in the nanoparticles synthesis using plant extract: Applications and future recommendations, *Journal of Molecular Structure*.1248 (2022) 131538.
- [66] H. Veisi, A. Zohrabi , S. A.Kamangar , B.Karmakar , S.G. Saremi , K. Varmira , M.Hamelian, Green synthesis of Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using Chamomile extract as highly active and recyclable catalyst for Suzuki coupling reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*.951(2021) 122005 .
- [67] RP. Paris, H. moyse. *Matières médicales*. Tome II , 2edition Masson. (1971) 277.
- [68] M. Hosokawa, K. Nogi, . Naito, T.Yokoyama, Application 34 - Development of photocatalyst inserted into surface of porous aluminosilicate, *Nano particle Technology Handbook*. (2008) 562-565.
- [69] X. ang , X. He , L. Hou , Z. He , C. Ge, Y. Zhang, Y. Xu , High-performance detection of endotoxin by the microfluidic chip integrated with surface acoustic wave sensor modified by Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/Au NPs nanocomposite, *Applied Surface Science*. 618 (2023) 156423.
- [70] R. Wang, D. Li, T. Li, W. Sun, W. Hu, Crystalline-amorphous Ru@RuP core-shell nanoparticles anchored on carbon nanotube for enhanced hydrogen evolution electrocatalysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 668 (2023)131452.
- [71] C.Liu , Z. Wang , G. Xu, MnO<sub>2</sub> nanoparticles/methylene blue-chitosan nanocomposite modified glassy carbon electrode (MnO<sub>2</sub> NPs/MB-CS/GCE) as sensor for electrochemical determination of  $\beta$ -glucan in *Morchella esculenta* samples, *International Journal of Electrochemical Science*.(2023) 100045.
- [72] A. Chowdhury, S. Balu, T. C.-K. Yang, Construction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NPs@AgVO<sub>3</sub>-NRs Z-scheme heterojunction: An efficient photo(electro)catalyst for Cr(VI) reduction and oxygen evolution reactions under visible-light, *Journal of Environmental Chemical Engineering*.11 (2023) 109769.

- [73] D. Jung, J. Balamurugan , N. H. Kim , S. H. Lee , D. Bhattacharyya , J. H. Lee, Facile fabrication of highly durable Pt NPs/3D graphene hierarchical nanostructure for proton exchange membrane fuel cells, *Carbon*.109 (2016) 805-81.
- [74] J. Wu , J. Li , G. Owens , Z. Chen, Toward green nano adsorbents and catalysts: Highly active Fe/Mn nanoparticles for enhanced oxidation of oxytetracycline and levofloxacin, *Journal of Colloid and Interface Science*.632 (2023) 299-310.
- [75] H. Sadki, M. N. Bennani, M. Bouachrine, Les polymères conjugués : Matériaux de futur. Propriétés et applications, *Revue Interdisciplinaire*. 1 (2016).
- [76] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères, Paris, (2002).
- [77] C. Winters , F. Zamboni , A. Beaucamp , M. Culebras , M.N. Collins, Synthesis of conductive polymeric nanoparticles with hyaluronic acid based bioactive stabilizers for biomedical applications, *materialstoday chemistry*. 25 (2022) 100969.
- [78] C. Mariam, M. E. Rhazi, les polymères conducteurs, les technologies de laboratoire Article de synthèse. 12(2008).
- [79] M. Majidi, A. Saadatirad, E. Alipour, Pencil Lead electrode modified with hemoglobin film as a novel biosensor for nitrite determination, *J. Electroanalysis* 25 (7) (2013) 1742– 1750.
- [80] M. H. Motaghedifard, S. M. Pourmortazavi, S. Mirsadeghi, Selective and sensitive detection of Cr(VI) –pollution in waste water via polyaniline/sulfated zirconium dioxide/multi walled carbon nanotubes nanocomposite based electrochemical sensor, *Sensors and Actuators: B. Chemical*.327(2021) 128882.
- [81] M. Fuseini, M. Mahmoud, Y . Zaghoul, Investigation of Electrophoretic Deposition of PANI Nano fibers as a Manufacturing Technology for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*. 171 (2022) 107015.
- [82] F. Yin, Y. Mo, X. Liu, H. Yang, D. Zhou, H. Cao, T. Ye, F. Xu, An ultra-sensitive and selective electrochemical sensor based on GOCS composite and ion imprinted polymer for the rapid detection of Cd<sup>2+</sup> in food samples, *Food Chemistry*.410(2023) 135293.
- [83] J. Gañán, G. M.García, S. M. Zarcero, D.P. Quintanilla, I.l Sierra, Nanomaterials-modified electrochemical sensors for sensitive determination of alkaloids: Recent trends in the application to biological, pharmaceutical and agri-food samples, *Microchemical Journal*.184(2023) 108136

- [84] A.Ganash , R.A.Alghamdi, Fabrication of a novel polyaniline/green-synthesized, silver-nanoparticle-modified carbon paste electrode for electrochemical sensing of lead ions , *Journal of the Chinese Chemical Society*.68 (2021)2312-2325
- [85] E. C. Okpara, O.E. Fayemi, E. M. Sherif, P.S. Ganesh, B. E. K.Swamy , E. E. Ebenso, Electrochemical evaluation of Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions in water using ZnO/ Cu<sub>2</sub>ONPs/PANI modified SPCE electrode, *Sensing and Bio-Sensing Research*. 35(2022) 100476.
- [86] M. Malmir , J.Arjomandi , A.G. Khosroshahi , M. Moradi , H.Shi, Label-free E-DNA biosensor based on PANi-RGO-G\* NPs for detection of cell-free fetal DNA in maternal blood and fetal gender determination in early pregnancy, *Biosensors and Bioelectronics*. 189(2021) 113356.
- [87] A.Korent , Š. Trafela, K. Ž. Soderžnik , Zoran Samardžija, S. Šturm , K. Ž. Rožman, Au-decorated electrochemically synthesised polyaniline-based sensory platform for amperometric detection of aqueous ammonia in biological fluids, *Electrochimica Acta*. 430(2022) 141034.
- [88] H. A. Matar, M. A. Ibrahim, M. El-Hagary, Simple and cost-effective route for PANI-ZnO-rGO nanocomposite as a biosensor for L-arginine detection, *Diamond and Related Materials*.133(2023) 109703.
- [89] I.Fotsing, Étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. (2015).
- [90] B. Le Gorrec "Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt. Masson. Paris (2005).
- [91] Z. Stojek, *Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications* 2nd edition, Germany, F. Scholz (ed.) (2009) 1-359
- [92] N.K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, conducting polymers in biomedical engineering, *progress in polymer science* 32 (2007) 876-921.

# **CHAPITRE III**

## *Dispositif expérimental et techniques de caractérisation*

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les équipements et les conditions expérimentales utilisés dans ce travail de recherche pour élaborer un nouveau capteur électrochimique basé sur une électrode en pâte de carbone graphite modifié par les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuONPs) et le polyaniline (PANI) pour détecter la teneur en métaux lourds et assurer une bonne reproductibilité des résultats.

### III.2. Produit chimique et réactifs

Tous les produits chimiques ont été utilisés tels quels, sans recourir à aucune purification et toutes les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau distillée.

Les principales propriétés des produits utilisés sont représentées dans le tableau III.1

**Tableau III.1.** Les principales propriétés des produits utilisés

Nom du produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Fournisseurs
sulfate de cuivre pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	Sigma-Aldrich
acide chlorhydrique	HCl	36,46	VWR CHEMICALS
Phosphate de monopotassium	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	136,086	PROCHIMA-SIGMA
Nitrate de plomb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331,2	BIOCHEM Chemopharma
sulfate de mercure	$\text{HgSO}_4$	296,65	BIOCHEM Chemopharma

## Chapitre III: Dispositif expérimental et techniques de caractérisation

Chlorure de cadmium hémipentahydraté	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	228,36	BIOCHEM Chemopharma
Ferrocyanure de potassium	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	368,34	Merck
Ferricyanure de potassium	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	329,24	Merck
Chlorure de potassium	KCl	74,551	Fluka
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93,13	BIOCHEM Chemopharma
Persulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	228,18	BIOCHEM Chemopharma
Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	119,38	BIOCHEM Chemopharma
Nitrate de Nickel Hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,80	Merck
Sulfate de magnésium heptahydraté	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	246,5	Sigma-Aldrich
nitrate de cobalt(II) hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	Merck
Nitrate de chrome(III) nonahydraté	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400,15	Sigma-Aldrich
nitrate d'argent	$\text{AgNO}_3$	169,87	Sigma-Aldrich
chlorure de fer(III)	$\text{FeCl}_3$	162,2	BIOCHEM Chemopharma
chlorure de fer(II)	$\text{FeCl}_2$	126,8	BIOCHEM Chemopharma
chlorure de zinc	$\text{ZnCl}_2$	136,286	Sigma-Aldrich
chlorure d'aluminium	$\text{AlCl}_3$	133,34	SCHARLAU
paracétamol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	151,163	<u>Saidal</u>

Catéchol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110,11	Sigma-Aldrich
chlorure de sodium	NaCl	58,44	Sigma-Aldrich
phosphate de sodium dibasique	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141,96	Sigma-Aldrich

### III.3. Préparation des solutions

**Tableau III.2.** Les solutions préparées.

Solution	concentration	Rôle
HCl	0,1	Electrolyte
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> + KCl	5 mM+0,1 M	Caractérisation électrochimique
NaCl	1M	Optimisation des paramètres
HCl	0,01M	Optimisation des paramètres
PBS (pH=7) (NaCl+KCl+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	0,1M+0,002M+0,01M+0,001	Optimisation des paramètres
Cd <sup>2+</sup>	1000 mg L <sup>-1</sup>	Détection
Pb <sup>2+</sup>	1000 mg L <sup>-1</sup>	Détection
Hg <sup>2+</sup>	1000 mg L <sup>-1</sup>	Détection
Ag <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , and Zn <sup>2+</sup>	500 µg L <sup>-1</sup>	Analyse des interférences
Catéchol et paracétamol	500 µg L <sup>-1</sup>	Analyse des interférences
Eau de mer+0,05M HCl	0,01M	Tests reels
Eau de rivière+0,05M HCl	0,01M	Tests reels
Eau du robinet+0,05M HCl	0,01M	Tests reels
Eau minérale+0,05M HCl	0,01M	Tests reels

### III.4. Dispositif expérimental

#### III.4.1. Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuONPs) par l'extrait de *Ficus elastica*

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux (LAIGM). Faculté des sciences et de la technologie de l'université de 8 Mai 1945 à Guelma et le hall de technologie de l'université de 20 août 1955 à Skikda.

##### III.4.1.1. Préparation de la plante *Ficus elastica*

- Les feuilles de *Ficus elastica* ont été récoltées dans les espaces verts du campus de l'université de Skikda, Les feuilles ont été lavées et séchées à l'air libre à l'abri de la lumière pendant 15 jours.
- La plante séchée a été broyée finement à l'aide d'un moulin électrique.



**Figure III.1.** Photographie des feuilles de *Ficus elastica*.

##### III.4.1.2 Préparation de l'extrait de la plante *Ficus elastica*

L'extrait de *Ficus elastica* a été obtenu par la méthode à reflux dans l'eau distillée selon la procédure suivante :

- L'extrait a été préparé en faisant bouillir 20 g de feuilles sèches dans 200 mL d'eau distillée.
- Ensuite, le mélange a été mis à macérer dans l'eau distillée pendant toute une nuit,
- L'extrait est séparé par filtration sous vide.

- Le filtrat a été stocké dans une bouteille en verre ambré fermée hermétiquement à la température de 4°C.
- L'extrait a été utilisé comme solution réductrice.

### III.4.1.3. Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuONPs)

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont été préparées en ajoutant 20 mL de la solution extraite des feuilles du *Ficus elastica* dans 100 mL de solution de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ; 0,1M) sous agitation continue jusqu'à ce que la solution initialement claire devienne instantanément trouble, révélant le début de la formation des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuONPs). L'agitation a été maintenue pendant 24 heures afin d'obtenir la transformation complète des ions de cuivre en nanoparticules d'oxyde de cuivre [1].

Les CuONPs obtenues ont été purifiées par centrifugation à 10 000 tr/min pendant 10 min [1], lavées soigneusement avec de l'eau distillée et séchées à 70°C dans l'étuve pendant 24 heures pour obtenir un aspect de poudre métallique.

Le matériau nanoparticulaire obtenu (5,0 mg) a été agité en continu avec 5 mL de chloroforme pour créer une suspension avec une concentration de 1,0 mg/mL. La suspension a ensuite été conservée dans un flacon hermétiquement fermé jusqu'à son utilisation pour la modification de l'électrode [2].

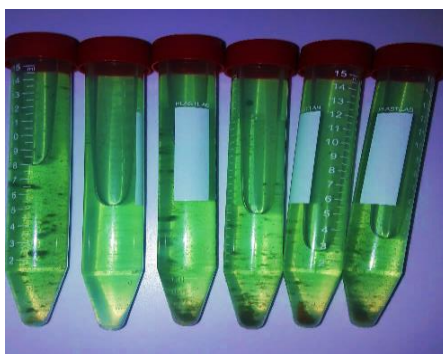


Figure III.2. Photographie de CuONPs.

### III.4.2. Synthèse du polyaniline (PANI)

Deux solutions ont été préparées :

1. Dans la première (s1), le monomère d'aniline a été dissous dans 100 mL de chloroforme pour obtenir une concentration de 0,32 M.

2. La seconde solution (s2) a été préparée en dissolvant 0,8 M de persulfate d'ammonium (APS) dans 100 mL de HCl ; 1 M.

L'addition goutte à goutte de s2 à s1 a été faite avec précaution et laissée pour un moment. Après 15 min, le PANI a été obtenu à l'interface séparant des deux solutions non miscibles.

Après 24 heures, la couleur noire verdâtre du polymère formé et la couche solide a été filtrée et laissée à sécher à température ambiante [2].

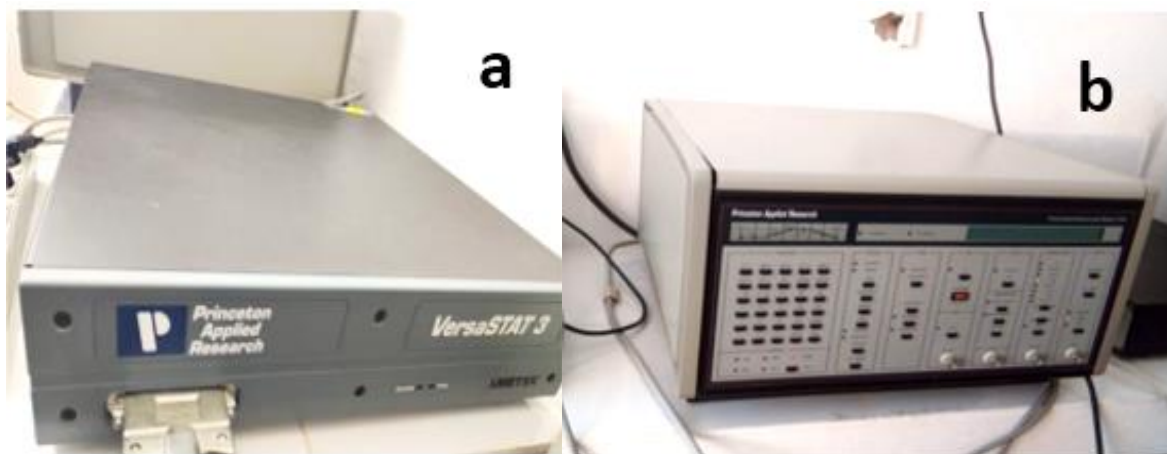


**Figure III.3.** Procédé de préparation du PANI.

### III.4.3. Le Potentiostat

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat 273A (Princeton Applied Research) ou d'un potentiostat/galvanostat VersaSTAT 3 (Princeton Applied Research, AMETEK, USA), ce dernier ayant été spécialement utilisé pour réaliser la spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI).

Ces instruments ont été connectés à un système typique à trois électrodes composé d'un fil de platine comme contre-électrode, d'une électrode de référence Ag/AgCl (KCl saturé) et d'une électrode en pâtes de carbone modifiées comme électrodes de travail. Tous les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl ((saturé de KCl).

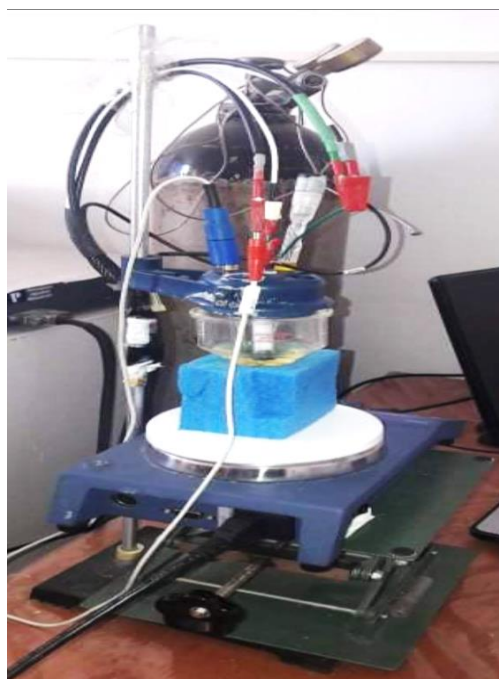


**Figure III.4.** potentiostata (a) VersaSTAT 3 (b) 273A (Princeton Applied Research [Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)]).

### *III.4.3.1. Cellule électrochimique*

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre pyrex d'une capacité de 75 ml à double paroi avec solution électrolytique immergée.

Trois électrodes : électrode de référence (électrode Ag/AgCl), électrode de travail (CPE, PANI-CPE, CuONPs/PANI-CPE), et une contre-électrode (électrode de platine) (Figure III.5).



**Figure III.5.** Cellule électrochimique à trois électrodes [LAIGM].

### III.4.3.2. Electrode de référence

Cette électrode a un potentiel constant dans le milieu dans lequel elle est immergée. Par conséquent, le potentiel mesuré entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence représente uniquement la réponse de l'électrode indicatrice [3].

L'électrode de référence utilisée lors de tous les essais électrochimiques de ce travail était l'électrode d'argent (Ag/AgCl/ KCl) Figure III.6.



**Figure III.6.** Photographie de l'électrode de référence (Ag/AgCl/ KCl) [LAIGM].

### III.4.3.3. Electrode auxiliaire (contre électrode)

C'est un matériau conducteur qui complète le circuit électrique. Généralement, un matériau conducteur inerte tel que le platine ou le graphite est utilisé. Lors des essais électrochimiques, la contre-électrode utilisée était un fil de platine de 0,5 cm<sup>2</sup> obtenu auprès de Radiometer Analytical [3,4] (Figure. III.7),



**Figure III.7.** Electrode auxiliaire de platine [LAIGM] .

## III.4.3.4. Construction de l'électrode de travail

L'électrode en pâte de carbone a été obtenue en mélangeant manuellement de poudre de graphite (mine de crayon Rotring® graphite B a été acheté dans une librairie locale) finement broyée dans un mortier en céramique. Ensuite dix gouttes d'huile de paraffine ont été ajoutées au mélange et bien homogénéisées pendant au moins 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une texture de pâte bien mouillée et suffisamment ferme. La pâte a été compactée dans un cylindre de verre de 9 mm de diamètre et de 60 mm de longueur. Un fil de cuivre a été scellé à un piston qui était en contact étroit avec la pâte et s'étendait jusqu'à l'extérieur du cylindre pour assurer le contact électrique. À ce stade, l'électrode a été étiquetée comme **CPE**.

En utilisant la même procédure, la poudre de graphite brut a été combiné avec du PANI les proportions (0,90/0,1 g), l'électrode a été étiquetée comme **PANI-CPE**.

Lorsque la surface de l'électrode a été recouverte d'une suspension de 5  $\mu\text{L}$  de CuONPs, puis laissée à sécher à l'air à température ambiante, l'électrode a été étiquetée comme **CuONPs/PANI-CPE**.

Afin de renouveler la surface de l'électrode, la pâte de carbone a été frottée sur une feuille de papier blanc jusqu'à ce qu'elle soit brillante.

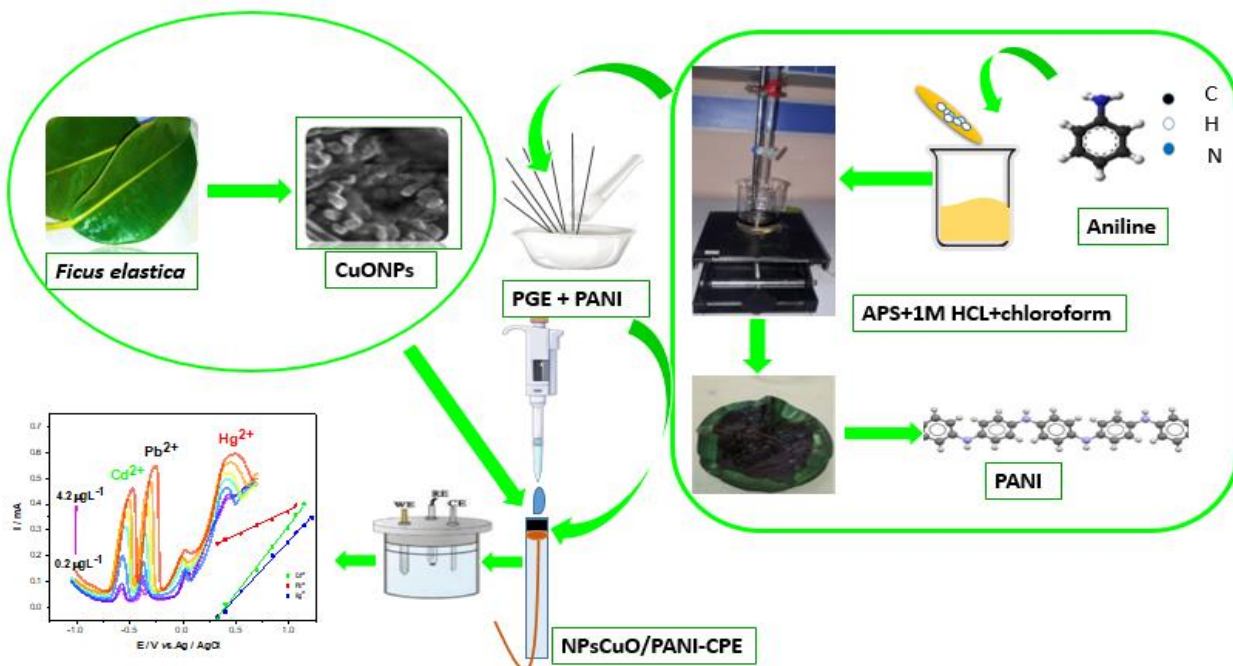
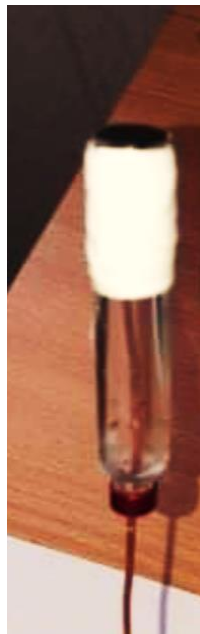


Figure III.8. Schéma des étapes de préparation de l'électrode de travail.



**Figure III.9.** Photo d'une électrode en pâte de carbone.

### III.4.4. Choix du substrat

Les électrodes de travail, utilisées comme capteurs, sont souvent constituées de matériaux conducteurs ayant des propriétés liées à la polarisation sur une large gamme de potentiel [5]. Dans ce contexte, le matériau de l'électrode doit être non toxique, chimiquement inerte et mécaniquement robuste [6]. Cependant, dans plusieurs études, les électrodes développées impliquent des matériaux coûteux tels que les matériaux nobles [7], les électrodes en carbone vitreux [8] et les nanocarbones [9].

L'utilisation d'électrodes en mine de graphite pour la détection de traces de métaux lourds fait actuellement l'objet d'une augmentation spectaculaire de l'activité de recherche [10,11]. Ces électrodes sont très intéressantes car elles sont en fait peu coûteuses [12]. En outre, elles présentent une excellente rigidité mécanique, un faible courant de base, une large fenêtre de potentiel (domaine d'électroactivité) et un pourcentage élevé de carbone. En tant qu'électrode, le graphite crayon brut a rarement été utilisé sans modification, car ses performances pourraient être considérablement améliorées par l'ajout d'un polymère conducteur ou d'une espèce métallique.

### III.5. Techniques de caractérisations

L'électrode élaborée a été caractérisée par spectroscopie FT-IR à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer avec des pastilles compactes de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Les caractéristiques morphologiques de la surface des matériaux d'électrode ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-MEB) (Quattro S), accompagné de la détermination de la composition élémentaire à l'aide d'une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les caractéristiques microstructurales et structurelles des matériaux ont été évaluées à l'aide de la diffraction des rayons X (Bragg-Brentano). La stabilité thermique a été évaluée à l'aide d'un analyseur thermique simultané (TGA/DSC) : TGA/DTG 3+1600 °C, Mettler Toledo.

#### III.5.1. Techniques de caractérisations physicochimiques

##### III.5.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB FEG)

SEM-FEG est un microscope capable de générer et de collecter toutes les informations disponibles à partir de tout type d'échantillon. Il peut être commuté librement et simplement entre trois modes de vide, permettant l'étude de matériaux conducteurs, non conducteurs et incompatibles sous vide poussé :

- Mode vide poussé ( $<6.10^{-4}$  Pa) pour l'imagerie et la microanalyse d'échantillons conducteurs et/ou préparés en routine ;
- Mode faible vide (10 à 130 Pa) pour l'imagerie et la microanalyse d'échantillons non conducteurs sans préparation ;
- Mode ESEM™ (10 à 4000 Pa) pour les échantillons sous vide poussé incompatibles qui ne peuvent pas être étudiés avec les méthodes EM conventionnelles.

Le microscope est également équipé de :

- Système EDX
- Système EBSD [13].



**Figure III.10.** Microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-MEB) (Quattro S) couplé d'une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

### *III.5.1.2. Diffraction de rayon X (DRX)*

La diffraction des rayons X permet une analyse non destructive détaillée de tout matériau (sous forme de vrac, de poudre ou de couche mince), du domaine de la recherche fondamentale au contrôle qualité industriel.

Caractéristiques de Construction :

- Bragg Brentano. Anticathode : en cuivre avec  $K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$  ;
- Détecteur : Détecteur linéaire ultra-rapide pouvant fonctionner en 0D, 1D et 2D ;
- Échantillons : poudres, grumeaux, couches minces ;
- Porte-échantillon : Spinner capable d'analyser la transmission, table XYZ/changeur 8 positions/Bain thermique (température ambiante jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ ) Système optique pour l'analyse de couches minces ;
- Optique de micro-diffraction pour analyser différentes zones d'un même échantillon. ; Monochromateur optique réflectométrique pour la fluorescence et la suppression  $K\beta$  ;
- Système optique pour l'analyse des contraintes résiduelles et la détermination de la texture (figures polaires).

**Application :**

- Identification des phases ;
- Détermination de la taille des cristallites ;
- Analyse quantitative ; Détermination de la structure cristalline. Mesure de l'épaisseur des couches minces, de la densité électronique, de la rugosité de surface et d'interface... ;
- Détermination des textures (figures polaires), limites restantes ;
- Observez les changements structuraux et microstructuraux in situ en fonction de la température de l'échantillon [13].



**Figure III.11.** La diffraction des rayons X (DRX) (Bragg-Brentano).

### ***III.5.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)***

La spectroscopie IR est largement utilisée dans la recherche universitaire et dans les domaines industriels, Cette méthode analytique est basée sur l'interaction entre les rayonnements.

La lumière infrarouge et la substance analysée permettent d'identifier les empreintes digitales nos événements, les types de liaisons chimiques dans les matériaux analysés, et Caractériser des groupes de molécules pour obtenir plus d'informations à leur Conformation et interactions possibles [4].

Il existe deux types de mesures en spectroscopie IR : la transmission et la réflexion. En mode « transmission », le faisceau infrarouge pénètre dans l'échantillon et l'énergie est transmise. Cela a été mesuré. Un signal est collecté et envoyé au détecteur. L'intensité initiale de la lumière ( $I_0$ )

correspond à (I) après passage à travers l'échantillon. L'absorption est donc décrite par la loi de Beer-Lambert selon l'équation suivante [14] :

$$A = -\log T = -\log (I/I_0) = \varepsilon \ell C \text{ (III.1)}$$

ou :

- $I/I_0$  : Transmission de la solution ;
- $A$  : Absorption à la longueur d'onde  $\lambda$  (unités arbitraires) ;
- $\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire ;
- $\ell$  : Longueur du trajet optique (cm).

Cependant, en mode réflexion, la lumière infrarouge est réfléchiée par l'échantillon. Le rayonnement incident est collecté par la même optique et transmis au détecteur. Le signal est exprimé en % de réflectance par rapport au « 100% de réflectance » obtenu à l'étape suivante. Soumission d'un échantillon « de référence » considéré comme réfléchissant à 100 %.

La spectroscopie FT-IR se caractérise par une précision élevée du nombre d'onde et d'excellentes performances, Rapport signal/bruit, précision de l'échelle haute fréquence, vitesse et haute Débit, auto-étalonnage interne automatique, bonne résolution spectrale [15,16]. Pour cette étude, la figure III.12 montre un spectromètre de marque Perkin Elmer.



**Figure III.12.** Spectromètre IRTF Perkin Elmer.

### III.5.1.4. Analyseur thermique simultané (TGA / DSC)

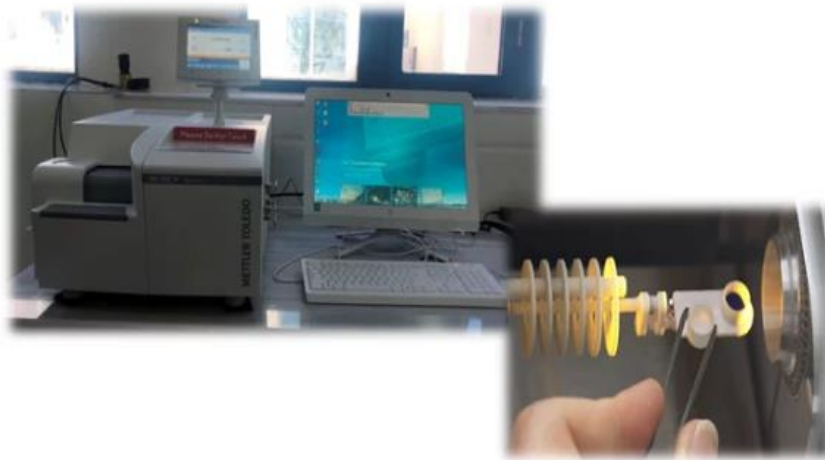
Cette technique permet de suivre l'évolution de la masse et du flux de chaleur en fonction de la température. Cela permet aux utilisateurs d'analyser différents échantillons.

Les Caractéristiques :

- Les analyses peuvent être réalisées de 25°C à 1600°C sous atmosphère contrôlée (air, azote ou argon) ;
- Taux de chauffage : 0,1 à 100 °C/min ;
- La Balance : plage 5 g avec une résolution 1 µg. Creusets disponibles : petits creusets en alumine et platine (70 µL) et grands creusets en alumine (600 et 900 µL).

Il est Principalement utilisé pour :

- Détermination de la composition des Matériaux (Pureté) ;
- Etudes de migration à partir du verre et de dégradation des matériaux caoutchouc, polymères et plastiques ;
- Caractérisation des produits pharmaceutique ;
- Etudes des réactions de réduction et d'oxydation sous atmosphères contrôlées (air, azote...);
- Etude des transformations de phase dans les alliages métalliques et les céramiques [13].



**Figure III.13.** Analyseur thermique simultané (TGA/DSC) : TGA/DTG 3+1600 °C, Mettler Toledo.

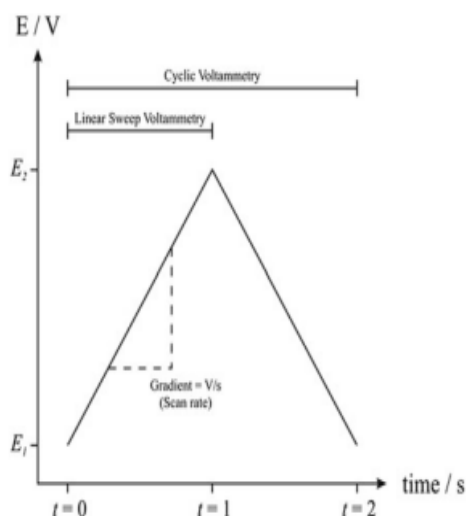
### III.5.2. Technique de caractérisation électrochimiques

#### III.5.2.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) est la technique la plus utilisée pour obtenir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. Elle permet d'identifier rapidement les potentiels d'oxydoréduction propres aux espèces électroactives étudiées, ce qui fournit des informations considérables sur la thermodynamique d'une réaction électrochimique.

Les espèces électroactives étudiées, fournissant des informations considérables sur la thermodynamique d'un processus d'oxydoréduction, la cinétique des réactions hétérogènes de transfert d'électrons et l'analyse des réactions électrochimiques couplées ou des adsorptions.

Consiste à balayer (linéairement) le potentiel de l'électrode de travail à l'aide d'une forme d'onde de potentiel triangulaire (Figure III.14).



**Figure III.14.** Profil de potentiel/temps utilisé pour effectuer le balayage linéaire et la voltampérométrie.

Le potentiel est balayé de  $E_1$  à  $E_2$  et la vitesse à laquelle cela est réalisé est la vitesse de balayage voltampérométrique, comme le montre la figure III.14.

Dans ce cas, si le potentiel est arrêté, on parle d'une expérience de balayage linéaire. Si le balayage est ramené à  $E_1$ , soit un cycle de potentiel complet, on parle de voltampérométrie cyclique [17].

La méthode VC a trouvé une application étendue pour l'évaluation des paramètres thermodynamique et cinétique. La puissance de la voltammétrie cyclique vient de sa capacité à fournir rapidement des informations sûres :

1. Mécanisme de réaction, constante de vitesse coefficient de transfert et coefficient de diffusion des processus redox et cinétique des réactions de transfert d'électrons ;
2. Déflection des réactions chimiques couplé au processus de transfert d'électrons ou d'adsorption et identification de la réversibilité de la réaction d'électrons ;
3. Nombre d'électrons impliqués dans chaque processus redox observés ;
4. Localisation rapide des potentiels redox des espèces électroactives ;
5. Surface électroactive, rugosité et contamination de surface ;
6. Implication d'un processus redox ou cinétique et contrôlé par diffusion ;
7. Modification de l'espèce électroactive, le système de solvant ou par la surface de l'électrode ;
8. Identifier de la présence des réactions intermédiaires et des produits formés lors de la réaction [17].

### *a) Transfer d'électrons*

Si le transfert d'électrons est rapide et que la constante de vitesse apparente de transfert de charge  $K_s$  est plus élevé que le coefficient de transport de masse, On dit que la réaction est réversible [18].

Le courant de crête observé en VC est donné par l'équation de Randles Sevcik's [19,20] :

$$I_{pa} = 2.69 \cdot 10^5 n^{(3/2)} D^{(1/2)} A C \nu^{(1/2)} \quad (\text{III.2})$$

Où,

- $n$  est le nombre stœchiométrique
- $A$  est la surface active de l'électrode en  $\text{cm}^2$
- $D$  es le coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
- $C$  est la concentration en  $\text{mol cm}^{-3}$
- $\nu$  est la vitesse de balayage

### *b) Cinétique de transfert d'électrons et de transport de masse*

Pour calculer les paramètres cinétiques tels que le coefficient de transfert d'électrons ( $\alpha$ ) et la constante de vitesse apparente de transfert de charge ( $k_s$ ) [18], il faut tracer du potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en utilisant l'équation de Laviron [21,22] :

$$E_{pc} = E^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \log \frac{\alpha}{(RTk_s/F\nu)} \quad (\text{III.3})$$

$$E_{pa} = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \log \frac{(1-\alpha)}{(RTk_s/F\nu)} \quad (\text{III.4})$$

Où :

- F et R sont respectivement la constante de Faraday et la constante universelle des gaz.
- $E_{pc}$  et  $E_{pa}$  sont les potentiels de pic cathodique et anodique, respectivement.

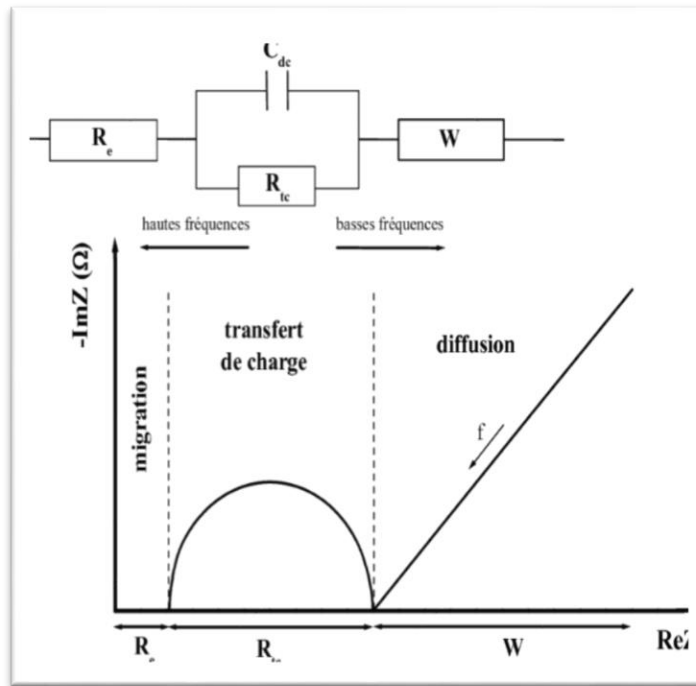
### III.5.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI)

La spectroscopie d'impédance est une méthode puissante d'analyse de la résistance électrique complexe d'un système, elle est sensible aux phénomènes de surface et aux changements de propriétés globales. Il s'agit donc d'une méthode précieuse pour la recherche électrochimique,

Ces dernières années, la méthode a été de plus en plus utilisée grâce aux progrès réalisés dans le domaine de l'instrumentation [23].

L'EIS est une technique qui permet d'analyser les changements internes de la dynamique du processus de l'électrode, des doubles couches et de diffusion en mesurant le changement d'impédance avec la fréquence de l'onde. Elle peut être utilisée pour étudier le mécanisme des matériaux d'électrode, de l'électrolyte solide, du polymère conducteur et de la protection contre la corrosion. Par rapport à la méthode traditionnelle qui repose sur la détection de la tension, du courant, de la température et d'autres données pour juger du degré de vieillissement de la batterie [24].

La spectroscopie d'impédance électrochimique introduit une perturbation dans le signal. l'EIS est la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. D'après la loi d'Ohm L'impédance ( $Z$ ) est exprimée en ohms ( $\Omega$ ), ainsi que la résistance et la résistance de transformation d'impédance. Compte tenu du cas de la cellule électrochimique, le taux de transfert de charge peut être déduit aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques au niveau de ces électrodes et la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent un phénomène de résistance minimale [25].



**Figure III.15.** Diagramme de Nyquist.

Cette technique de spectroscopie d'impédance électrochimique se produisant dans une cellule électrochimique peut être modélisée à l'aide d'un schéma de circuit équivalent, Il peut être obtenu en utilisant une combinaison de résistances (R), de condensateurs (C) et/ou d'un nombre d'inducteurs (L). L'interprétation des mesures EIS est généralement Envoyez les données d'impédance à un circuit équivalent représentant votre processus, se produit sur le système faisant l'objet d'une enquête. Le Spectre de circuit équivalent peut être ajusté expérimentalement à la courbe théorique correspondant au modèle de circuit, il est possible d'obtenir les valeurs des paramètres électriques appropriés [25].

### III.6. Conclusion

Ce chapitre décrit les protocoles opératoires et les conditions expérimentales suivies au cours de cette recherche sont présentés en détail permettant de réussir la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre et du PANI pour la modification de l'électrode en pâte de carbone, destiné à la détection des espèces cibles ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ). Par ailleurs, nous avons décrit les différentes méthodes de caractérisation physicochimiques comme la spectroscopie IRTF, microscopie électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-MEB), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermique simultanée (TGA/DSC). Nous avons aussi défini les méthodes électrochimiques de tel que la voltampérométrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### Références bibliographiques

- [1] Z. Alhalili, Green synthesis of copper oxide nanoparticles CuO NPs from Eucalyptus Globulus leaf extract: Adsorption and design of experiments, *Arabian J. Chem.*, 2022, 15, 103739.
- [2] A. A. Ganash and R. A. Alghamdi, Fabrication of a novel polyaniline/green-synthesized, silver-nanoparticle-modified carbon paste electrode for electrochemical sensing of lead ions, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2021, 68, 2312–2325.
- [3] M. Nacef, Contribution à l'étude thermodynamique et cinétique des piles à combustible a électrolyte polymère solide PEMFC, Université 8 Mai 1945 Guelma, Thèse de doctorat, 2012.
- [4] C. Boukharouba, Elaboration et caractérisation d'un capteur électrochimique pour la détection du glucose, Université 8 Mai 1945 Guelma, Thèse de doctorat, 2023.
- [5] B.Sapotta, M. Schwotzer and M.Franzreb, Practical Insights into the Impedance Response of Interdigitated Electrodes: Extraction of Relative Static Permittivity and Electrolytic Conductivity, *ELECTROANALYSIS.*, 2022, 34 , 1-13.
- [6] E.Cevik, S.M. M. Asiri, T.F.Qahtan and A.Bozkurta, Fabrication of high mechanical stability electrodes and bio-electrolytes for high-performance supercapacitor application, *J. Alloys Compd.*, 2022, 913, 165230.
- [7] Z.Li, J.Zhang, YHuang, J.Zhai, G.Liao, Z.Wang and C.Ning, Development of electroactive materials-based immunosensor towards early-stage cancer detection, *Coordination Chemistry Reviews.*, 2022, 471 , 214723.
- [8] D.Mao, P. Duan and Y.Piao, Acid phosphate-activated glassy carbon electrode for simultaneous detection of cadmium and lead, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, 925 , 116898.
- [9] K.P. A.Kumar , K.Ghosh , O.Alduhaish and M.Pumera, Dip-coating of MXene and transition metal dichalcogenides on 3D-printed nanocarbon electrodes for the hydrogen evolution reaction, *Electrochem. Commun.*, 2021, 122 , 106890.
- [10] J. Kariuki, E. Ervin and C. Olafson, Development of a novel, low-cost, disposable wooden pencil graphite electrode for use in the determination of antioxidants and other biological compounds, *Sensors.*, 2015, 15 (8) , 18887–18900.
- [11] M.Nacef, M.L.Chelaghmia, A.M.Affoune and M.Pontié, Electrochemical Investigation of Glucose on a Highly Sensitive Nickel-Copper Modified Pencil Graphite Electrode, *J.ELECTROANALYSIS.* 2019, 31, 113-120.

- [12] S. Palisoc, E.M. Espique, A.M. Ribay, S. Sy, K.A. Tan, N. De Jesus, M. Noel and M. Natividad, Silver/bismuth/Nafion modified pencil graphite electrode for trace heavy metal determination, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, 13, 10355–10367.
- [13] Équipements de la Section Analyse, évaluation et maintenance. (2023). retrieved August 28, 2023, from [ptemf.enp-constantine.dz](http://ptemf.enp-constantine.dz)
- [14] I.Taleb , Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose. [Thèse]. [Université de Reims Champagne-Ardenne]; 2013. p. 33–41.
- [15] A. Fadlemoula , D. Pinho , VH. Carvalho , SO. Catarino , G. Minas . Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Analyse Human Blood over the Last 20 Years: A Review towards Lab-on-a-Chip Devices, *Micromachines*. 2022 , 26,13(2) 187
- [16] Koenig JL. New data processing techniques in FT-IR spectroscopy. *Pure ApplChem*. 1982 ,1,54(2) 439–446.
- [17] D. A.C.Bronson , and C.E.Banks, the Handbook of graphene electrochemistry;(2014).Verlag London Ld ., Chap9
- [18] M.Nacef, M.L.Chelaghmia , O. Khelifi , M.Pontie , M.Djelaibia , R.Guerfa , V. Bertagna and C.Vautrin-UI , A. Fares , A.M. Affoune, Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electro oxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2021, 46, 37670-37678.
- [19] H.Muhammad,I.A.Tahiri,M.Muhammad,Z.Masood,M.A.Versiani,O.Khaliq,M.Latif and M.Hnif,A comprehensive heterogeneous electron transfer rate constant evaluation of dissolved oxygen in DMSO at glassy carbon electrode measured by different electrochemical methods, , *J. Electroanal. Chem.*, 2016, 775, 157-162.
- [20] M.L.Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontié and T. Derabla, Facile Synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> Modified Disposable Pencil Graphite Electrode and its Application for Highly Sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor, *Electroanalysis.*, 2018, 30 , 1117–1124.
- [21] E. Laviron, The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes. *J.Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, 1979, 100, 263-270.
- [22] E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal.Chem. Interfacial. Electrochem.*, 1979, 101, 19-28

- [23] F. Lisdat, and D.Schafer, The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing, *Anal bioanal Chem.* 2008, 39(5), 1555-1567.
- [24] M. Zhang, Y.Liu, D.Li, X.Cui, L.Wang, L.Li; K.Wang, Electrochemical Impedance Spectroscopy: A New Chapter in the Fast and Accurate Estimation of the State of Health for Lithium-Ion Batteries, *Energie.* 2023, 16(4), 1599.
- [25] W.Drissi, Elaboration et caractérisation d'un capteur chimique pour des substances organiques, Université 8 Mai 1945 Guelma, Thèse de doctorat, 2023.

# **CHAPITRE IV**

*Résultats*

*Et*

*discussions*

### IV.1. Introduction

Ce chapitre résume l'ensemble des résultats obtenus sur la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre et du PANI pour l'élaboration et la caractérisation d'un capteur électrochimique pour la détection des ions de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , et  $\text{Hg}^{2+}$ . L'électrode élaborée a été caractérisée par spectroscopie IRTF, microscopie électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-MEB), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermique simultanée (TGA/DSC). Le comportement électrochimique du capteur a été évalué à l'aide des techniques de voltampérométrie cyclique (VC) et de spectroscopie d'impédance électrochimique. De plus, l'optimisation des paramètres expérimentales tels que le pH, la vitesse, le milieu électrolytique et la méthode de l'élaboration. Dans un second temps, le nouveau capteur électrochimique a été développé pour la détection individuelle et simultanée du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  en utilisant la voltampérométrie à ondes carrées (SWV) et la voltampérométrie cyclique (VC).

### IV.2. Etat de l'art

L'utilisation de capteurs électrochimiques est unanimement acceptée comme une alternative efficace aux méthodes traditionnelles pour déterminer la présence d'analytes multiples avec des performances comparables aux méthodes spectrométriques, telles qu'une précision raisonnable, la simplicité, le faible coût et une bonne sélectivité. Mais les caractéristiques les plus recherchées sont, comme l'ont développé certaines équipes de chercheurs [1,2], la détermination rapide, individuelle et simultanée des métaux lourds. En outre, les méthodes électrochimiques permettent l'identification et la détermination de ces composants chimiques dans des échantillons réels, ce qui permet d'améliorer la protection de l'environnement [3].

Les électrodes de travail, utilisées comme capteurs, sont souvent constituées de matériaux conducteurs ayant des propriétés liées à la polarisation sur une large gamme de potentiel [4].

Dans ce contexte, le matériau de l'électrode doit être non toxique, chimiquement inerte et mécaniquement robuste [5]. Cependant, dans plusieurs études, les électrodes développées impliquent des matériaux coûteux tels que les matériaux nobles [6], les électrodes en carbone vitreux [7] et les nanocarbones [8].

L'utilisation d'électrodes en graphite crayon pour la détection des traces de métaux lourds fait actuellement l'objet d'une augmentation spectaculaire de l'activité de recherche [9-18]. Ces électrodes sont très intéressantes car elles sont en fait peu coûteuses [9]. En tant qu'électrode, le graphite crayon brut a rarement été utilisé sans modification, car ses performances pourraient être

considérablement améliorées par l'ajout d'un polymère conducteur ou d'une espèce métallique au niveau nanométrique ou micrométrique [10].

Par conséquent, l'électrode en pâte de carbone apparaît comme l'électrode la plus appropriée car elle est facilement adaptable pour concevoir l'électrode souhaitée avec la contribution de chaque composé. Les polymères conducteurs, tels que le PANI, le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTH) et leurs dérivés, ont un large éventail d'applications, notamment les capteurs [18,19] et la protection contre la corrosion [20]. La polymérisation est généralement effectuée par la méthode de polymérisation *in situ* qui n'est pas bonne pour l'environnement [21]. C'est pourquoi de nombreuses tentatives ont été faites pour créer des matériaux synthétiques en utilisant des extraits de plantes rendant la technique respectueuse de l'environnement [22-26]. En fait, de nombreux composés organiques présents dans les tissus végétaux, comme les polyphénols, les tanins, les terpénoïdes, les flavonoïdes et les alcaloïdes, ont été utilisés comme agents réducteurs et catalyseurs dans la synthèse des nanoparticules [27-29].

Aisha *et al.* ont constaté que les électrodes en pâte de carbone modifiées par des nanoparticules vert d'argent et synthétisées à partir de (PANI) présentent une excellente sélectivité dans la détection du plomb dans les échantillons d'eau usée et d'eau du robinet, avec une limite de détection de 0,04  $\mu\text{M}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  [30].

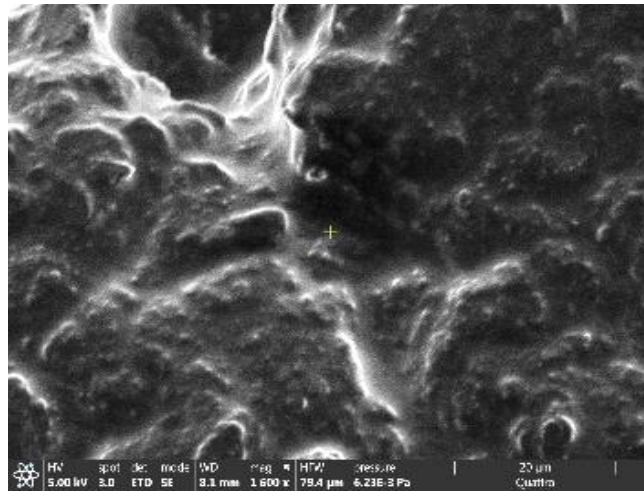
Dans une autre recherche, il a été prouvé que l'électrode en pâte de carbone modifiée par NiO dopé à l'Eu<sup>3+</sup> permettait la détection électrochimique du  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  avec une limite de détection (LOD) d'environ 0,1 et 0,4  $\mu\text{gL}^{-1}$  pour le  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivement [31].

lanthanide et le nanocomposite de nanoparticules d'argent stabilisées par l'acide poly(aniline boronique)/gomme adragante (PABA/GT@AgNPs) ont donné une faible limite de détection (2,6 et 0,85nM, respectivement) pour  $\text{Hg}^{2+}$  [32,33].

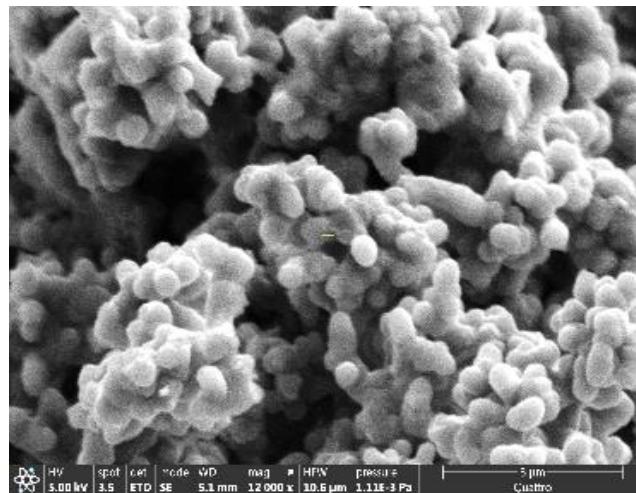
### IV.3. Caractérisation des matériaux

#### IV.3.1. Caractérisation morphologique par (MEB-EDX)

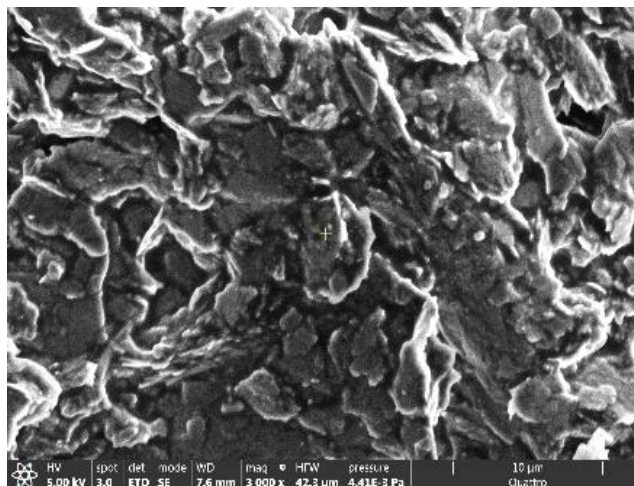
Les caractéristiques morphologiques de l'électrode préparée sont illustrées dans les figures suivantes :



**Figure IV.1.** Micrographies MEB de l'électrode en pâte de carbone (CPE).



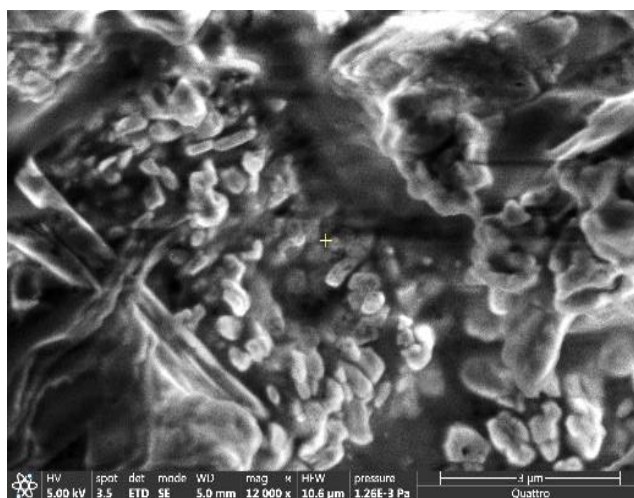
**Figure IV.2.** Micrographies MEB du polyaniline (PANI).



**Figure IV.3.** Micrographies MEB de mélange (PANI-CPE).

L'électrode en pâte de carbone élaborée par l'ajout d'huile de paraffine présentait une surface homogène largement lisse, Figure IV.1.

Alors que l'incorporation de PANI dans la CPE rend la surface rugueuse, Figure IV.3. En fait, le PANI synthétisé a une structure semblable à celle d'une éponge de mer avec de grands pores et de petites particules en forme de bâtonnets d'environ  $41\mu\text{m}$  de diamètre, comme rapporté par les articles publiés précédemment [35,36] Figure IV.2. Une surface rugueuse contribue de manière importante à l'augmentation du transfert de charge et à l'amélioration de la conductivité du matériau d'électrode [30,35,37].



**Figure IV.4.** Micrographies MEB de la synthèse verte de CuONPs.

D'après les images FEG-MEB de la Figure IV.4, les nanoparticules d'oxyde de cuivre CuONPs préparées étaient constituées d'agglomérats semblables à des fleurs d'une taille comprise entre 20 et 107 nm. La légère agglomération des nanoparticules synthétisées peut être attribuée à l'utilisation de composants biologiques au cours du processus de synthèse. Ceci est en accord avec certaines études récentes. [34-38].

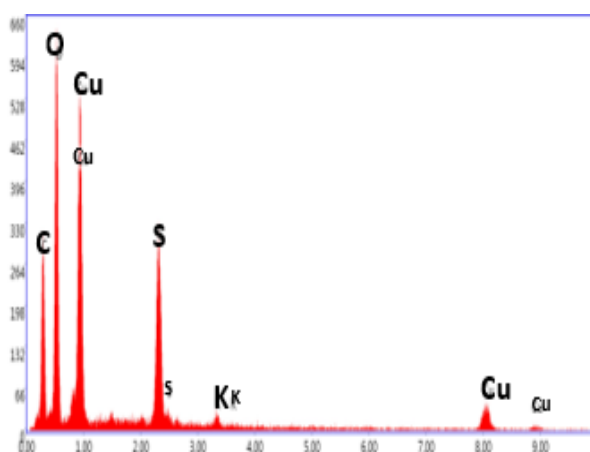


Figure IV.5. Spectre EDX de CuONPs .

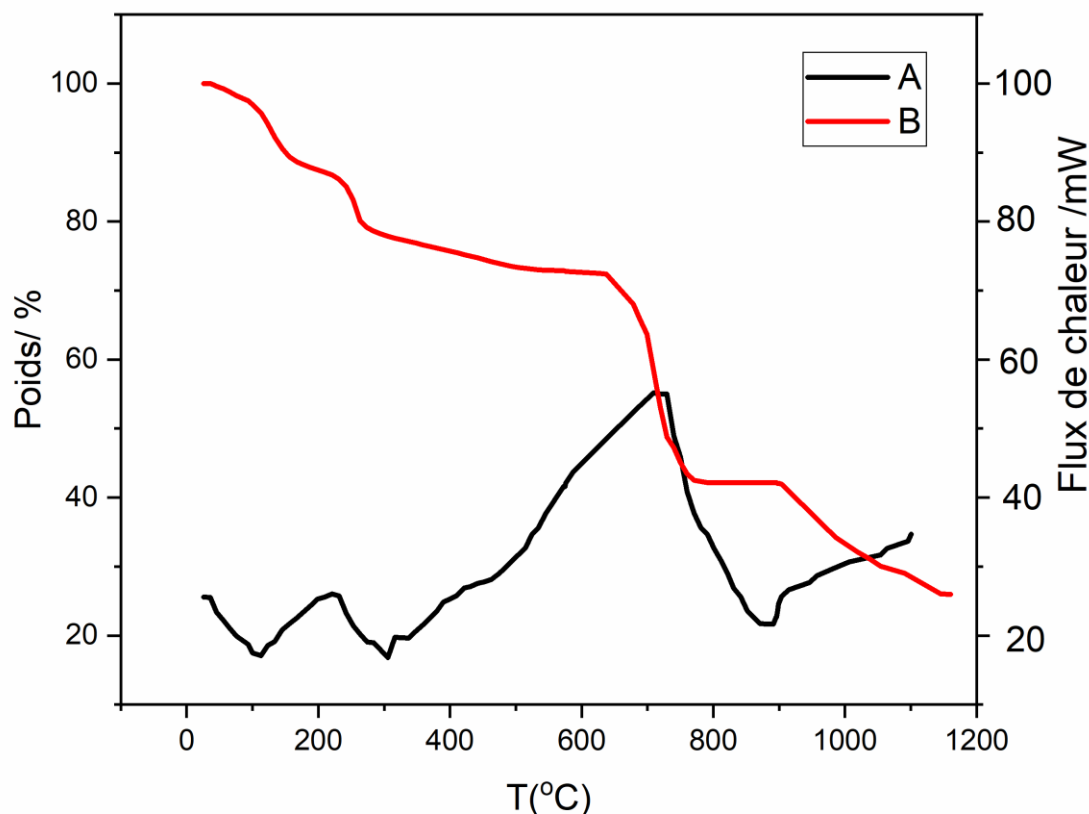
Tableau IV.1. Les principaux éléments de CuONPs.

éléments	Poids%	Atomique%	Erreur%	Z	A	F
<b>CK</b>	23,29	41,88	10,12	1,0411	0,3579	1,0000
<b>OK</b>	25,69	34,68	7,38	0,9988	0,5282	1,0000
<b>CuL</b>	32,22	10,95	3,45	0,7458	0,9529	1,0000
<b>SK</b>	17,39	11,71	3,64	0,9010	0,9477	1,0052
<b>KK</b>	1,41	0,78	33,34	0,8677	0,9708	1,0181

Le spectre EDX des CuONPs a confirmé que Cu et O sont les seuls composants de ce matériau, Figure IV.5. Le fort pic de sulfures peut-être attribuer au sulfate de cuivre(II) pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) utilisé pour la synthèse des CuONPs.

### IV.3.2. Caractérisation thermique (DSC-TGA)

La stabilité thermique et la dégradation thermique du PANI ont été étudiées à l'aide de l'analyse thermogravimétrique Figure IV.6.B

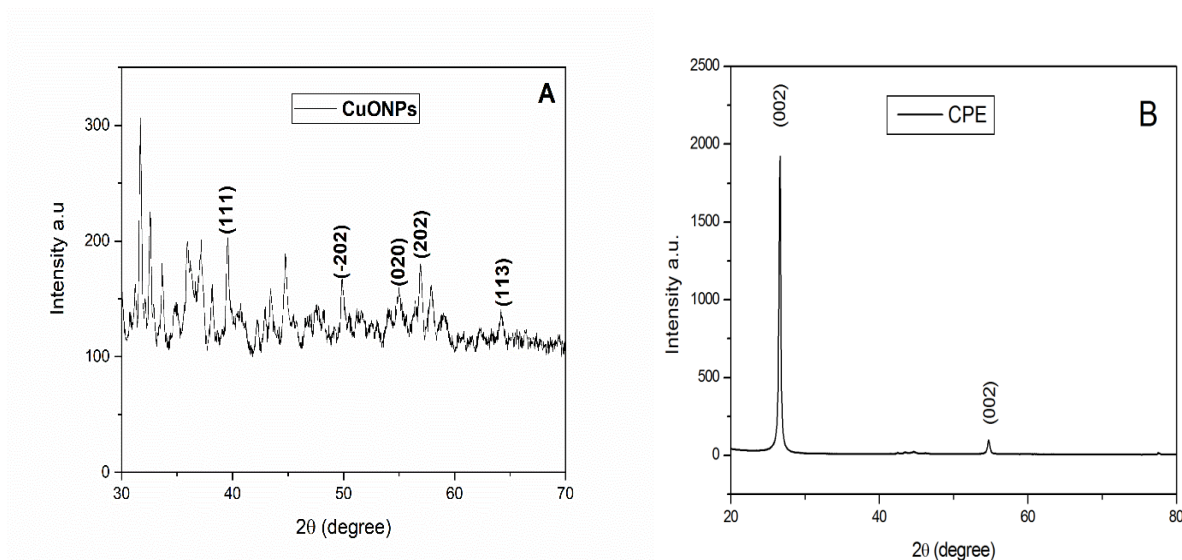


**Figure IV.6.** (A) Courbe DSC de PANI, (B) Analyse TGA de PANI.

Le PANI subit quatre étapes principales de détérioration thermique. La première perte de poids de 23,05 °C à 144,90 °C est principalement due à l'évaporation du solvant et de l'humidité du PANI. La deuxième phase de perte de poids de 144,90 à 305,93 °C est liée à la perte d'oligomères de faible poids moléculaire. L'évaporation des ions dopants et l'oxydation des groupes organiques dans le polymère sont probablement responsables de la perte de poids significative entre 305,93 °C et 766,81 °C. Après 766,81 °C, la perte de poids atteint son dernier stade et s'intensifie après 966,75 °C en raison de la décomposition graduelle de la chaîne de polymère. Le PANI conserve encore 26% de son poids à des températures au voisinage de 1162 °C.

Dans la courbe DSC, Figure IV.6.A, on peut voir trois endothermes qui représentent la perte de poids la plus importante de l'échantillon. La perte de poids initiale à 105°C est principalement due à l'absorption d'humidité par l'échantillon. Le deuxième pic endothermique à environ 305°C résulte de la perte d'oligomères de faible poids moléculaire. La perte de poids causée par une décomposition importante des unités polymères est représentée par l'endotherme final à 870 °C [37].

### IV.3.3. Caractérisation par DRX

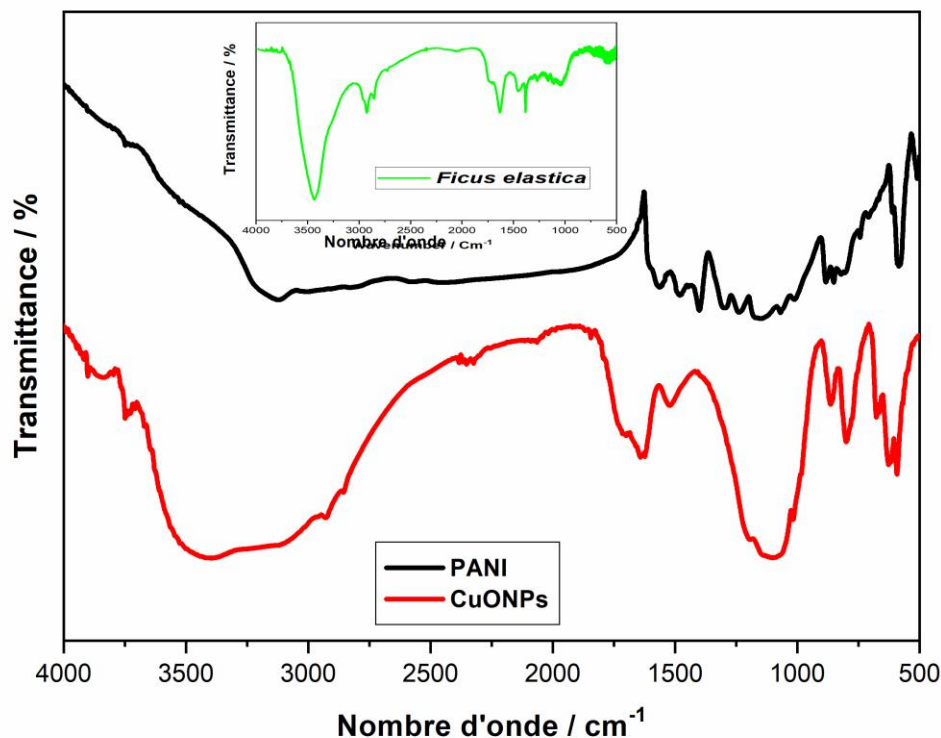


**Figure IV.7.** Diffractogrammes DRX des : CuONPs ; A et CPE ; B.

Pour mieux comprendre la structure de la surface, les diagrammes de diffraction des rayons X du CPE et des CuONPs ont également été enregistrés. Le pic à la position angulaire 26,66°, Figure IV.7B, correspond à la structure cristalline cubique (002) du carbone graphite.

La Figure IV.7A présente les spectres DRX des nanoparticules de CuO, qui montrent différents pics correspondant à 38,94° ; 50,02° ; 56,54° ; 58,39° et 64,12°, liés aux plans (1 1 1), (-2 0 2), (0 2 0), (202) et (113) du CuO, respectivement [34]. Au lieu de la structure cristalline attendue de l'oxyde de cuivre, le spectre révèle un caractère amorphe qui peut être attribué à la fixation des NPs sur la biomasse végétale. Ces observations ont été rapportées par S. Yallappa *et al.* Lorsqu'ils ont synthétisé des nanoparticules de cuivre à partir de l'extrait d'écorce de *Terminalia arjuna* [39].

### IV.3.4. Caractérisation structurale du capteur élaboré par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)



**Figure IV.8.** Spectres IRTF de haut en bas : le PANI synthétisé et les CuONPs synthétisés.

Insert : Le Spectre de l'extrait de *Ficus elastica*.

La Figure IV.8 montre que le spectre IRTF du PANI présente une bande à un nombre d'onde moyen de  $3120\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à l'émission de N-H, tandis que la bande à un nombre d'onde moyen de  $1562\text{ cm}^{-1}$  indique un cycle benzénique. De même, la bande à  $1130\text{ cm}^{-1}$  représente la forme de protonation [34] de la couche de PANI.

D'un autre côté Le spectre de *Ficus elastica* contient des éthers ROR', des acides carboxyliques, des alcanes, des composés soufrés ainsi que des composés insaturés de l'azote et des aldéhydes à  $1025, 1256, 1382, 1455, 1634, 2875\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La présence d'une

liaison O-H est démontrée par la large bande autour de  $3419\text{ cm}^{-1}$ , qui est liée aux polyphénols (flavonoïdes) présents dans l'extrait végétal de *Ficus elastica* [39, 40].

Le spectre des CuONPs présente un pic large à  $3480\text{ cm}^{-1}$  illustrant la fréquence du groupe O-H lié des polyphénols. En outre, les pics observés à  $587,25\text{ cm}^{-1}$ ,  $845,75\text{ cm}^{-1}$  et  $1107,68\text{ cm}^{-1}$  pourraient être attribués aux vibrations Cu-O, confirmant la formation d'espèces CuO [34,41,42].

### IV.4. Caractérisations électrochimiques

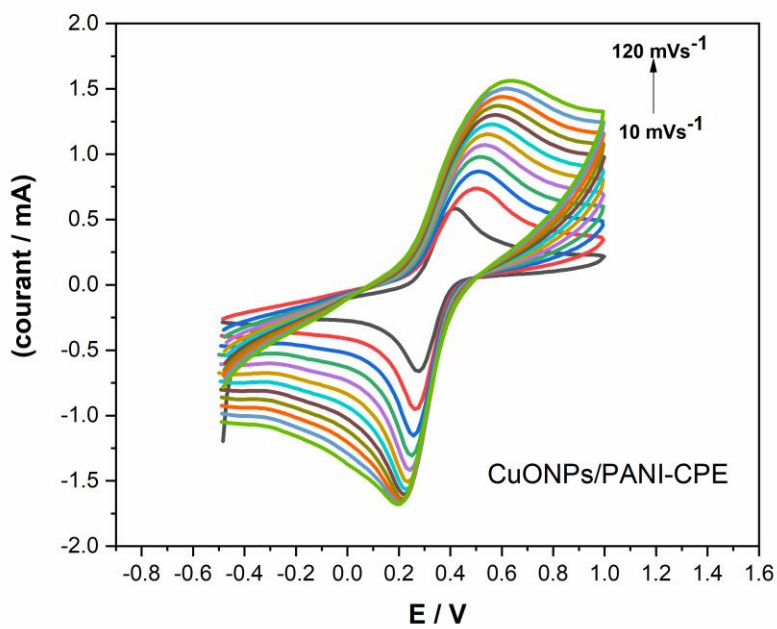
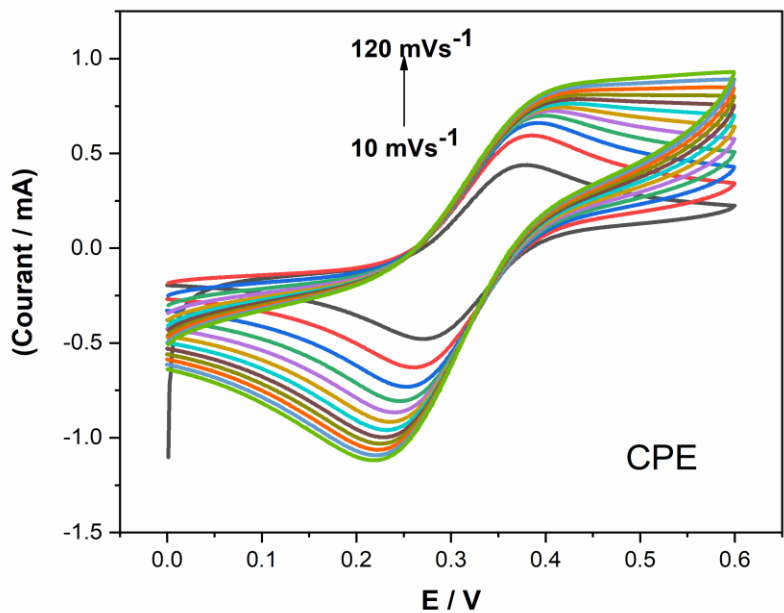
L'effet du balayage de potentiel sur le comportement électrochimique de l'électrode élaborée a été réalisé en utilisant une solution connue de ferrocyanure-ferricyanure de potassium contenant 5 mM de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  dans 0,1 M de KCl. La vitesse de balayage a été variée dans la gamme de 10 à  $120\text{ mVs}^{-1}$ , Figure IV.9. Comme le montre Figure IV.10.A, les pics de courant anodique et cathodique augmentent lorsque la vitesse de balayage augmente. De même, les pics de courant redox ont montré une relation linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ; (Figure IV.10.A), donnant l'équation de régression suivante :

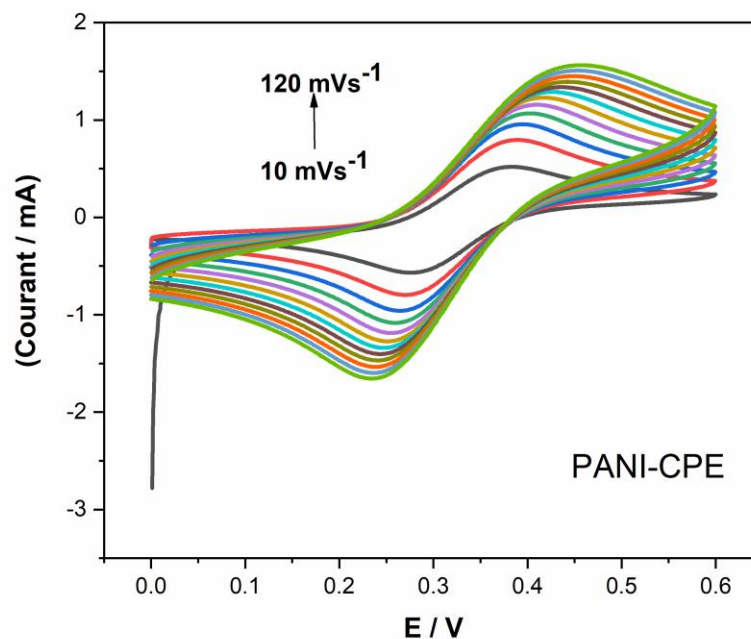
$$I_{pa}/\mu\text{A} = 0,00406v^{1/2}(\text{mVs}^{-1}) + 0,0002 \quad R^2 = 0,994 \quad (\text{IV.1})$$

$$I_{pc}/\mu\text{A} = -0,0044 v^{1/2}(\text{mVs}^{-1}) - 0,0002 \quad R^2 = 0,9901 \quad (\text{IV.2})$$

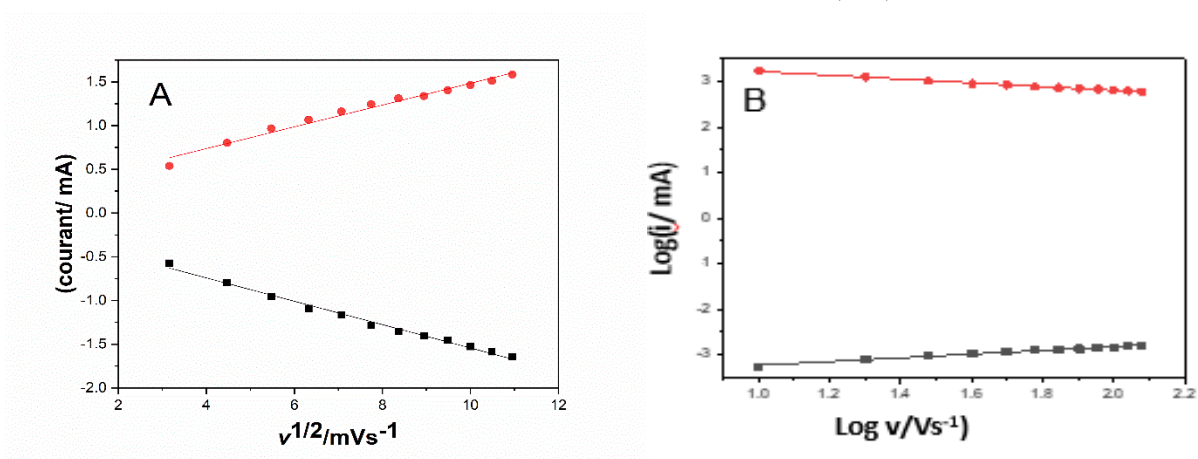
## Chapitre IV : Résultats et discussions

Ce comportement traduit une réaction électrochimique distincte contrôlée par la diffusion. ceci est confirmé par la courbe illustrant la variation de  $\log(i)$  en fonction de  $\log(v)$  ; Figure IV.10.B





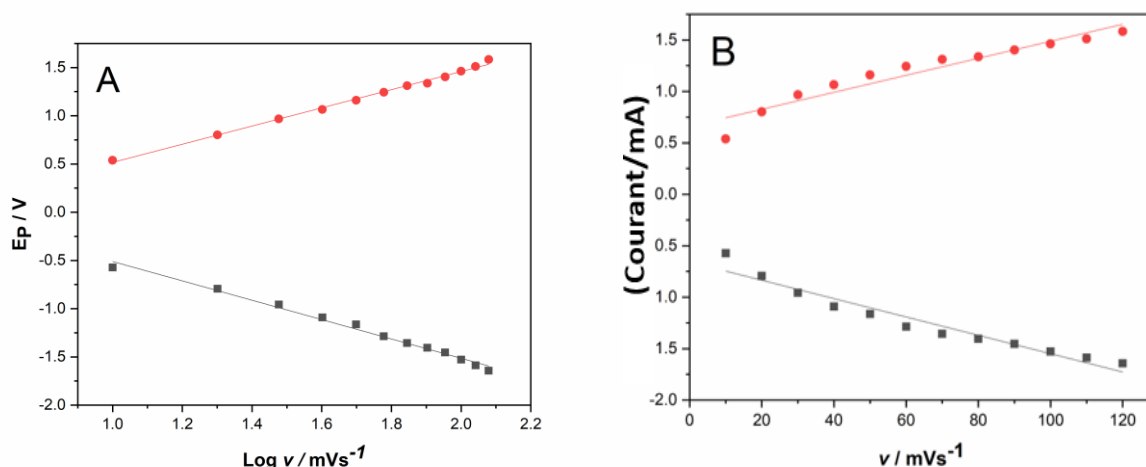
**Figure IV.9.** VC des trois électrodes à différentes vitesses de balayage, CPE nue, PANI-CPE et CuONPs/PANI-CPE dans une solution contenant de 5mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  dans 0,1M de KCl.



**Figure IV.10.** (A) Tracé des courants de pic anodiques et cathodiques en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage ; (B) Log des courants de pic en fonction du logarithme des vitesses de balayage.

La réaction contrôlée par diffusion peut également être confirmée par la courbe illustrant la variation de  $\log(i)$  en fonction de  $\log(v)$ .

Les pentes dérivées des équations (IV.1) et (IV.2) ont été utilisées pour calculer la surface réelle de l'électrode à pâte de carbone brut et de l'électrode progressivement modifiée en utilisant l'équation de Randles Sevcik [43,44] (Eq.III.2) du Chapitre III.



**Figure IV.11.** (A) Diagramme de Laviron pour CuONPs/PANI-CPE et (B) Courants de pic en fonction des vitesses de balayage.

Les surfaces réelles calculées sont rassemblées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Paramètres électrochimiques des courbes VC après chaque modification.

Electrode	CPE	PANI-CPE	CuONPs/PANI-CPE
A ( $\text{cm}^2$ )	0.13	0.38	0.40
$\Delta E_p$ (mV)	0.27	0.15	0.14
$I_{pc}/I_{pa}$	1.06	1.18	1.04

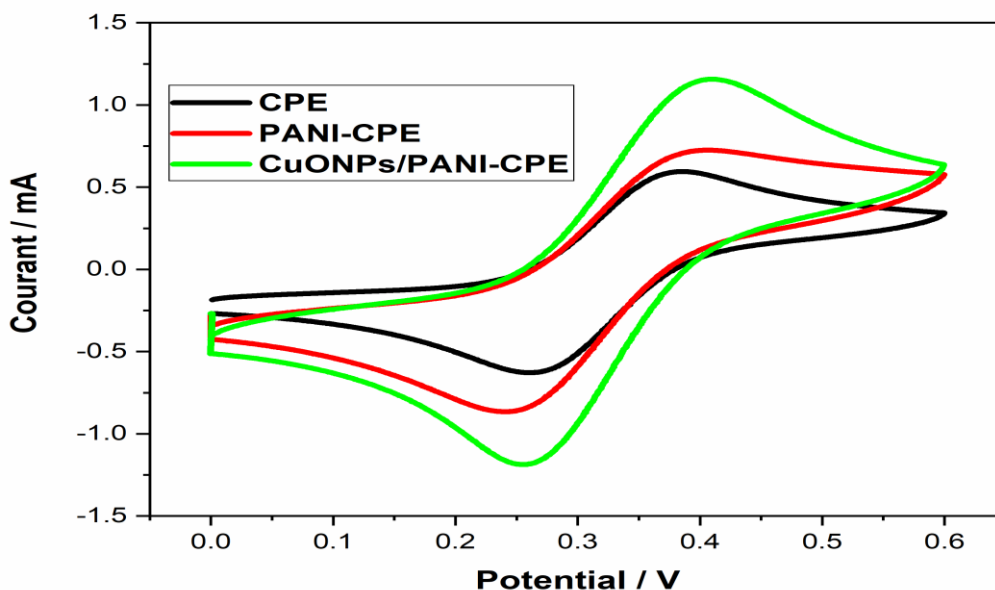
Le tableau ci-dessus montre que la surface électroactive augmente à mesure que l'électrode est modifiée, ce qui traduit une amélioration des caractéristiques de l'électrode.

En outre, Figure IV.9 montre que la distance entre les potentiels de pic anodique et cathodique augmente avec la vitesse de balayage, ce qui peut améliorer le transfert d'électrons. Figure IV.11A montre les courbes de Laviron qui sont utiles pour calculer les paramètres cinétiques tels que le coefficient de transfert d'électrons ( $\alpha$ ) et la constante de vitesse apparente de transfert de charge ( $k_s$ ) [17]. Le tracé du potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage est représenté par deux lignes droites dont la regression linéaire donne les équations suivantes :

$$E_{pa} / V = 0,1223 \log(v/mVs^{-1}) + 0,5596 \quad (R^2 = 0,9901) \quad (IV.3)$$

$$E_{pc} / V = -0,05594 \log(v/mVs^{-1}) + 0,18093 \quad (R^2 = 0,9689) \quad (IV.4)$$

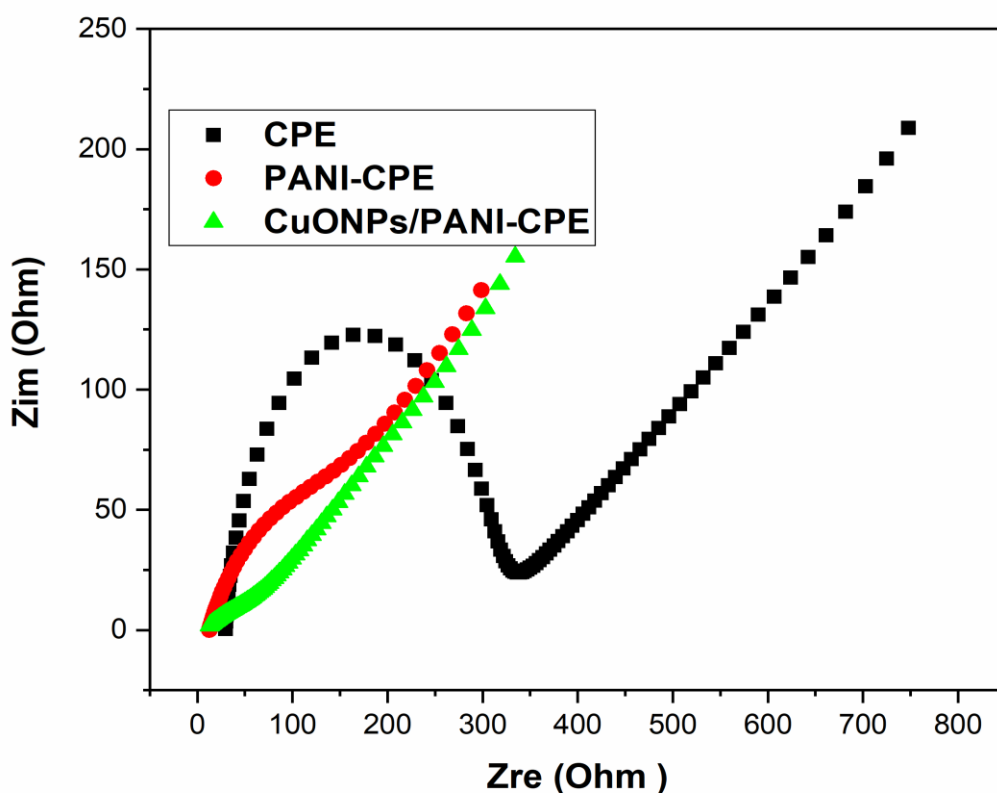
A partir de ces équations, ainsi que de celles données par Laviron [45-46], (l'équations (III.3) et (III.4) chapitre III),  $\alpha$  et  $k_s$  ont été calculés comme étant respectivement égales à 0,516 et  $0,244 \text{ s}^{-1}$ .



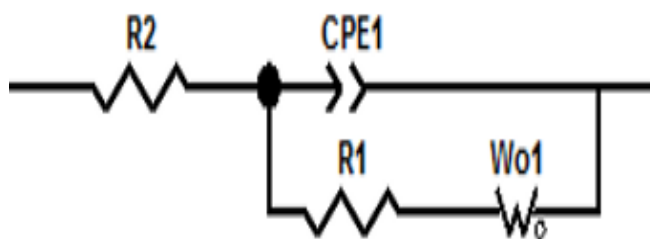
**Figure IV.12.** Réponses VC du CPE, PANI-CPE, CuONPs/PANI-CPE dans une solution 5mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  contenant 0,1 M KCl à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

La constante de vitesse apparente de transfert de charge relativement élevée pourrait améliorer l'électrode en pâte de carbone modifiée en accélérant le transfert hétérogène d'électrons entre les espèces ciblées et la surface de l'électrode.

Les voltammogrammes cycliques représenté par la figure IV.12 montrent une différence évidente entre le CPE nu et l'électrode modifiée progressivement, en termes de hauteur de pic, de séparation des potentiels des pics anodiques et cathodiques  $\Delta E_p$  et le rapport entre les densités de courant des pics ( $I_{pa}/I_{pc}$ ). Ces dernières valeurs sont regroupées dans le tableau IV.1. Ces différences, en plus de prouver la modification réelle de l'électrode, démontrent la tendance claire à un système réversible lorsque le CPE est chargé de PANI et de CuONPs.



**Figure IV.13.** Diagramme de Nyquist du CPE, PANI-CPE et CuONPs/PANI-CPE.



**Figure IV.14.** Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance de l'électrode CuONPs/PANI-CPE .

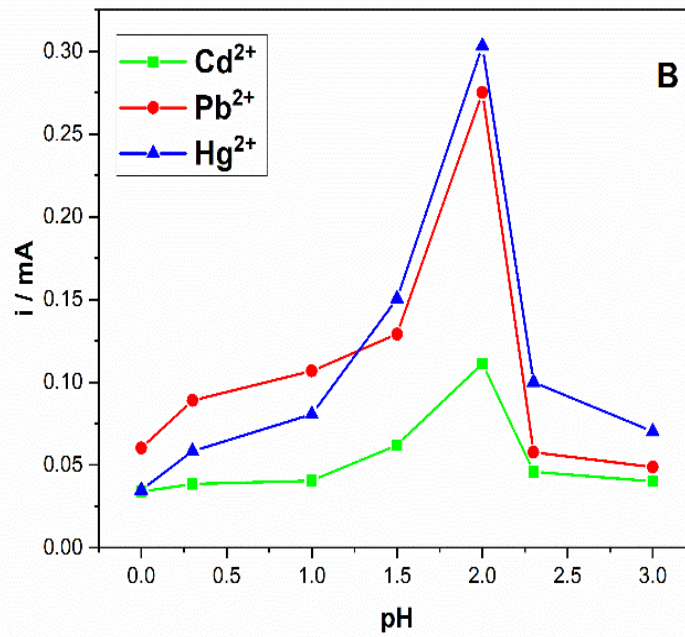
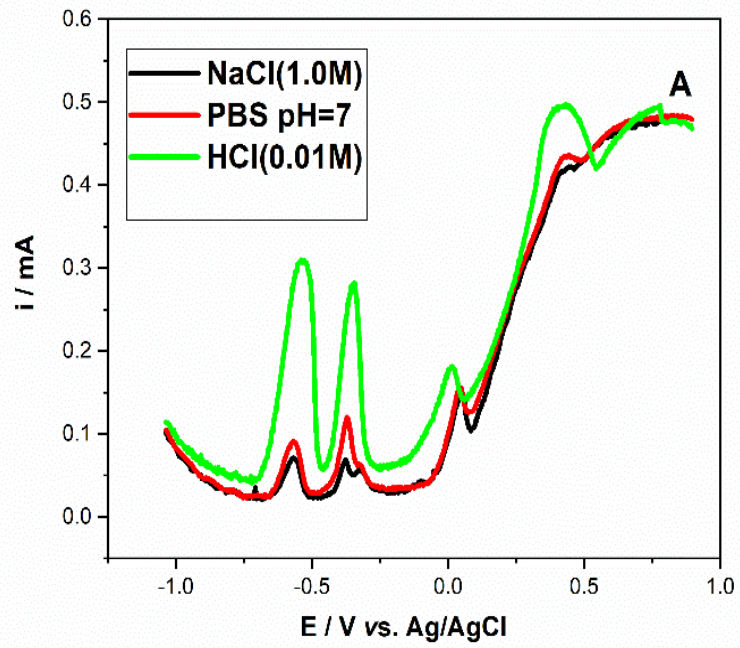
Pour mieux comprendre les informations obtenues à partir des courbes VC, des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique SIE ont été réalisés. La capacité de transfert d'électrons à la surface de l'électrode en pâte de carbone est examinée par EIS avant et après sa modification.

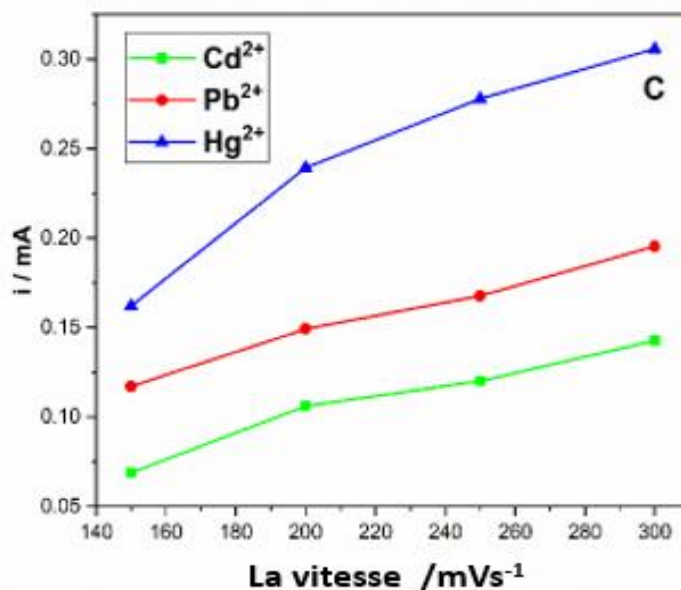
Les diagrammes de Nyquist, Figure IV.13, montrent un demi-cercle dans la région des basses fréquences pour chaque électrode. Le petit demi-cercle du CPE est équivalent à une résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) égale à  $270 \Omega$  (courbe noire). L'ajout de PANI au CPE a réduit le diamètre du demi-cercle et a diminué la  $R_{tc}$  à  $143 \Omega$  (courbe rouge). Le dépôt de CuONPs à la surface du PANI-CPE a réduit le diamètre du demi-cercle ( $R_{tc}$ ) correspondant à  $110,6 \Omega$ , ce qui peut être justifié par le changement des caractéristiques de surface d'électrode, qui a eu un effet positif sur le processus de transfert d'électrons.

Ces résultats montrent que le transfert de charge de CuONPs/PANI-CPE est plus rapide que celui de l'électrode CPE. Par conséquent, les diagrammes VC et EIS confirment la préparation réussie et les excellentes performances des CuONPs/PANI-CPE.

#### IV.5. Optimisation des paramètres expérimentaux

Avant l'étude électrochimique pour la détermination des trois ions métalliques, les paramètres de mesure ont été examinés. Généralement, la solution électrolytique est le facteur le plus important qui influence fortement la réponse de l'électrode électrochimique. Par conséquent, la réponse de l'électrode au  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  dans différentes solutions électrolytiques a été réalisée à l'aide de SWV, comprenant du chlorure de sodium (NaCl) 1 M, du tampon phosphate (PBS ; pH = 7,0) et de l'acide chlorhydrique (HCl ; 0,01 M) à la température ambiante.



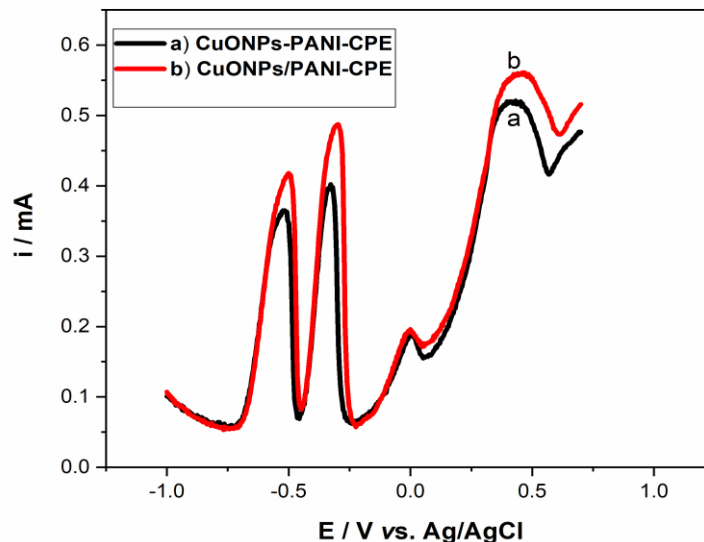


**Figure IV.15.** Courbes SWV de  $100 \mu\text{gL}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , et  $\text{Hg}^{2+}$  ions sur CuONPs/PANI-CPE ; A : dans différentes solutions électrolytiques. B : Courants de pointe anodiques dans HCl en fonction du pH. C : Courants de pic anodiques dans une solution de HCl (0,01M) obtenus en utilisant différentes vitesses de balayage.

La figure IV.15A montre que l'acide chlorhydrique a fourni le courant de pointe le plus élevé. Sur la base de cette observation, le HCl a été choisi pour la détermination des ions métalliques.

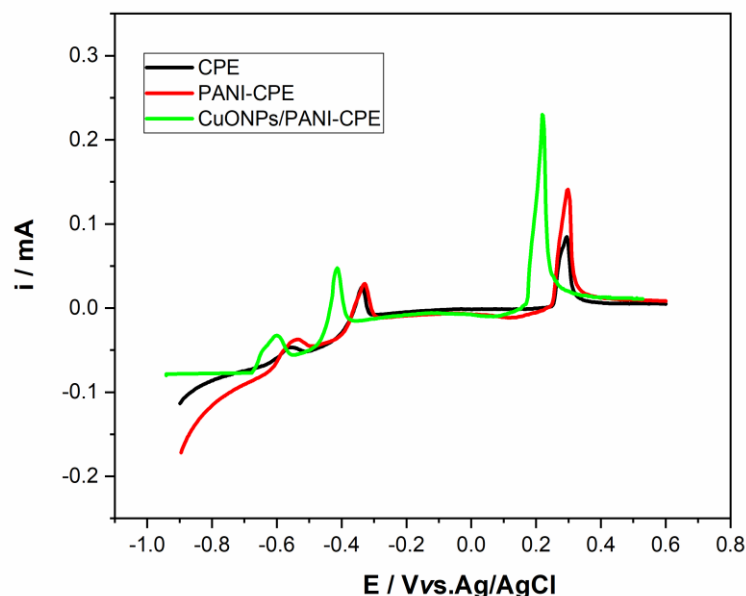
Le pH de la solution d'électrolyte joue un rôle important dans la détermination électrochimique des ions métalliques. La figure IV.15B illustre la réponse en courant du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  pour différents pH de la solution HCl. On peut observer que les pics de courant augmentent progressivement pour atteindre une valeur optimale pour  $\text{pH}=2$ . Pour les électrolytes dont le pH est supérieur à 2, on observe une diminution spectaculaire du courant de crête. Ainsi, HCl 0,01 M a été choisi comme électrolyte de support dans les expériences suivantes.

L'effet de la vitesse de balayage de  $150$  à  $300 \text{ mVs}^{-1}$  pour la détermination du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans le HCl 0,01 M a été étudié par la méthode SWV, figure IV.15C. On peut noter que le courant augmente avec la vitesse de balayage. Cependant,  $200 \text{ mVs}^{-1}$  a été choisi pour permettre une étude plus précise de la détermination des ions métalliques.



**Figure IV.16.** Courants de pics anodiques sur CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0.01M)  $100 \mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  obtenus par SWV en fonction de (a) CuONPs-PANI-CPE, (b) CuONPs/PANI-CPE.

Les CuONPs ont été incorporés dans le PANI-CPE en utilisant deux méthodes différentes [30]. Dans la première, la poudre de CuONPs a été mélangée à la poudre de PANI et de graphite. L'électrode a été étiquetée comme CuONPs-PANI-CPE. Dans la seconde méthode, une suspension de CuONPs dans du chloroforme ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) a été déposée sur la surface préparée du PANI-CPE. Ensuite, la SWV a été appliquée dans une solution de HCl (0,01 M) contenant  $100 \mu\text{gL}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ . La figure IV.16 révèle que les pics de courant des trois métaux sont plus élevés sur les CuONPs/PANI-CPE. Cette méthode de préparation des électrodes a été choisie pour la détection électrochimique des ions métallique  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ .



**Figure IV.17.** Comparaison du SWV des trois différentes électrodes pour la détection simultanée de  $4,8\mu\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , et  $\text{Hg}^{2+}$  dans une solution de HCl (0,01M).

SWV a été réalisée sur des électrodes CPE, PANI-CPE et CuONPs/PANI-CPE pour la détection simultanée de  $4,8\mu\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans une solution de HCl (0,01 M). On peut voir sur la Figure IV.17 que le pic de courant augmente du CPE, PANI-CPE au CuONPs/PANI-CPE.

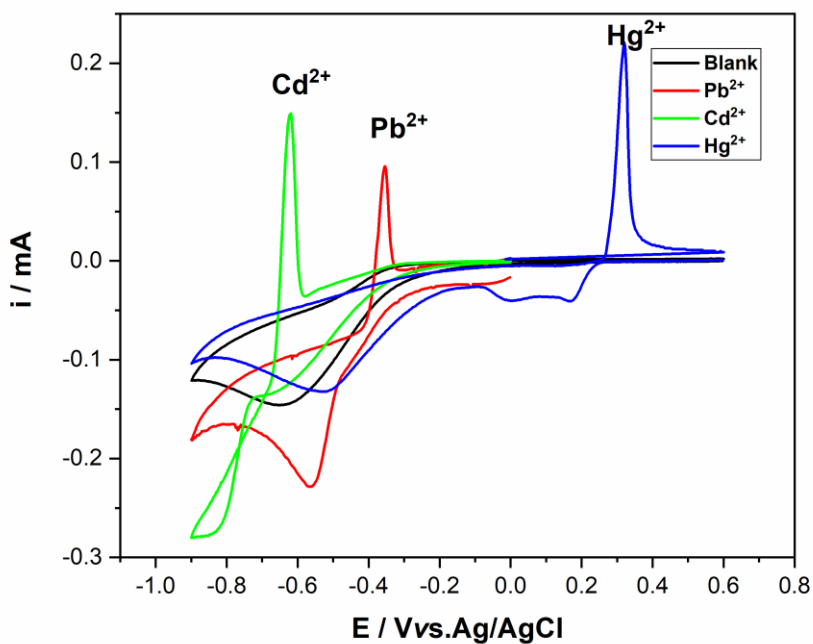
#### IV.6. Détection individuelle de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$

Dans les conditions expérimentales optimales, la détection du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  sur l'électrode modifiée CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) a été analysée en réalisant des courbes SWV et CV.

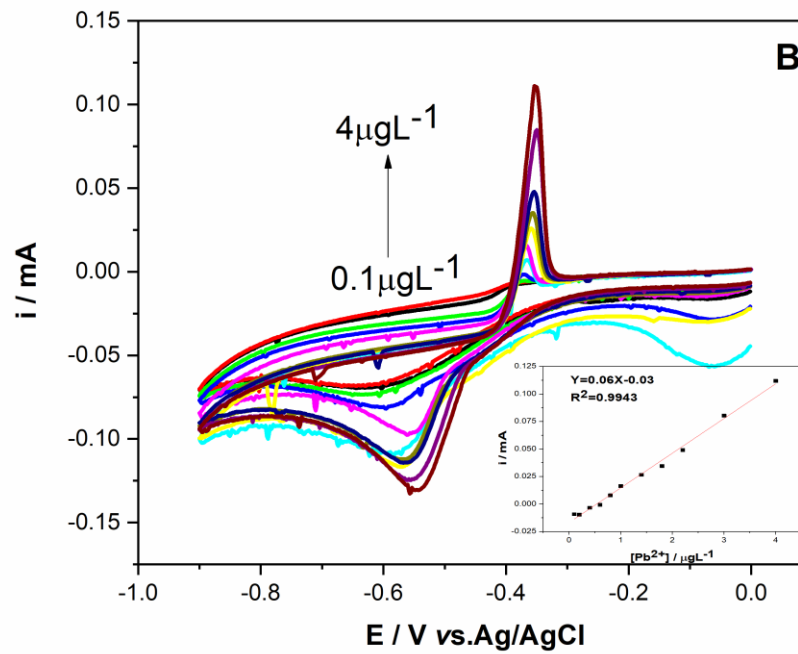
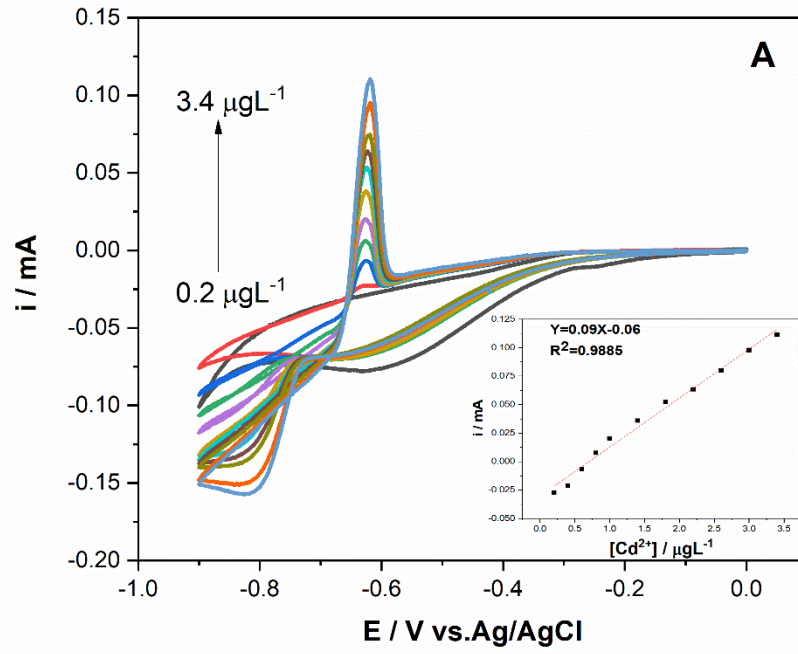
##### IV.6.1. Détection individuelle de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ Par VC

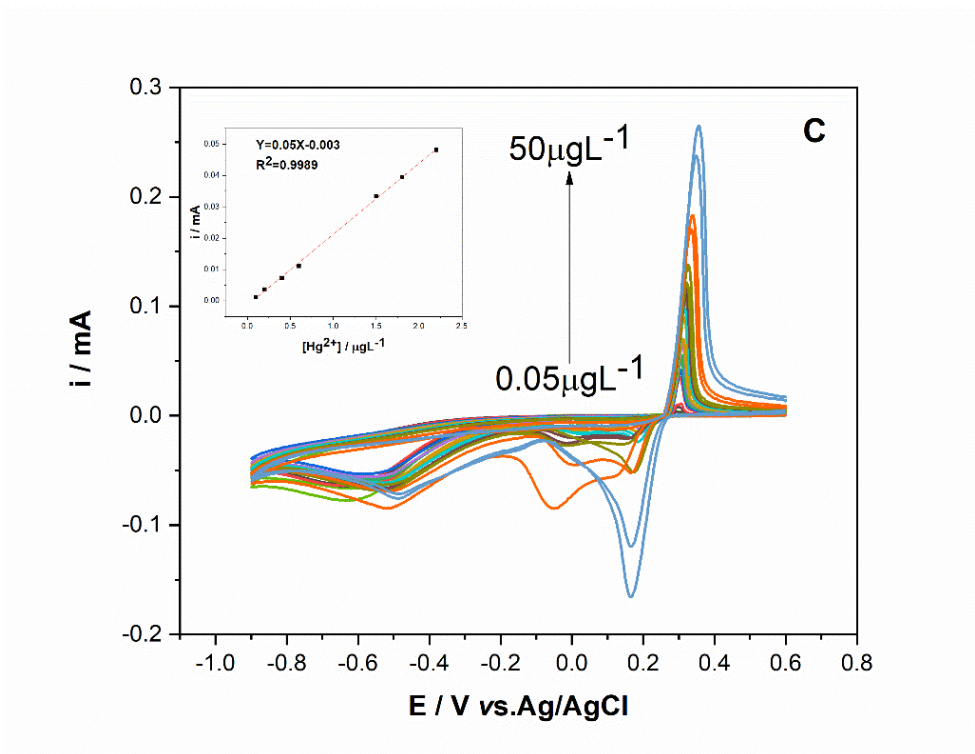
La détection individuelle du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  par VC à une vitesse de balayage de  $50\text{ mVs}^{-1}$  contenant  $2,6\mu\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  est illustrée dans la figure IV.19. Alors que la voltampérométrie cyclique de CuONPs/ PANI-CPE dans HCl ne contient aucun pic, la présence de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  est reflétée par des pics bien définis et séparés,  $-0,7\text{V}$ ,  $-0,39\text{V}$ , et  $0,4\text{V}$ , respectivement Comme l'illustre la figure IV.18, le courant de pic augmente avec la concentration

des ions métalliques, ce qui donne une relation linéaire entre l'amplitude du courant de pic et la concentration. La limite de détection ( $S/N=3$ ) pour  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  a été calculée comme étant respectivement de  $0,20 \mu gL^{-1}$ ,  $0,13 \mu gL^{-1}$  et  $0,05 \mu gL^{-1}$ .



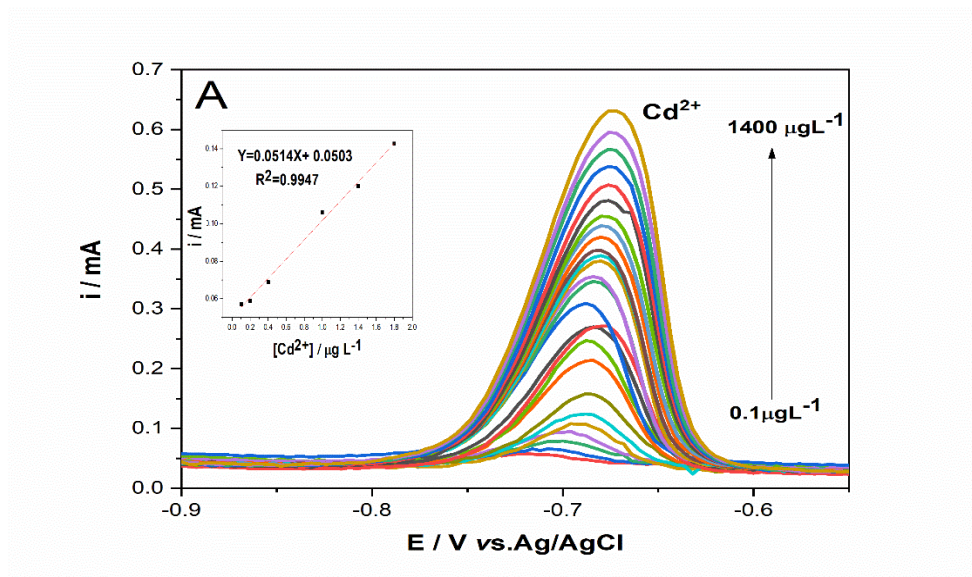
**Figure IV.18.** Courbes VC des CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0.01M) en absence (noir) et en présence de  $2,6 \mu gL^{-1}$  de  $Cd^{2+}$  (vert),  $Pb^{2+}$  (rouge), et  $Hg^{2+}$  (bleu) à une vitesse de balayage de  $50 mVs^{-1}$ .

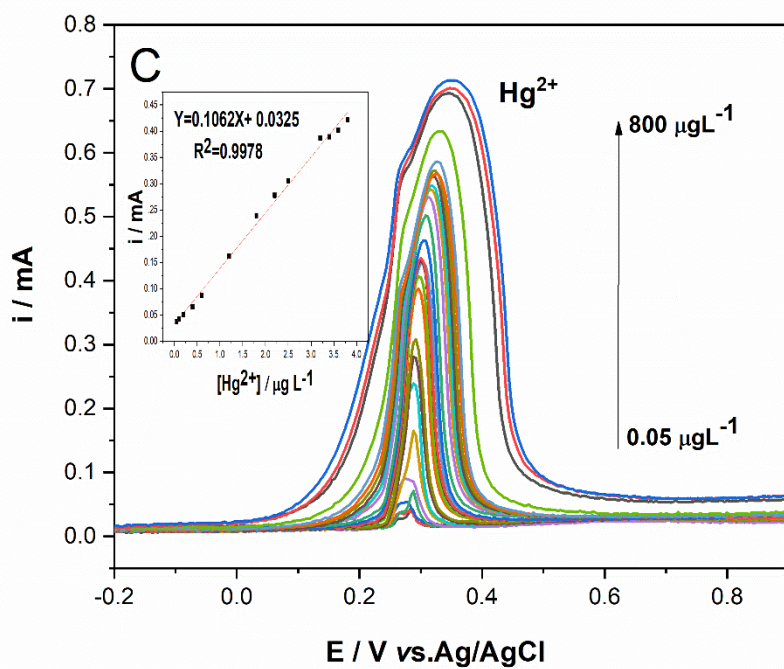
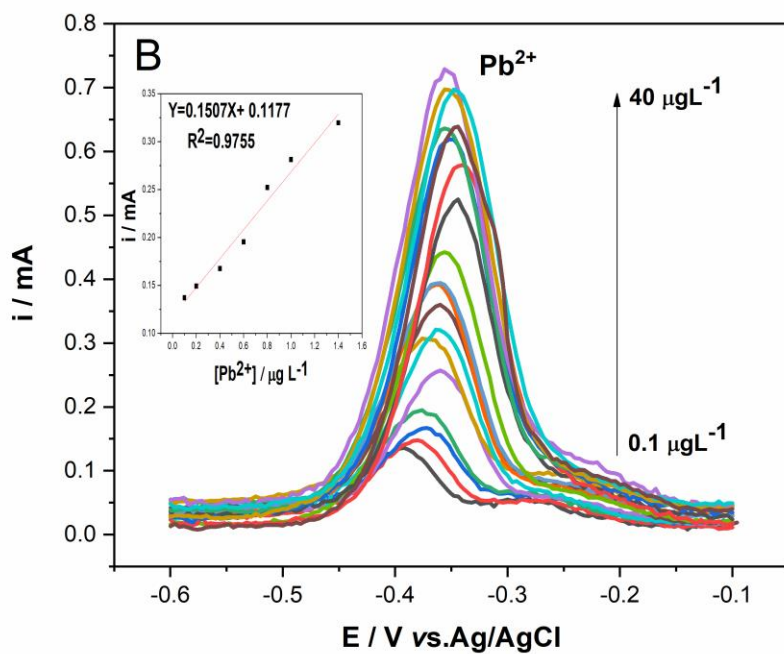




**Figure IV.19.** Courbes VC des CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M ) contenant des concentrations différentes de chacun des cations A :  $\text{Cd}^{2+}$ , B :  $\text{Pb}^{2+}$ , C :  $\text{Hg}^{2+}$ . Inserts : les courbes d'étalonnage correspondantes.

#### IV.6.2. Détection individuelle de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ Par SWV





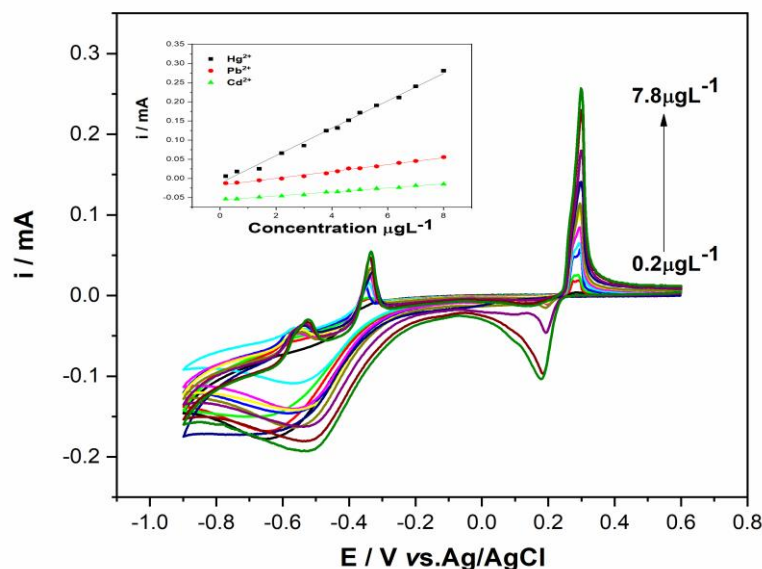
**Figure IV.20.** Voltampérométrie à onde carrée de CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) contenant différentes concentrations de A :  $Cd^{2+}$ , B :  $Pb^{2+}$ , C :  $Hg^{2+}$ . Encarts : les courbes d'étalonnage correspondantes.

De même que le CV, le SWV a montré une augmentation progressive du courant de pic lié à la réaction d'oxydation du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  en fonction de leurs quantités croissantes. Les courbes de SWV et les diagrammes d'étalonnage correspondants ont montré des plages linéaires différentes en fonction de l'ion métallique. Pour le  $\text{Cd}^{2+}$ , la plage linéaire se situe dans l'intervalle de  $[0,1-1,8] \mu\text{gL}^{-1}$  et l'équation linéaire était  $I_p \text{ (mA)} = 0,0514 C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,0503$  ( $R^2 = 0,9947$ ). Pour  $\text{Pb}^{2+}$ , la gamme linéaire était presque la même que  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,1-1,4 \mu\text{gL}^{-1}$ ) avec une régression linéaire  $I_p \text{ (mA)} = 0,1507C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,1177$  ( $R^2 = 0,9755$ ). Cependant,  $\text{Hg}^{2+}$  a présenté la gamme linéaire la plus étendue  $[0,05-3,4] \mu\text{gL}^{-1}$  et une régression linéaire  $I_p \text{ (mA)} = 0,1062 C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,0325$  ( $R^2 = 0,9978$ ), Figure IV.20. La limite de détection déterminée était la suivante ( $S/N = 3$ ) :  $0,11 \mu\text{gL}^{-1}$ ,  $0,16 \mu\text{gL}^{-1}$  et  $0,07\mu\text{gL}^{-1}$  pour  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , respectivement.

Ces résultats montrent que l'électrode à pâte de carbone modifiée CuONPs/PANI est capable de détecter individuellement le  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , avec d'excellentes performances électrochimiques. Il semble donc approprié d'examiner les performances des CuONPs/PANI-CPE dans les solutions multi-métaux.

### IV.7. Détection simultanée de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$

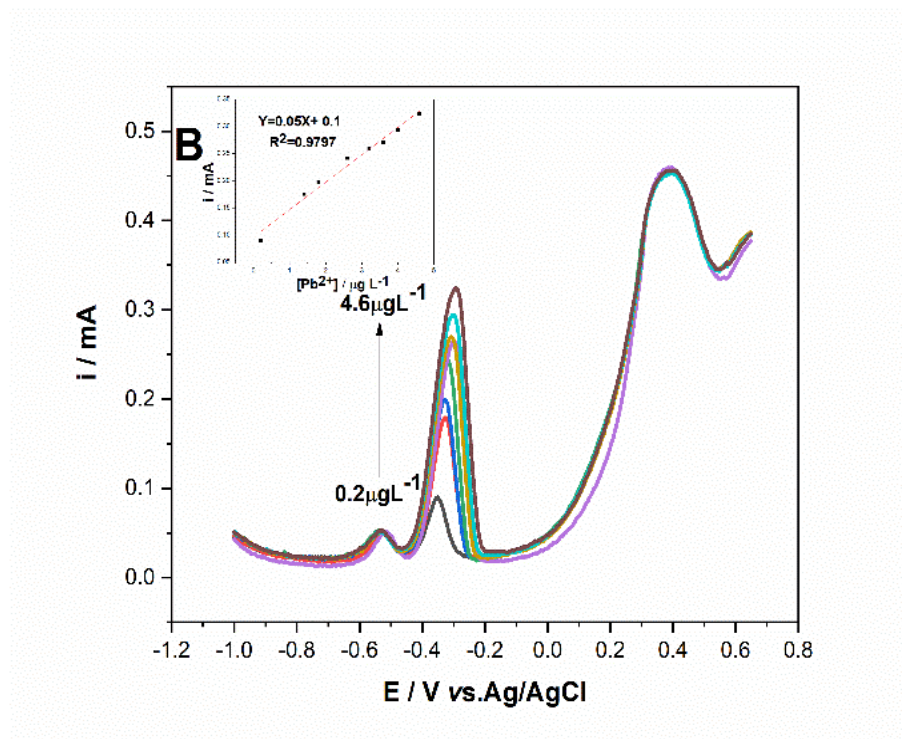
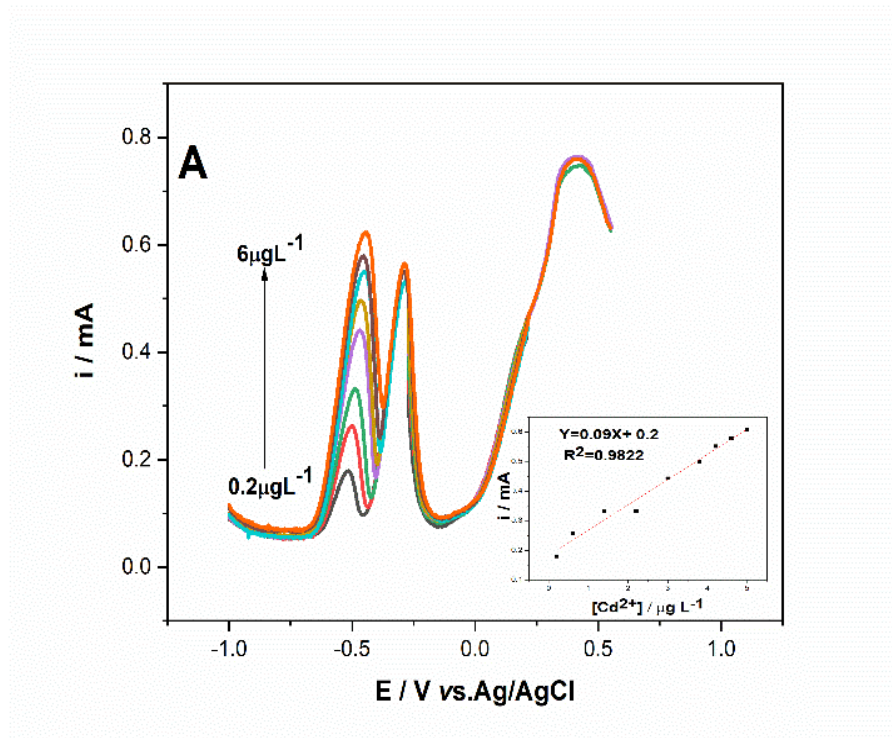
#### IV.7.1. Détection simultanée de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ Par CV

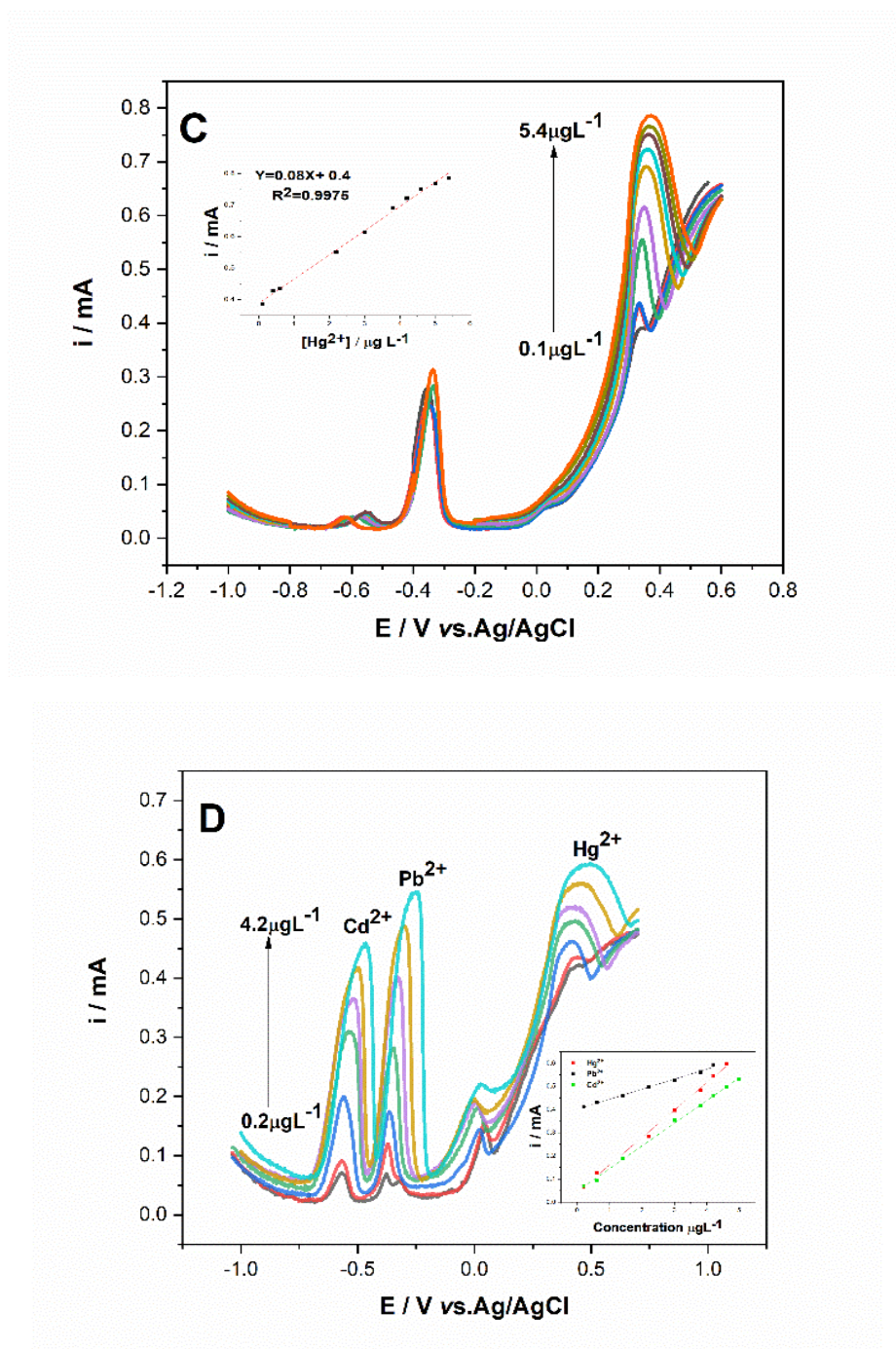


**Figure IV.21.** Voltampérogrammes cycliques pour l'analyse simultanée de CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) contenant  $[0,2-7,8] \mu\text{L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Insets : les courbes d'étalonnage correspondantes.

Afin d'étudier la détermination simultanée des trois métaux dans la même solution d'acide chlorhydrique CuONPs/PANI-CPE, la voltampérométrie cyclique a été appliquée dans la plage  $[-0,1 ; 0,7 \text{ V}]$  à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  (voir la Figure IV.21). Comme prévu, des caractéristiques similaires ont été observées dans la configuration multimétallique, à savoir une nette augmentation du courant de pic avec l'augmentation de la concentration des ions métalliques, les équations linéaires correspondantes étaient  $I_p(\text{mA}) = 0,005C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,06$ ,  $I_p(\text{mA}) = 0,009C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,02$ , et  $I_p(\text{mA}) = 0,04C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,01$  pour  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , et  $\text{Hg}^{2+}$ , respectivement, avec les valeurs correspondantes des coefficients de corrélation sont respectivement de 0,9936, 0,9907 et 0,9936. La limite de détection a été calculée comme étant de  $0,65 \mu\text{gL}^{-1}$ ,  $0,40 \mu\text{gL}^{-1}$  et  $0,66 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivement.

IV.7.2. Détection simultanée de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  Par SWV





**Figure IV.22.** SWV multi-métaux de CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) contenant A : une concentration constante de  $\text{Cd}^{2+}$  et une concentration variable de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , B : une concentration constante de  $\text{Pb}^{2+}$  et une concentration variable de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , C : une concentration constante de  $\text{Hg}^{2+}$  et une concentration variable de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . D : SWV pour la détection simultanée de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , et  $\text{Hg}^{2+}$  sur CuONPs/PANI-CPE dans une solution de HCl (0,01M). Encarts : les courbes d'étalonnage.

La détermination simultanée de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  sur CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M) a été réalisée en utilisant la méthode SWV dans une solution contenant une concentration donnée de deux métaux ( $2,6 \mu\text{gL}^{-1}$ ) et une concentration progressivement augmentée du troisième métal.  $\text{Cd}^{2+}$  en présence de  $2,6 \mu\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ . Dans les gammes de  $[0,2-5] \mu\text{gL}^{-1}$ , figure IV.22A. La régression linéaire pour le  $\text{Cd}^{2+}$  était  $I_p(\text{mA}) = 0,09C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,2$  ( $R^2 = 0,998$ ) avec la limite de détection;  $\text{LOD} = 0,49 \mu\text{gL}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ). La régression linéaire pour le  $\text{Pb}^{2+}$  a été trouvée comme suit : Figure IV.22B,  $I_p(\text{mA}) = 0,05C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,1$  ( $R^2 = 0,9797$ ) avec  $\text{LOD} = 0,53 \mu\text{gL}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ). De même, La régression linéaire pour  $\text{Hg}^{2+}$  dans la plage de  $[0,1 \text{ à } 5,4] \mu\text{gL}^{-1}$ , Figure IV.22C. était  $I_p(\text{mA}) = 0,08C(\mu\text{gL}^{-1}) + 0,4$  ( $R^2 = 0,9975$ ) avec  $\text{LOD} = 0,17 \mu\text{gL}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ).

La figure IV.22D illustre la détection simultanée d'un mélange de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans la plage de  $[0,2-4,2] \mu\text{gL}^{-1}$  dans les conditions optimales sur CuONPs/PANI-CPE dans HCl (0,01M). Les réponses du signal SWV montrent une augmentation des valeurs de courant de crête en fonction de l'augmentation de la concentration des trois ions métalliques cibles. Sachant que l'augmentation de la concentration des ions métalliques provoque un léger déplacement du potentiel des pics vers des valeurs positives, on a observé que les trois pics individuels restent séparés et faciles à distinguer. Il est intéressant de noter que la sensibilité et le domaine de linéarité pour  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  restent pratiquement inchangées et qu'aucun déplacement n'a été observé au niveau de la position des pics par rapport à leur détermination individuelle, ce qui indique qu'il n'existe pas d'interférence mutuelle entre les trois ions métalliques [47].

En outre, la nouvelle méthode de préparation d'électrode présentée a montré une faible limite de quantification ( $\text{LOQ} = 10 * \frac{\text{SD}}{p}$ ), Tableau IV.3, avec un domaine de linéarité avantageuse et une faible limite de détection. La comparaison des paramètres analytiques de plusieurs capteurs électrochimiques pour les trois ions métalliques signalés dans des études publiées précédemment souligne les excellentes performances du capteur CuONPs/PANI-CPE fabriqué, Tableau IV.4.

**Tableau IV.3.** La limite de quantification.

Méthode	Limite de quantification (LOQ) ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )		
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
<b>Détection individuelle</b>			
SWV	0,376	0,831	0,234
CV	0,683	0,464	0,184
<b>Détection simultanée</b>			
SWV	0,571	0,708	0,813
CV	2,175	1,357	2,220

**Tableau IV.4.** Comparaison des performances du capteur CuONPs/PANI-CPE pour la détection des ions de métaux lourds avec d'autres électrodes de la littérature.

Electrode modifier	Méthode	Limite de détection ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )			Domaine de linéarité ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )			Refs
		$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	
AGCE	DPASV	1,91	0,062	-	5,62-562	0,21-1036	-	7
Eu <sup>3+</sup> -doped NiO/CPE	SWASV	0,4	0,1	-	0,8-165	0,8-165	-	31
Alk-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /GCE	SWASV	11,016	8,495	26,077	11,24-168,62	20,72-310,8	20,059-300,89	48
Au-SPGE-LT	SWASV	-	2,2	1,3	-	5-300	5-300	49
Modified-NPBiE	SWASV	1,3	1,5	-	5-40	5-40	-	50
GC/GQDs-NF	SWASV	11,30	8,49	-	20-200	20-200	-	51
BC-Au CILE	SWV	10,12	75,84	98,09	281,03 -843,08 56,20 – 674,47	518 -1554 103,6 – 1243,2	100,30 – 1203	52
Bi/LIGF	SWASV	0,4	0,4	-	1,0-140,0	1,0-140,0	-	53
CDs/AuNPs/SP CE	DPV	2,8	4,2	-	10-27	10-27	-	54
<b>Détection individuelle</b>								
CuONPs/PANI-CPE	SWV	0,113	0,1644	0,070	0,1-1,8	0,1-1,4	0,05-3,4	Ce travail
	CV	0,205	0,139	0,055	0,2-3,4	0,1-4	0,05-2,4	
<b>Détection simultanée</b>								
CuONPs/PANI-CPE	SWV	0,17	0,21	0,24	0,2-4,2	0,2-4,2	0,2-4,2	Ce travail
	CV	0,65	0,40	0,66	0,2-7,8	0,2-7,8	0,2-7,8	

**AGCE:** carbone vitreux activé;

**Eu<sup>3+</sup>-doped NiO/CPE:** Europium<sup>3+</sup> dopé au Nickel oxide/pâte de carbone;

**Alk-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/GCE:** Alkaline- Titanium Carbide/ electrode au carbone vitreux;

**Au-SPGE-LT:** Low temperature gold-cured screen-printed electrode;

**Modified- NPBiE:** modified nanoporous bismuth electrode;

**GC/GQDs-NF:** glassy carbon electrode/graphene quantum dots-Nafion;

**BC-Au and CILE:** biomass carbon composite materials and ionic liquid carbon paste electrode;

**Bi/LIGF:** laser-induced graphene fiber ;

**CDs/AuNPs/SPCE:** fluorescent carbon dots/gold nanoparticles/ screen-printed carbon electrode

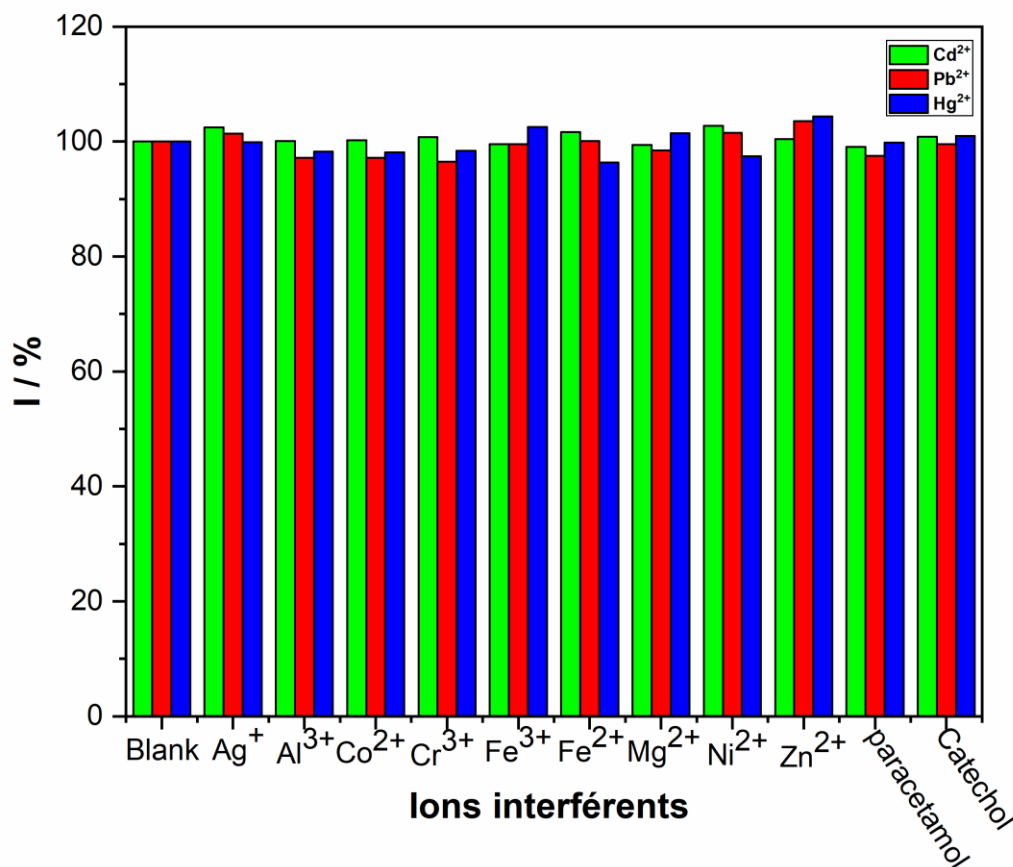
**CuONPs/PANI-CPE:** copper oxide nanoparticles/polyaniline- carbon paste electrode.

### IV.8. Validation de la méthode

#### IV.8.1. Analyse des interférences

Le capteur CuONPs/PANI-CPE a été testé pour la détection des ions métalliques ciblés en présence de certaines substances interférentes courantes. La méthode SWV a été utilisée pour les mesures dans une solution de 50  $\mu\text{gL}^{-1}$  d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans HCl (0,01M) et en présence de composés interférents ajoutés successivement ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , et  $\text{Zn}^{2+}$ ).

Bien que la concentration des autres analytes soit 10 fois plus élevée que celle des ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , cela n'a pas modifié de manière significative leurs signaux de réponse Figure IV.23. En outre, l'ajout de molécules organiques telles que le paracétamol et le catéchol n'affecte pas les résultats analytiques. Ces résultats indiquent que les CuONPs/PANI-CPE ont d'excellentes performances anti-interférences pour la détection des ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ .



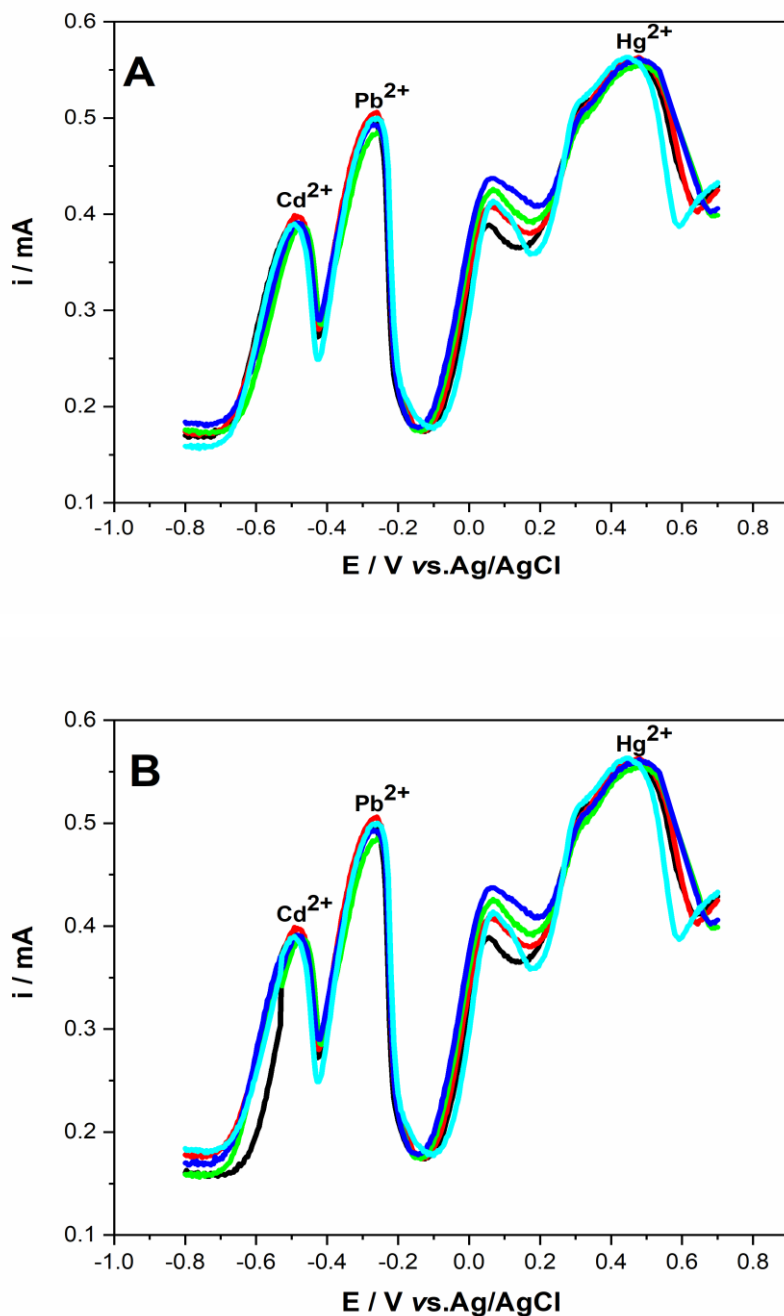
**Figure IV.23.** Réponses des CuONPs/PANI-CPE à la détection du Cd<sup>2+</sup>, du Pb<sup>2+</sup> et du Hg<sup>2+</sup> en présence de différentes substances interférentes.

#### IV.8.2. Répétabilité, reproductibilité et stabilité

La répétabilité a été évaluée en effectuant une SWV sur CuONPs/PANI-CPE cinq fois de suite dans une solution contenant du Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> (2,6 µgL<sup>-1</sup>) dans HCl (0,01 M), Figure IV.24A. Les valeurs RSD sont de 1,11 %, 1,56 % et 1,16 % pour le Cd<sup>2+</sup>, le Pb<sup>2+</sup> et le Hg<sup>2+</sup>, respectivement, ce qui confirme l'excellente précision des mesures.

La reproductibilité a été explorée en considérant cinq capteurs préparés à l'aide de la même pâte de carbone et testés pour la détermination de 2,6 µgL<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup>. L'électrode modifiée a montré de bons résultats reproductibles avec un RSD de 1,01%, 1,63% et 0,63% pour Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup>, respectivement. La stabilité des CuONPs/PANI-CPE a été étudiée dans une expérience séparée en utilisant une concentration constante de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup>. La figure IV.24B

montre la réponse du capteur sur un mois, le capteur a conservé 99 % de la réponse initiale, ce qui confirme l'excellente stabilité du capteur élaboré.



**Figure IV.24.** SWV enregistré en  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  ( $2,6 \mu\text{gL}^{-1}$ ) dans HCl (0,01 M) sur CuONPs/PANI-CPE pour A : expériences de répétabilité et B : stabilité du capteur pendant un mois.

### IV.8.3. Analyse d'échantillons réels

L'application pratique du capteur CuONPs/PANI-CPE a été évaluée par l'analyse simultanée du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans des échantillons réels, en l'occurrence de l'eau de mer, de l'eau du robinet, de l'eau minérale et de l'eau de rivière. Ces échantillons ont été dilués avec une solution de HCL de 0,05M pour obtenir des solutions de 0,01M. Ensuite, les échantillons d'eau ont été dopés avec des quantités connues de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , et  $\text{Hg}^{2+}$ , et les solutions obtenues ont été soumises à la SWV dans des conditions optimales et les résultats sont présentés dans le tableau IV.5. La récupération obtenue pour les ions métalliques ciblés varie entre 90 % et 116,66 %, ce qui démontre une performance satisfaisante du capteur élaboré.

Il convient de noter qu'un pic inattendu et bien défini a été observé dans la région  $\text{Hg}^{2+}$  lors de l'analyse de l'eau de mer. L'amplitude du pic a donné une concentration de  $0,4 \mu\text{gL}^{-1}$  la méthode d'addition standard confirme que la concentration initiale de mercure dans la mer Méditerranée. Cette observation nous incite à conduire des investigations plus poussées sur la contamination de l'eau de mer, ce qui sera fait dans un prochain travail. Cependant, ces résultats satisfaisants obtenus avec la nouvelle électrode à pâte de carbone modifiée montrent le grand potentiel d'applicabilité dans la surveillance de l'environnement Figure IV.25.

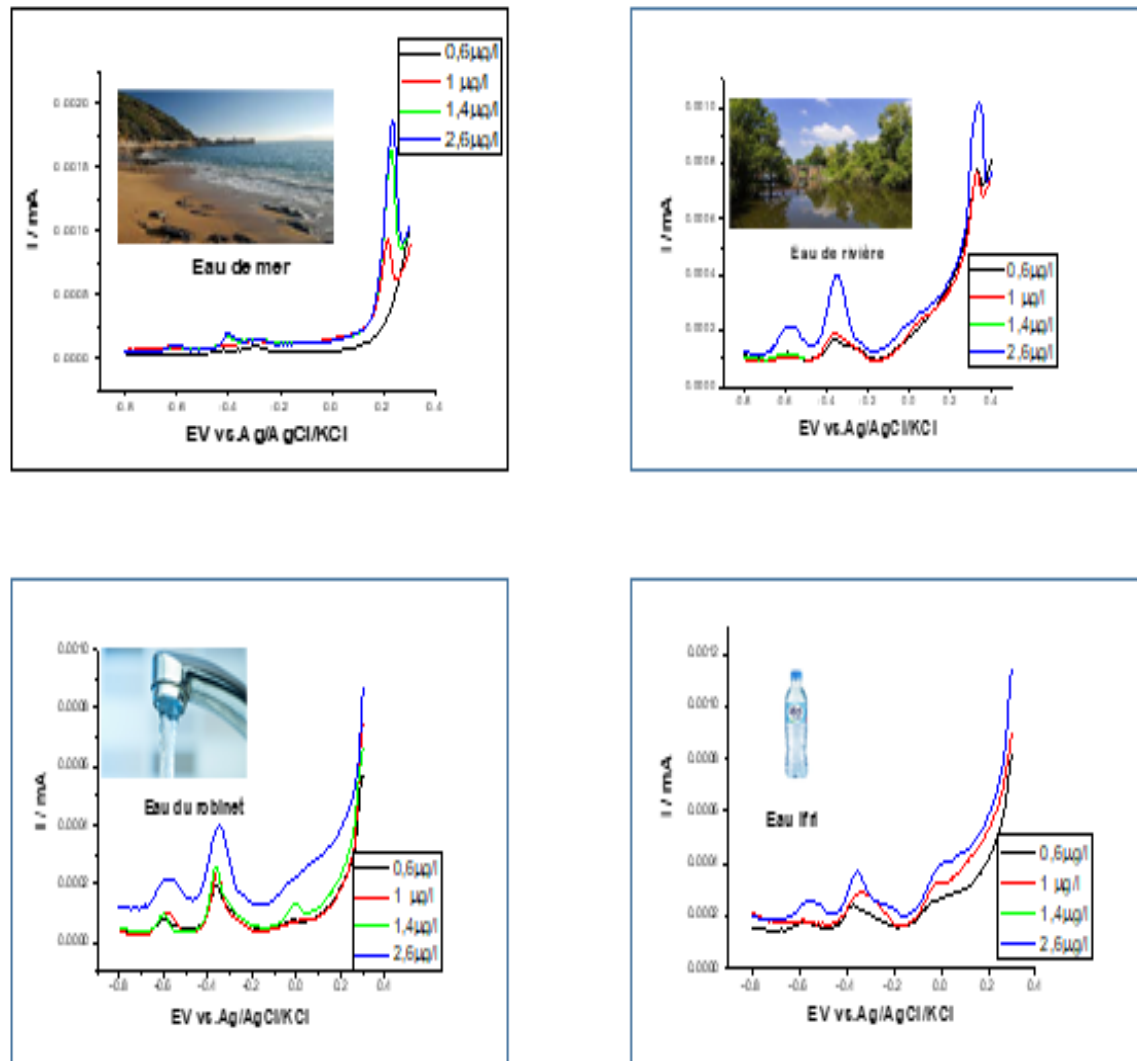
En outre, d'après les travaux précédemment rapportés, il semble possible que le capteur tel qu'il a été préparé puisse être traduit dans un autre format [55,56] En fait, il est facile de recréer le capteur sur une électrode sérigraphiée (The screen printed electrode) (SPE) en effectuant une polymérisation électrochimique de l'aniline dans une solution contenant du CuONPs synthétisés. L'électrode sérigraphiée (SPE) pourrait être associée à une station de travail électrochimique portable pour une détection simultanée sur site de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ .

## Chapitre IV : Résultats et discussions

**Tableau IV.5.** Détection de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> dans des eaux réelles en utilisant l'électrode CuONPs/PANI-CPE par la méthode SWV.

Echantillons	Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Récupération	Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Récupération	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Récupération
	Ajouté (µg L <sup>-1</sup> )	Trouvé (µg L <sup>-1</sup> )	(%) Cd <sup>2+</sup>	Ajouté (µg L <sup>-1</sup> )	Trouvé (µg L <sup>-1</sup> )	(%) Pb <sup>2+</sup>	Ajouté (µg L <sup>-1</sup> )	Trouvé (µg L <sup>-1</sup> )	(%) Hg <sup>2+</sup>
<b>Eau de mer</b>	0,0	0,0	-	0,0	0,0	-	0,0	0,4	-
	0,6	0,7	116,66	0,6	0,6	100	0,6	0,7	116,66
	1,0	1,1	110	1,0	0,8	98	1,0	1,1	110
	1,4	1,5	107,14	1,4	1,3	92,86	1,4	1,6	114,29
	2,6	2,8	107,69	2,6	2,8	107,69	2,6	3,0	115,38
<b>Eau de rivière</b>	0,0	0,0	-	0,0	0,0	-	0,0	0,0	-
	0,6	0,6	100	0,6	0,6	100	0,6	0,7	116,66
	1,0	0,9	90	1,0	1,1	110	1,0	0,9	90
	1,4	1,3	92,85	1,4	1,4	100	1,4	1,6	114,29
	2,6	2,4	92,31	2,6	2,7	103,85	2,6	2,8	107,69
<b>Eau de robinet</b>	0,0	0,0	-	0,0	0,0	-	0,0	0,0	-
	0,6	0,6	100	0,6	0,7	116,66	0,6	0,7	116,66
	1,0	0,9	90	1,0	1,1	110	1,0	0,9	90
	1,4	1,5	107,14	1,4	1,6	114,29	1,4	1,3	92,86
	2,6	2,7	103,85	2,6	2,7	103,85	2,6	2,9	111,54
<b>Eau minérale</b>	0	0,0	-	0,0	0,0	-	0,0	0,0	-
	0,6	0,6	100	0,6	0,7	116,66	0,6	0,6	100
	1,0	0,9	90	1,0	1,0	100	1,0	0,9	90
	1,4	1,3	92,85	1,4	1,5	107,14	1,4	1,3	92,86
	2,6	2,7	103,84	2,6	2,4	92,31	2,6	2,5	96,15

## Analyse en temps réel des substances présentes dans l'eau



**Figure IV.25.** Illustration schématique de la détermination simultanée du  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans des applications réelles.

### IV.9. Conclusion

Dans cette étude, et pour la première fois, une nouvelle électrode en pâte de carbone basée sur la poudre de graphite modifiée par du PANI et des nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées vertes à l'aide d'un extrait de *Ficus elastica* a été développée pour la détection électrochimique de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  en utilisant la voltampérométrie à ondes carrées (SWV) et la voltampérométrie cyclique (CV). D'après les mesures électrochimiques, le CuONPs/PANI-CPE développé était capable de détecter des solutions de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  contenant à la fois un seul métal et les trois ions métalliques simultanément. Le capteur a présenté des performances analytiques intéressantes, notamment des sensibilités élevées avec une plage linéaire relativement large, des limites de détection basses, une bonne stabilité, une bonne reproductibilité et une bonne sélectivité. En outre, le capteur CuONPs/PANI-CPE a été appliqué à différents échantillons réels et des récupérations significatives ont été trouvées, ce qui confirme la précision du capteur développé. Les résultats obtenus avec l'eau de mer ont mis en évidence la présence de  $\text{Hg}^{2+}$  dans la mer Méditerranée, ce qui est très préoccupant et des analyses supplémentaires devraient être effectuées pour clarifier et déterminer les quantités de  $\text{Hg}^{2+}$  dans la mer ainsi que dans la faune et la flore aquatiques.

### Références bibliographiques

- [1] B.Niu , B. Yao a , M.Zhu, H. Guo , S. Ying and Z. Chen, Carbon paste electrode modified with fern leave-like MIL-47(as) for electrochemical simultaneous detection of Pb(II), Cu(II) and Hg(II), *J. Electroanal. Chem.*, 2021, 886,115121.
- [2] J.Pang, S.jin, J.Hou, G.Wang, K.Sun, Y.Zheng , H.Li , Y.Shen, X.Yang and L.Chen , Ultra-trace simultaneous detection of Hg(II), Cd(II), and Cu(II) and mechanism based on Co/CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Z-type heterojunctions, *Sensor. Actuator. B Chem.*, 2023, 374 ,132725.
- [3] K.-Y. Hwa, T. S. K. Sharma and A. Ganguly, Design strategy of rGO–HNT–AgNPs based hybrid nanocomposite with enhanced performance for electrochemical detection of 4-nitrophenol, *J.Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7 , 1981–1994.
- [4] B.Sapotta, M. Schwotzer and M.Franzreb, Practical Insights into the Impedance Response of Interdigitated Electrodes: Extraction of Relative Static Permittivity and Electrolytic Conductivity,*ELECTROANALYSIS.*, 2022, 34 , 1-13.
- [5] E.Cevik, S.M. M. Asiri, T.F.Qahtan and A.Bozkurta, Fabrication of high mechanical stability electrodes and bio-electrolytes for high-performance supercapacitor application, *J. Alloys Compd.*, . materials-based immunosensor towards early-stage cancer detection, *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 471 , 214723.
- [7] D.Mao, P. Duan and Y.Piao, Acid phosphate-activated glassy carbon electrode for simultaneous detection of cadmium and lead, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, 925 , 116898. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116898>.
- [8] K.P. A.Kumar , K.Ghosh , O.Alduhaish and M.Pumera, Dip-coating of MXene and transition metal dichalcogenides on 3D-printed nanocarbon electrodes for the hydrogen evolution reaction, *Electrochem. Commun.*, 2021, 122 , 106890.
- [9] S. Palisoc, E.M. Espique, A.M. Ribay, S. Sy, K.A. Tan, N. De Jesus, M. Noel and M. Natividad, Silver/bismuth/Nafion modified pencil graphite electrode for trace heavy metal determination, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, 13, 10355–10367.
- [10] J. Kariuki, E. Ervin and C. Olafson, Development of a novel, low-cost, disposable wooden pencil graphite electrode for use in the determination of antioxidants and other biological compounds, *Sensors.*,2015, 15 (8) , 18887–18900.

- [11] M.Nacef, M.L.Chelaghmia, A.M.Affoune and M.Pontié, Electrochemical Investigation of Glucose on a Highly Sensitive Nickel-Copper Modified Pencil Graphite Electrode, *J.ELECTROANALYSIS.*,2019, 31, 113-120.
- [12] C.W. Foster, D.A.C. Brownson, A.P.R.D. Souza, E. Bernalte, J. Iniesta, M. Bertotti and C.E. Banks, Pencil it in: pencil drawn electrochemical sensing platforms, *Analyst.*, 2016,141 (13), 4055–4064.
- [13] N. Jadon, R. Jain and A. Pandey, Electrochemical analysis of amlodipine in some pharmaceutical formulations and biological fluid using disposable pencil graphite electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2017,788 , 7–13.
- [14] C. Kavitha, K. Bramhaiah and Neena S. John, Low-cost electrochemical detection of L-tyrosine using an rGO–Cu modified pencil graphite electrode and its surface orientation on a Ag electrode using an *ex situ* spectroelectrochemical method, *RSC Adv.*,2020, 10, 22871-22880.
- [15] C.Boukharouba, M. Nacef, M. L.Chelaghmia, R. Kihal, W.Drissi, H.Fisli, A.M.Affoune and M.Pontié , Dendritic Cu(OH)<sub>2</sub> nanostructures decorated pencil graphite electrode as a highly sensitive and selective impedimetric non-enzymatic glucose sensor in real human serum blood samples, *Monatsh Chem.*, 2022, 153, 171-181.
- [16] G. Pierini, M. Pistonesi, M. Di Nezio and M. Centurión, A pencil-lead bismuth film electrode and chemometric tools for simultaneous determination of heavy metals in propolis samples, *J. Microchem.*, 2016, 125, 266–272.
- [17] M.Nacef, M.L.Chelaghmia , O. Khelifi , M.Pontie , M.Djelaibia , R.Guerfa , V. Bertagna and C.Vautrin-Ul , A. Fares , A.M. Affoune, Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electro oxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2021, 46, 37670-37678.
- [18] M. Majidi, A. Saadatirad and E. Alipour, Pencil Lead electrode modified with hemoglobin film as a novel biosensor for nitrite determination, *J. Electroanalysis.*, 2013, 25 (7),1742–1750.
- [19] M. H. Motaghedifard, S. M. Pourmortazavi and S. Mirsadeghi, Selective and sensitive detection of Cr(VI) pollution in waste water via polyaniline/sulfated zirconium dioxide/multi walled carbon nanotubes nanocomposite based electrochemical sensor, *Sensor. Actuator. B Chem.*, 2021, 327, 128882.
- [20] M. Fuseini, M. Mahmoud and Y . Zaghloul, Investigation of Electrophoretic Deposition of PANI Nano fibers as a Manufacturing Technology for corrosion protection, *Prog. Org. Coat.*, 2022, 171 , 107015.

- [21] G. Alva, Y. Lin, L.Liu and G.Fang, Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review, *Energy Build.*, 2017, 144 , 276-294.
- [22] S. Ahmed, A. M. Saifullah, B. L. Swami and S. Ikram, Green synthesis of silver nanoparticles using Azadirachtaindica aqueous leaf extract, *J.Radiation .Res. App.Sci.*, 2016, 9, 1-7.
- [23] M. N. Khan, T. A. Khan, Z. Khan and S. A. AL-Thabaiti, Green synthesis of biogenic silver nanomaterials using *Raphanussativus* extract, effects of stabilizers on the morphology, and their antimicrobial activities, *Bioprocess and Biosystems Engineering.*,2015, 38, 2397-2416.
- [24] M. M. H. Khalil, E. H. Ismail, K. Z. El-Baghdady and D. Mohamed, Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity, *Arabian J. Chem.*, 2014, 7, 1131-1139.
- [25] H. M. M. Ibrahim, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganisms, J. Radiation Res .App.Sci., 2015, 8 ,265-275.
- [26] A. A. Ganash, Electrochemical properties and mechanistic study of the green synthesis of silver nanoparticles using Bardaqush extract solution, Materials Research Express., 2019, 6, 065024.
- [27] A. Aghajanyan, L. Gabrielyan, R. Schubert and A. Trchounian, Silver ion bioreduction in nanoparticles using *Artemisia annua* L. extract: characterization and application as antibacterial agents, *AMB Express.*, 2020, 10, 66.
- [28] F.E. Ettadili , S. Aghris, F. Laghrib, A. Farahi , S. Saqrane, M. Bakasse, S. Lahrich and M.A. El Mhammedi, Recent advances in the nanoparticles synthesis using plant extract: Applications and future recommendations, *J. Molecular Structure.*, 2022, 1248 , 131538.
- [29] H. Veisi, A. Zohrabi , S. A.Kamangar , B.Karmakar , S.G. Saremi , K. Varmira and M.Hamelian, Green synthesis of Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using Chamomile extract as highly active and recyclable catalyst for Suzuki coupling reaction, *J.Organometallic.Chem.*, 2021, 951,122005 .
- [30] A.A.Ganash and R.A.Alghamdi, Fabrication of a novel polyaniline/green-synthesized, silver-nanoparticle-modified carbon paste electrode for electrochemical sensing of lead ions , *J. Chin. Chem. Soc.*, 2021, 68 ,2312-2325.

- [31] M. Malakootian ,H.Abolghasemi and H. Mahmoudi-Moghaddam , A novel electrochemical sensor based on the modified carbon paste using  $\text{Eu}^{3+}$  – doped NiO for simultaneous determination of Pb (II) and Cd (II) in food samples, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, 876,114474.
- [32] N. W. H. Guo, L. Peng, Y. Chen, Y.Liu, C. Li, H. Zhang and W. Yang , A novel ratiometric fluorescence sensor based on lanthanide-functionalized MOF for  $\text{Hg}^{2+}$  detection, *Talanta.*, 2022, 250, 123710.
- [33] T. J. Jayeoye , U. Sirimahachai , P. Wattanasin and T. Rujiralai , Eco-friendly poly(aniline boronic acid)/gum tragacanth stabilized silver nanoparticles nanocomposite for selective sensing of  $\text{Hg}^{2+}$ ,*Microchem.J.*, 2022, 182 ,107949.
- [34] Z. Alhalili , Green synthesis of copper oxide nanoparticles CuO NPs from Eucalyptus Globulus leaf extract: Adsorption and design of experiments, *Arabian J. Chem.*, 2022, 15, 103739.
- [35] M. Ayad, G. El-Hefnawy and S. Zaghlol, Facile synthesis of polyaniline nanoparticles; its adsorption behavior , *Chem. Eng. J.*, 2013, 217,460-465.
- [36] P.Das, A. B. Deoghare and S. R.Maity, Synergistically improved thermal stability and electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) of in-situ synthesized polyaniline/sulphur doped reduced graphene oxide (PANI/S-RGO) nanocomposites, *J. Ceramics International.*, 2022, 48, 11031-11042.
- [37] P. Singh, K. RB Singh, J.Singh, S. N. Das and Ravindra Pratap Singh, Tunable electrochemistry and efficient antibacterial activity of plant-mediated copper oxide nanoparticles synthesized by *Annona squamosa* seed extract for agricultural utility, *RSC Adv.*, 2021, 11, 18050-18060.
- [38] M. Kumar Ghosh, S. Sahu, I. Gupta and T. K. Ghorai, Green synthesis of copper nanoparticles from an extract of *Jatropha curcas* leaves: characterization, optical properties, CT-DNA binding and photocatalytic activity, *RSC Adv.*, 2020, 10, 22027-22035.
- [39] S. Yallappa, J. Manjanna, M.A. Sindhe, N.D. Satyanarayan, S.N. Pramod and K. Nagaraja, Microwave assisted rapid synthesis and biological evaluation of stable copper nanoparticles using *T. arjuna* bark extract, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, 2013, 110 ,108-115.
- [40] D. Raghunandan, B.D. Mahesh, S. Basavaraja, S.D. Balaji, S.Y. Manjunath and A.Venkatraman, Microwave-Assisted Rapid Extracellular Synthesis of Stable Bio-Functionalized

Silver Nanoparticles from Guava (*Psidiumguajava*) Leaf Extract, *J. Nanopart. Res.*, 2011, 13, 2021–2028.

[41] S. Sathiyavimal, E. F Duran-Lara, S. Vasantharaj, M. Saravanan, A. Sabour, M. Alshiekheid, N.T. Lan Chi, K. Brindhadevi and A. Pugazhendhi, Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Abutilon indicum* leaves extract and their evaluation of antibacterial, anticancer in human A549 lung and MDA-MB-231 breast cancer cells, *Food Chem. Toxicol.*, 2022, 168, 113330.

[42] K. Vishveshvar, M.V.A, Krishnan, K. Haribabu and S. Vishnuprasad, Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using *Ixirococcinea* Plant Leaves and its Characterization, *BioNanoSci.*, 2018, 8, 554–558.

[43] H. Muhammad, I.A. Tahiri, M. Muhammad, Z. Masood, M.A. Versiani, O. Khaliq, M. Latif, M. Hnif, A comprehensive heterogeneous electron transfer rate constant evaluation of dissolved oxygen in DMSO at glassy carbon electrode measured by different electrochemical methods, *Journal of Electroanalytical Chemistry* .775(2016) 157-162.

[44] M.L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontié, T. Derabla, Facile Synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> Modified Disposable Pencil Graphite Electrode and its Application for Highly Sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor, *Electroanalysis* . 30 (2018) 1117–1124.

[45] E. Laviron, The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 100 (1979) 263-270.

[46] E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 101 (1979) 19-28.

[47] K. Zinoubi, H. Majdoub, H. Barhoumi, S. Boufi, N. Jaffrezic-Renault, Determination of trace heavy metal ions by anodic stripping voltammetry using nanofibrillated cellulose modified electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* .799 (2017) 70-77.

[48] X. Zhua, B. Liua, H. Houa, Z. Huangb, K.M. Zeinua, L. Huangc, X. Yuana, D. Guoa, J. Hua and J. Yanga, Alkaline intercalation of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>MXene for simultaneous electrochemical detection of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II), *Electrochim. Acta.*, 2017, 248, 46-57.

- [49] E. Bernalte, S. Arévalo, J. Pérez-Taborda, J. Wenk, P. Estrela, A. Avila and M. Di Lorenzo, Rapid and on-site simultaneous electrochemical detection of copper, lead and mercury in the Amazon river. *Sensor. Actuator. B Chem.*, 2020, 307, 127620.
- [50] J.H. Hwang, X. Wang, D. Zhao, M.M. Rex, H.J. Cho and W.H. Lee, A novel nanoporous bismuth electrode sensor for in situ heavy metal detection, *Electrochim. Acta.*, 2019, 298, 440-448.
- [51] J. Pizarro, R. Segura, D. Tapia, F. Navarro, F. Fuenzalida and M. J. Aguirre, Inexpensive and green electrochemical sensor for the determination of Cd (II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry in bivalve mollusks, *Food. Chem.*, 2020, 321, 126682.
- [52] H. Pu, S. Ruan, M. Yin, Q. Sun, Y. Zhang, P. Gao, X. Liang, W. Yin and H. Fa, Performance comparison of simultaneous detection Heavy-Metal ions based on carbon materials electrochemical sensor, *Microchem. J.*, 2022, 181, 107711.
- [53] S. Jeong, S. Kim, J. Han and J. J. Pak, Simple laser-induced graphene fiber electrode fabrication for high-performance heavy-metal sensing, *Microchem. J.*, 2022, 172, 106950.
- [54] M.Y. Pudza, Z.Z. Abidin, S. Abdul-Rashid, F.M. Yasin, A.S.M. Noor and J. Abdullah, Selective and simultaneous detection of cadmium, lead and copper by tapioca-derived carbon dot-modified electrode, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, 27, 13315–13324.
- [55] S. Mukherjee, S. Bhattachayya, K. Gosh, S. Pal, A. Halder, M. Naseri, M. Mohammadniaei, S. Sarkar, A. Gosh, Y. Sun and N. Bhattachayya, Sensory development for heavy metal detection: A review on translation from conventional analysis to field-portable sensor, *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, 109, 674–689.
- [56] Y. Li, Y. Chen, H. Yu, L. Tian and Z. Wang, Portable and smart devices for monitoring heavy metal ions integrated with nanomaterials, *Trends Anal. Chem.*, 2018, 98, 190–200.

***CONCLUSION***

***GENERALE***

### Conclusion générale

Les métaux lourds sont des espèces très dangereuses pour la faune et la flore. Leur impact sur la santé humaine n'est plus à démontrer. Il est devenu, alors, impératif de procéder à la surveillance minutieuse des eaux de surfaces et souterraines afin de prévenir la moindre pollution par les métaux lourds. Souvent, les métaux toxiques se trouvent sous forme de traces avec des teneurs proches du micromolaire, il est alors s'armer de moyens précis et sélectif pour leur détection.

L'objectif principal du travail de recherche entrepris dans cette thèse est d'élaborer un nouveau capteur électrochimique en pâte de carbone à base de poudre de mines de graphite modifiée avec du polyaniline (PANI) et des nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées de manière vertes à l'aide de l'extrait de *Ficus elastica*. L'effet synergique du (PANI) et des nanoparticules métalliques de l'oxyde de cuivre a été étudié dans le but de déterminer les ions métalliques  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  en milieu aqueux. La détection individuelle et simultanée des traces des cations de ces métaux lourds a été effectuée en utilisant la voltampérométrie à ondes carrées (SWV) et la voltampérométrie cyclique (VC).

L'analyse morphologique de la surface de la pâte de carbone CPE et modifiée progressivement avec le PANI, et les nanoparticules d'oxyde de cuivre, CuONPs a été investiguée par microscope électronique à balayage. Les observations montrent :

- ❖ Une surface homogène largement lisse pour la CPE
- ❖ L'incorporation du PANI dans la CPE rend la surface rugueuse
- ❖ Le PANI synthétisé a une structure semblable à celle d'une éponge de mer avec de grands pores et de petites particules en forme de bâtonnets d'environ 41 nm de diamètre, La surface rugueuse contribue de manière importante à l'augmentation du transfert de charge et à l'amélioration de la conductivité du matériau d'électrode.
- ❖ Les CuONPs préparées étaient constitués d'agglomérats semblables à des fleurs d'une taille comprise entre 20 et 107 nm. La légère agglomération des nanoparticules synthétisées peut être attribuée à l'utilisation de composants biologiques au cours du processus de synthèse.

L'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des CuONPs a confirmé que Cu et O sont les seuls composants de ce matériau.

La Diffraction aux rayons X (DRX) du CPE et des CuONPs ont révélé un pic à la position angulaire  $26,66^\circ$ , correspond à la structure cristalline cubique (002) du carbone graphite.

Les nanoparticules de CuO montrent différents pics correspondant à des plans variés. Au lieu de la structure cristalline attendue de l'oxyde de cuivre, le spectre révèle un caractère amorphe qui peut être attribué à la fixation des NPs sur la biomasse végétale.

La stabilité thermique et la dégradation thermique du PANI ont été étudiées à l'aide de l'analyse thermogravimétrique qui a montré quatre étapes principales de détérioration thermique de ce dernier.

Les résultats obtenus par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montrent trois endothermes qui représentent la perte de poids initiale à  $105^\circ\text{C}$  en rapport avec l'humidité, un deuxième endotherme à environ  $305^\circ\text{C}$  résulte de la perte d'oligomères de faible poids moléculaire. La perte de poids causée par une décomposition importante des unités polymères est représentée par l'endotherme final à  $870^\circ\text{C}$ .

L'étude électrochimique du capteur élaboré a montré que ce dernier présente des performances analytiques intéressantes, notamment des sensibilités élevées avec une plage linéaire relativement large, des limites de détection basses. De plus, le capteur a montré des d'excellentes performances en terme de stabilité, reproductibilité et sélectivité. En outre, le capteur CuONPs/PANI-CPE a été appliqué avec succès à différents échantillons réels. Les résultats obtenus avec l'eau de mer ont mis en évidence la présence de  $\text{Hg}^{2+}$  dans la mer Méditerranée, ce qui est très préoccupant et des analyses supplémentaires devraient être effectuées pour clarifier et déterminer les quantités de  $\text{Hg}^{2+}$  dans la mer ainsi que dans la faune et la flore aquatiques.

Les résultats obtenus ont ouvert plusieurs perspectives à cet axe de recherche.

- ✓ Le développement de nouvelles méthodes de dépôt sur les électrodes.
- ✓ Recréer le capteur sur une électrode sérigraphiée (The screenprintedelectrode) (SPE) en effectuant une polymérisation électrochimique de l'aniline dans une solution contenant du CuONPs synthétisés.
- ✓ La possibilité d'appliquer ces nouvelles matrice avec des échantillons organique plus compliqués (pharmaceutique, agroalimentaire,...).